

Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozeßautomation

Technische Universität München

Prozeßanalyse des Maischens mittels statistischer Modellierung

Martin Mitzscherling

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Eberhard Geiger

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Antonio Delgado
2. Priv.-Doz. Dr.-Ing. Thomas Becker
3. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Thomas Scheper,
Universität Hannover (schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 08.09.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 18.10.2004 angenommen.

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozeßautomation im Rahmen eines von der AiF geförderten Forschungsprojekts (12552N, fortgesetzt 13469N). Viele Personen haben mich bei der Anfertigung unterstützt, denen ich auf diesem Wege danken möchte.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Delgado, der mir die Möglichkeit gab, an seinem Lehrstuhl diese Arbeit anzufertigen, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung bedanken.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank

- Dr. Thomas Becker, der es verstand, mich mit fachlich wertvollen Ratschlägen und kontroversen Diskussionen immer wieder zu motivieren.
- meinem Büro- und Projektkollegen Gunther Fischer, der mit seiner Mitwirkung am Forschungsprojekt viele Ergebnisse dieser Arbeit erst ermöglichte.
- den Projektpartnern Dr. Torsten Dickel, Florian Kühbeck und Dr. Martin Krottenthaler vom Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I für die kollegiale und fruchtbare Zusammenarbeit.
- Bertrand Seumo Meuleye und Matthias Reindl, die mir mit ihren Studienarbeiten wichtige Beiträge zu dieser Arbeit lieferten.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	II
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	V
Symbolverzeichnis	VI
Zusammenfassung	VIII
1 Einleitung	1
2 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse	6
2.1 Erarbeitung eines Multisensorsystems	6
2.1.1 Anforderungen an das System.....	6
2.1.2 Realisierung des Meßsystems	7
2.1.3 Abtrennung der Feststoffe durch einen Filterhydrozyklon	10
2.1.4 Entwicklung eines Viskosimeters für niedrige Scherraten	13
2.1.5 Photometrische Messung des Jodwerts mit einem FIA-System	22
2.2 Einzelbetrachtung der Meßgrößen	24
2.2.1 Leitfähigkeit	25
2.2.2 Dichte	30
2.2.3 Schallgeschwindigkeit.....	35
2.2.4 pH-Wert.....	38
2.2.5 Jodwertmessung	39
2.2.6 Viskosität.....	40
2.3 Online-Schätzung wichtiger Inhaltsstoffe mittels multivariater Kalibrierung	45
2.3.1 Multivariate Kalibrationsverfahren	46
2.3.1.1 Datenvorverarbeitung.....	46
2.3.1.2 Multiple lineare Regression (MLR)	46
2.3.1.3 Hauptkomponentenanalyse	48
2.3.1.4 Principal Component Regression (PCR).....	51
2.3.1.5 Partial Least Squares (PLS).....	54
2.3.1.6 nicht-lineare multivariate Kalibrierung.....	56
2.3.2 Aufbau des Kalibrationsmodells	57
2.3.2.1 Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse.....	57
2.3.2.2 Einfache lineare Kalibrierung	61
2.3.2.3 Zweigeteilte Kalibrierung	65
2.3.2.4 Nicht-lineare Kalibrierung	69
2.3.3 Praxisversuch im Großmaßstab.....	71
2.4 Multivariate Statistical Process Control (MSPC).....	75
2.4.1 Dynamic Time Warping.....	76
2.4.2 Überwachung von Batchprozessen mit unfold-PCA	88

2.5	Analyse von Batchdaten mit einem trilinearen Modell.....	98
3	Zusammenfassende Schlußbetrachtung und Ausblick.....	107
4	Material und Methoden	110
4.1	Pilotbrauerei	110
4.2	Brauverfahren.....	110
4.3	Rohstoffe	111
4.4	Referenzmessungen.....	112
4.5	Durchführung der Berechnungen	114
4.6	Mathematische Darstellung.....	114
	Literatur.....	116
	Anhänge.....	127
A	Parity-Plots der linearen Kalibrierverfahren.....	127
B	Parity-Plots der zweigeteilten Kalibrierverfahren.....	130
C	MSPC Charts für kurze und lange Rasten	133
D	Ergebnis der Tucker3-Zerlegung	134

Abkürzungsverzeichnis

°dH	Grad deutscher Härte
ALS	Alternating Least Squares
CIP	Cleaning in Place
CPCR	Correlation Principal Component Regression
DTW	Dynamic Time Warping
EBC	European Brewing Convention
FAN	Freier Aminostickstoff
FIA	Fließinjektionsanalyse
GG%	Gewichts-Gewichtsprozent, Massenanteil
LCL	Lower Control Limit
LOO	Leave one out
MEBAK	Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission
MLR	Multiple lineare Regression
MSPC	Multivariate Statistical Process Control
NIPALS	Nonlinear Iterative Partial Least Squares
NIR	Near Infrared
PARAFAC	Parallel Analysis of Factors
PCA	Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PCR	Principal Component Regression (Hauptkomponentenregression)
PLS	Partial Least Squares, Projection to Latent Structure
PRESS	Predicted Residual Error Sum of Squares
RMSECV	Root-mean-square Error of Cross Validation
RMSPE	Root-mean-square Value of the Prediction Error
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
UCL	Upper Control Limit
XML	Extensible Markup Language

Symbolverzeichnis

A	Arrhenius-Faktor
c	Schallgeschwindigkeit, (m/s)
c_{60}	Schallgeschwindigkeit bei 60 °C, (m/s)
$c_{F,V}$	Volumenanteil der Feststoffe
$c_{\text{korr.}}$	Schallgeschwindigkeit auf 60 °C temperaturkorrigiert, (m/s)
E	elektrische Feldstärke, (V/m)
E_a	Aktivierungsenergie, (kJ/mol)
f_{korr}	dimensionsloser Korrekturfaktor
G	elektrischer Leitwert, ($S = \Omega^{-1}$)
g	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)
H	Höhe, (m)
I	Stromstärke, (A)
j	elektrische Stromdichte, (A/m ²)
k	Konsistenzfaktor, (Pa·s ⁿ)
L	Länge, (m)
n	Fließindex
p	Druck, (Pa)
R	allgemeine Gaskonstante, (8,314 J/(mol·K))
R	Radius, (m)
T	absolute Temperatur, (K)
U	Spannung, (V)

\dot{V}	Volumenstrom, (m ³ /s)
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit, (s ⁻¹)
η	dynamische Viskosität, (Pa·s)
η_{60}	dynamische Viskosität bei 60 °C, (Pa·s)
$\eta_{\text{korr.}}$	dynamische Viskosität auf 60 °C temperaturkorrigiert, (Pa·s)
η_R	relative Viskosität
ϑ	Celsius-Temperatur, (°C)
κ	adiabate Kompressibilität, (m·s ² /kg)
κ	elektrische Leitfähigkeit, (S/m)
κ_{60}	elektrische Leitfähigkeit bei 60 °C, (S/m)
$\kappa_{\text{korr.}}$	elektrische Leitfähigkeit auf 60 °C temperaturkorrigiert, (S/m)
ρ	Dichte, (kg/m ³)
ρ_{60}	Dichte bei 60 °C, (kg/m ³)
$\rho_{\text{korr.}}$	Dichte auf 60 °C temperaturkorrigiert, (kg/m ³)
τ	Schubspannung, (Pa)

Zusammenfassung

Das Maischen als Schlüsselprozeß der Bierherstellung entzieht sich bis heute weitgehend der prozeßbegleitenden Überwachung. Auf der einen Seite existieren nur vereinzelt Ansätze, wichtige Inhaltsstoffe in der Maische online zu messen. Sie beschränken sich darüber hinaus auf das Messen nur einer Stoffkonzentration oder einzelner physikalischer Meßgrößen. Auf der anderen Seite stehen Konzentrationsverläufe beim Maischen nicht im Mittelpunkt der technologischen Forschung. Sie beschäftigte sich in der Vergangenheit meist nur mit dem Einfluß von verschiedensten Maischparametern auf die Qualität des Endprodukts Würze. Die Voraussetzungen für eine Regelung des Maischprozesses sind damit von zwei Seiten her nicht gegeben. Weder existiert eine ausreichende Informationsgewinnung aus dem Prozeß noch ist das Prozeßwissen vorhanden, um die Charakteristik des Reglers festzulegen.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Meßsystem stellt einen wichtigen Beitrag dar, die Informationsgewinnung aus dem Prozeß zu verbessern. Um eine kontinuierlich im Bypass arbeitende Probenahme mit integrierter Vorklärung der Maische herum ist ein Multisensorsystem aufgebaut. Letzteres greift vorwiegend auf unspezifische Sensoren zurück, die physiko-chemische Eigenschaften der Maische zu messen vermögen. Im einzelnen sind dies: Dichte, Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit, pH, Viskosität und photometrischer Jodwert. Einen wichtigen Bestandteil der Meßstrecke stellt dabei ein selbstentwickeltes Kapillarviskosimeter dar, das niedrigviskose Flüssigkeiten bei Scherraten von unter 10/s messen kann. Mit diesem Viskosimeter konnte im Labor gezeigt werden, daß Maischeträgerflüssigkeit nicht-newtonsches Verhalten aufweist.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in einer umfassenden multivariaten Auswertung der online gemessenen Daten und der parallel dazu ermittelten technologischen Referenzwerte. Die im Labor ermittelten Größen Extrakt, FAN und β -Glucan dienen in diesem Zusammenhang zur indirekten Charakterisierung der drei enzymatischen Hauptabbauwege Amylolyse, Proteolyse und Cytolyse.

Mit Hilfe von fortgeschrittenen Kalibrierverfahren wird zunächst ein Regressionsmodell zwischen den Online-Meßgrößen und den Referenzwerten entwickelt. Ausgehend von einer Hauptkomponentenanalyse der Online-Daten mit anschließender multipler linearer Regression läßt sich die Genauigkeit mit einem zweigeteilten Modell sowie einem nichtlinearen Ansatz erheblich verbessern. Das zweigeteilte Modell berücksichtigt, daß vor und nach der Verkleisterung verschiedene Zusammenhänge zwischen den Online-Meßgrößen und den Referenzwerten vorliegen. Der nichtlineare Ansatz bezieht quadratische Elemente in die Kalibrierung mit ein und ist in der Lage, noch vorhandene systematische Residuen zu beseitigen.

Praxisversuche in einer mittelständischen Brauerei konnten die Gültigkeit der Kalibrierung erfolgreich bestätigen. Obwohl das Brauverfahren von den im Vorfeld durchgeführten Brauversuchen deutlich abweicht, kann mit nur kleinen Anpassungen der Kalibrierung eine gute Übereinstimmung von Labormeßwerten und Online-Messungen erzielt werden.

Vor dem Hintergrund, daß sich die Konzentrationsverläufe brautechnologisch noch nicht fundiert bewertet lassen, wird in einem nächsten Schritt untersucht, wie sich Maischchargen nur anhand der Online-Messungen z.B. nach der Malzqualität klassifizieren lassen. Die unter dem Begriff „Multivariate Statistical Process Control“ (MSPC) zusammengefaßten Modelle bauen 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 zu erkennen. Dies geschieht mit Hilfe von Überwachungsdiagrammen, die den Zustand des Prozesses zweidimensional in einer Ebene abbilden. Statistisch abgeleitete Konfidenzbereiche erlauben es zwischen „guten“ und „schlechten“ Chargen zu unterscheiden.

Eine Voraussetzung für die Analyse von Chargendaten mit bi- und trilinearen Modellen stellt die Synchronisierung der Daten dar. Erst danach lassen sich Datensätze mathematisch miteinander vergleichen, die aus Chargen von unterschiedlicher Prozeßdauer herrühren. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit ein Dynamic Time Warping-Algorithmus angepaßt. Er dehnt oder staucht die Zeitachse der Datensätze so, daß die Form der Meßwertverläufe weitgehend erhalten bleibt, charakteristische Punkte der Kurven (z.B. Peaks) zeitlich zur Deckung kommen und alle Datensätze über eine einheitliche Zahl an Meßpunkten verfügen.

Das Potential von MSPC konnte an Hand von unfold-PCA für den Maischprozeß nachgewiesen werden. Insbesondere Maischen mit schlechter Malzqualität fallen schon frühzeitig als Ausreißer auf. Damit liegt schon zu Beginn des Maischens eine Information über die Malzqualität vor, so daß technologische Korrekturmaßnahmen eingeleitet werden könnten. Die trilineare Tucker3-Zerlegung erweist sich als weiteres nützliches Instrument, Chargendaten zu analysieren und zu klassifizieren. Sie behandelt Chargendaten als dreidimensionales Datenfeld (Chargen, Variablen, Zeit) und leitet für jede Dimension eigene Faktoren ab. Die Zerlegung ergibt einen Chargenfaktor, der die Malzqualität beschreibt und zwei Zeitfaktoren, welche diejenigen Phasen beim Maischen herausarbeiten, die auch schon der zweigeteilten Kalibrierung zu Grunde liegen. In dieser Arbeit zwar nur zur offline Analyse der Daten verwendet, bietet auch der Tucker3-Algorithmus die Möglichkeit der Online-Prozeßüberwachung.

1 Einleitung

Das Maischen gilt als ein Schlüsselprozeß bei der Bierbereitung. Es handelt sich hierbei um den vorwiegend enzymatischen Aufschluß von Polymeren. Der Maischprozeß gliedert sich der klassischen Aufteilung folgend in die Teilprozesse Amylolyse, Proteolyse und Cytolyse [vgl. z.B. 1, 2, 3].

Die Amylolyse umfaßt die enzymatische Hydrolyse der Malzstärke zu niedermolekularen Kohlenhydraten durch Enzyme des Malzes. Sie stellt den wichtigsten Teilprozeß dar, da sie die Gesamtmenge der vergärbaren Zucker festlegt und die Ausbeute bestimmt [1, 2, 3].

Unter Proteolyse wird die hydrolytische Spaltung der Proteine verstanden. Auch die Proteolyse erfolgt durch verschiedene malzeigene Enzyme. Es entstehen Peptide und Aminosäuren, die aus technologischer Sicht Bedeutung z.B. für den Stoffwechsel der Hefe, die Schaumhaltbarkeit und die Haltbarkeit des Bieres haben [1, 2, 3, 4].

Der Begriff Cytolyse bezeichnet die Auflösung und Freisetzung der Gerüstsubstanzen (überwiegend β -Glucane) des Malzes durch mehrere Malzenzyme. Ein unzureichender Abbau oder eine nachträgliche erneute Lösung dieser β -Glucane führt zu durchweg negativen Begleiterscheinungen [1, 3, 5].

Gemeinsam ist diesen Vorgängen die Spaltung hochmolekularer Malzinhaltstoffe über mittelmolekulare Oligomere bis hin zu Monomeren [1, 3, 5]. Gegenwärtig erfolgt das Maischen nach einer für jede Biersorte spezifischen, zeitgeführten Steuerung der Temperatur. Einer Steuerung liegt die Grundeigenschaft zugrunde, daß sie auftretende Störungen nicht zu kompensieren vermag. Demgemäß bleiben Schwankungen in der Malzqualität unberücksichtigt. Die Dauer der einzelnen Rasten beruht auf empirischen Daten. Die Temperaturstufen richten sich nach den jeweiligen Enzymoptima im Medium Maische. Der Rohstoff Malz, als Naturprodukt zwangsläufigen Schwankungen in der Zusammensetzung unterworfen, läßt sich derzeit nur mit Laboranalysenverfahren charakterisieren [4]. Als anerkannte Organisation legt die Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission (MEBAK) Verfahrensschritte zur Durchführung von Standardanalysen fest [6, 7]. Die aus diesen stichprobenartigen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse finden jedoch selten Berücksichtigung in der Rezeptur. Sie dienen lediglich in der Wareneingangskontrolle der Lieferantenüberwachung. Wünschenswert wäre es, den Einfluß der veränderlichen Malzqualität direkt während des Maischprozesses zu erfassen, um einen entsprechenden Stelleingriff vornehmen zu können.

Forschungsarbeiten auf den Gebieten der Läutertechnik und der Würzekochung ermöglichten es, den Zeitbedarf dieser beiden Sudhausprozesse erheblich zu vermindern [8, 9]. Damit stellt das Maischen zunehmend den zeitbestimmenden Faktor dar. Schwill-Miedaner et al. [4] wei-

sen jedoch in Untersuchungen nach, daß auch kürzere Rasten bei gleichen Qualitätsansprüchen für die enzymatischen Vorgänge ausreichen. Dies stellt jedoch in der laufenden Produktion besondere Ansprüche an die Zeitsteuerung, da das Risiko einer Fehlcharge sonst deutlich zunimmt. Ein Meßsystem zur Verhinderung solcher Fehlchargen erweist sich damit als unerläßliches Instrument für die Zeitoptimierung der Maischarbeit. Die Erfassung der einzelnen Abbauvorgänge während des Produktionsprozesses ist jedoch bis auf eine manuell durchgeführte Jod-Färbereaktion zur Kontrolle des erfolgten Stärkeabbaus in der Praxis bisher nicht üblich [2, 6].

Der Aufbau eines umfassenden technologischen Wissens zum Maischen bildete den Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten der letzten Jahrzehnte. Die Arbeiten zielten maßgeblich darauf ab, die Vorgänge und Verflechtungen zu anderen Teilschritten besser zu verstehen. Im Vordergrund stand dabei zunächst die Charakterisierung der beteiligten Enzyme sowie die Konzentrationsverhältnisse relevanter Inhaltsstoffe im Medium am *Ende* des Maischens. Eine diesbezügliche Zusammenfassung gibt [1]. Wichtigster Aspekt dieser Arbeiten war es, den Einfluß verschiedener Rohstoffe sowie den Einfluß des Maischverfahrens auf nachfolgende Prozesse und das Endprodukt Bier aufzuklären [1, 2, 3]. Weiterhin zielten die Arbeiten darauf ab, anhand der ermittelten Temperaturoptima der beteiligten Enzyme und der beobachteten Qualität der Würze empirische Zusammenhänge zu erarbeiten sowie Temperaturprofile vorzugeschlagen, deren Realisierung bei gegebener Malzqualität zu der gewünschten Würzezusammensetzung führt. Dabei interessierte oft nicht die genaue Zusammensetzung, sondern man bediente sich praxisrelevanter Sammelgrößen (Extrakt, Endvergärungsgrad, Gesamteiweiß, Freier Aminostickstoff) um die Qualität der Würze zu beurteilen. Das empirische Erstellen von Maischrezepten stellt nach wie vor die gängige Vorgehensweise in der Praxis dar.

Erst in den letzten 20 Jahren rückten die zeitlichen Verläufe wichtiger Inhaltsstoffe und damit die zeitliche Entstehung der Endkonzentrationen in den Mittelpunkt der Forschung. Dickel et al. [10] untersuchen die Auswirkung verschiedener Temperaturprofile beim Maischen auf die Konzentrationsverläufe von Inhaltsstoffen sowie auf die Bierqualität. In seiner Dissertation leitet Dickel [11] darüber hinaus anhand dieser Verläufe einige Regeln für eine situative Anpassung der Rastendauer ab.

Marc et al. [12] präsentieren als erste ein kinetisches Modell für den Stärkeabbau, das die wichtigsten Abbauwege und den Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten berücksichtigt. Koljonen et al. [13] schlagen ein weiteres Modell vor, mit dem sich die Konzentrationsverläufe der wichtigsten vergärbaren Zucker beschreiben lassen, wobei sie die Zahl der zu bestimmenden Parameter deutlich reduzieren können. Kettunen et al. [14] aus der gleichen Arbeitsgruppe simulieren die Entwicklung der β -Glucanaseaktivität und darauf aufbauend die Entstehung von β -Glucan während des Maischens. Hämäläinen et al. [15]

komplettieren die beiden vorangehenden Arbeiten mit einem Modell für die Bildung von Freiem Aminostickstoff (FAN).

Einsiedler [16, 17] entwickelt ein vereinfachtes Modell der FAN-Bildung und bestätigt die Gültigkeit der Modelle von Koljonen et al. [13] sowie von Kettunen et al. [14] für verschiedene Malze [18, 19, 20].

Diese Modelle verfügen mit bis zu zehn Differentialgleichungen pro Stoffgruppe über einen sehr komplexen Aufbau. Demgemäß lassen sie sich erst nach einer Vielzahl von Laborversuchen zur Charakterisierung der Rohstoffeigenschaften und damit zur Bestimmung der Modellparameter verwenden. Eine Online-Anwendung scheitert bisher am Komplexitätsgrad der Modelle.

In den letzten Jahren wurden daher auch direkte und indirekte Prozeßmeßtechniken für einzelne Stoffe bzw. Stoffgrößen vorgeschlagen, die Rückschlüsse auf den Maischfortschritt zulassen.

So messen Wilke und Parthey [21] Konzentrationen wichtiger Zucker mit einem NIR-Verfahren direkt in der Maische. Sie erproben darüber hinaus Biosensoren, die sich jedoch ungeeignet zeigen. Für eine direkte Online-Erfassung der β -Glucane und Proteine bzw. Aminosäuren liegen noch keine Ansätze vor.

Als indirekte Meßgröße zur Beurteilung der Abbau- und Lösungsvorgänge während des Maischens wird in erster Linie die Viskosität diskutiert [22]. Die Verfasser von [23, 24, 25] bestimmen die zeitliche Änderung der Viskosität der Gesamtmaische mit Hilfe eines Torsionsviskosimeters. Herrmann et al. [26] zweifeln der Erfolg dieser Meßmethode an und vermuten, daß diese Messungen hauptsächlich die Viskosität der Trägerflüssigkeit widerspiegeln.

Herrmann [27] verwendet seinerseits ein Kapillarviskosimeter. In Verbindung mit einer Probenaufbereitung ermittelt er die Viskosität der Trägerflüssigkeit. Auf Grund der Dauer der integrierten Probenaufbereitung kann er die Viskosität allerdings nur im Abstand von zehn Minuten und mit einer ebenso langen Verzögerung messen, so daß sich das Gerät nur eingeschränkt zur Prozeßbeobachtung nutzen läßt.

Neben einer Änderung der Viskosität kann auch eine Änderung des Fließverhaltens vermutet werden [28, 29, 30]. Über die rheologischen Eigenschaften der Maische und insbesondere über deren Änderung im Prozeßablauf gibt es nur wenig Angaben [23, 25, 30]. Stichprobenartig wurden Versuche überwiegend mit Pulverschrotmaischen bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen durchgeführt [31, 32].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die bisherigen Arbeiten eine Bestimmung der Konzentrationsverläufe von relevanten Größen offline sehr detailliert ermöglichen. Erste Ansätze existieren für eine Online-Beobachtung des Maischens. Diese Arbeiten nutzen jedoch lediglich die Information aus der Messung einer direkten oder indirekten Größe. Dabei zeigt keine Arbeit einen Weg, wie diese Information konkret genutzt werden könnte, um Fehlentwicklungen bzw. Abweichungen von einem noch zu bestimmenden Sollverlauf zu erkennen.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich deshalb nicht auf das Erfassen einer einzelnen Meßgröße. Vielmehr sollen mehrere Sensoren zu einem integrierten Meßsystem zusammengefaßt werden. Dabei soll der Schwerpunkt bewußt auf unspezifischen Sensoren liegen, die relativ einfach für diese Anwendung anzupassen sind.

Werden mehrere Größen gleichzeitig gemessen, die möglicherweise auch Korrelationen untereinander aufweisen, erweist es sich als ungünstig, sie einzeln und unabhängig voneinander (univariat) zu betrachten. Durch Kollinearitäten entstehen auf diese Art und Weise instabile und nicht aussagekräftige Modelle, vgl. z.B. [33].

Vielmehr ist es erforderlich, sich einer multivariaten Betrachtung aller Größen zu bedienen. Die meisten Methoden, die diese Forderung erfüllen, gehen auf die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) zurück, die Pearson [34] im Jahre 1901 als erster formulierte. Sie blieb jedoch lange Zeit unbeachtet und fand erst im Laufe der Jahre unter verschiedenen Namen Einzug in so unterschiedliche Fachgebiete wie der Psychologie, der Elektrotechnik oder der Geologie. Eine Übersicht über die Entwicklung findet sich in [35].

Seit den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts findet die Hauptkomponentenanalyse verstärkt zur Behandlung chemischer Probleme Verwendung. Sie eignet sich als Instrument zur Analyse multivariater Daten und in Kombination mit einer linearen Regression auch zur Kalibrierung. Einen weiteren Aufschwung erlebt die Chemometrie als Wold und Martens Partial Least Squares Regression (PLSR oder PLS) für chemische Kalibrierungen entwickeln [36, 37] und erste Anwendungen veröffentlichen [38, 39]. Sie übernehmen ein Verfahren von Wold [40] aus dem Bereich der Ökonometrie und entwickeln es weiter.

Mit den Veröffentlichungen von Nomikos und MacGregor [41, 42] beginnt die Verwendung von multivariaten Methoden für die Diagnose und Überwachung von Chargenprozessen. Sie modellieren Abweichungen vom Sollverlauf der Meßgrößen mit Hilfe von PCA bzw. PLS. In [43] geben Nomikos und MacGregor Diagramme an, die Ausreißerchargen einfach erkennen lassen. Die Grenzwerte gelten nun nicht mehr für einzelne Messungen, sondern für kombinierte (latente) Variablen, die aus der multivariaten Betrachtung des Prozesses entstehen. Mit diesen Publikationen führen Nomikos und MacGregor „Multivariate Statistical Process Control“ (MSPC) für Chargenprozesse ein. Andere Autoren greifen die Idee auf und stellen eine

Reihe von Anwendungen in der chemischen Industrie [44, 45], in der Biotechnologie [46, 47, 48, 49] oder auch bei der Lebensmittelherstellung [50] vor.

Grundlage für diese Arbeiten stellt die Betrachtung der Chargendaten als dreidimensionales Datenfeld dar. Während Nomikos und MacGregor die Daten gemäß einem Vorschlag von Wold [51] in eine zweidimensionale Matrix umstellen, untersuchen andere Autoren die Eignung trilinearere Erweiterungen von PCA, die das dreidimensionale Datenfeld direkt zerlegen. Erneut stammen die Methoden ursprünglich aus anderen Fachgebieten, die hier verwendete Tucker-Zerlegung [52] z.B. aus der Psychometrie. Eine erste Anwendung in der Chemie zeigen de Ligny et al. [53] auf. Esbensen et al. [54] geben eine Übersicht über den möglichen Aufbau solcher Datenstrukturen und die Anforderungen, die an die Analysemethoden zu stellen sind. Geladi [55] und Smilde [56] beschreiben die wichtigsten Methoden zur Analyse von Mehrwegedatensätzen.

Mit der Proteingehaltmessung von Getreide mittels NIR [57] betraf schon sehr früh eine Anwendung auch die Brauindustrie. Multivariate Methoden dienen auch heute noch hauptsächlich der Kalibrierung von spektralphotometrischen Meßverfahren [58, 59], zur Clusteruntersuchung von Rohstoffen [60, 61] und zur Regression zwischen Analysen- und Verkostungsdaten [62]. Für die Online-Prozeßüberwachung liegen indessen noch keine Anwendungen vor [63].

Die vorliegende Arbeit soll aufbauend auf dem zu entwickelnden Multisensorsystem zunächst untersuchen, in wie weit sich die drei hydrolytischen Hauptprozesse des Maischens (Amyolyse, Proteolyse und Cytolyse) kontinuierlich erfassen und mit offline vorliegenden Stoff- und Konzentrationsdaten unter Verwendung multivariater Methoden korrelieren lassen. Diese Konzentrationsverläufe könnten als Basis für eine prozeßgeführte Steuerung dienen. Weiterhin soll der Frage nachgegangen werden, ob sich statistische Methoden nutzen lassen, um Abweichungen in der Rohstoffqualität direkt aus den Online-Daten zu erkennen, um so schon während des Prozesses korrigierend eingreifen zu können.

2 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

2.1 Erarbeitung eines Multisensorsystems

Im Unterschied zu Ansätzen aus der Vergangenheit, soll die Informationsgewinnung aus dem Prozeß in dieser Arbeit nicht auf der Basis einzelner Meßgrößen stattfinden, sondern es werden verschiedene unspezifische Sensoren in einem Multisensorsystem zusammengefaßt. Dies gewährleistet eine durchgängige Beobachtbarkeit der Teilprozesse, ohne teure, nicht online-taugliche, spezifische Analysensysteme einsetzen zu müssen.

Abschnitt 2.1.1 spricht kurz die Konstruktionsrandbedingungen an, Kapitel 2.1.2 beschreibt im Anschluß den konkreten Meßaufbau. Die Abschnitte 2.1.3, 2.1.4 und 2.1.5 erläutern ausführlicher drei am Lehrstuhl entwickelte Elemente der Meßstrecke: Ein Filterhydrozyklon [64] sorgt für eine kontinuierliche Abtrennung von Feststoffen aus der Maische, ein Kapillarviskosimeter bestimmt die Viskosität bei niedrigen Scherraten, ein von Fischer [64] adaptiertes System zur Fließinjektionsanalyse (FIA) [65] mißt photometrisch die Stärkeanfärbung mit Jod.

2.1.1 Anforderungen an das System

Das Konzept der Meßstrecke soll industrielle Randbedingungen berücksichtigen und als Prototyp im Hinblick auf eine Praxiseinführung aussagekräftige Ergebnisse liefern. Dies sind im einzelnen:

1. Flexible Prozeßanbindung: Das System soll transportabel sein, so daß eine effiziente Ankopplung an verschiedene Bottiche ermöglicht wird. Die Leitungen sind dabei so zu wählen, daß sie den Anforderungen lebensmittelverarbeitender Betriebe entsprechen.
2. Kontinuierliche Probenahme: Die Sensoren sollen kontinuierlich mit Probenmaterial versorgt werden. Die Messung soll in der Trägerflüssigkeit stattfinden, da sie dem Endprodukt Würze entspricht. Dies verhindert die Messung im Bottich, so daß ein Schritt zur kontinuierlichen fest-flüssig-Trennung im Bypass zu integrieren ist.
3. Kontinuierliche Messung in der Probe: Das Probennahmesystem versorgt die Meßstrecke kontinuierlich mit Trägerflüssigkeit. Die dort integrierten Sensoren sollen sofern möglich ebenfalls kontinuierlich messen.
4. Schonende Produktförderung: Insbesondere im Pilotmaßstab durchfließt die Maische die Pumpe und das Trennsystem mehrfach. Eine mechanische Beeinträchtigung der

Maische, die zur Bildung von unerwünschten β -Glucangelen führen kann, ist zu vermeiden.

5. Geringes Probenvolumen: Die Maischbottichpfanne der Pilotsudanlage besitzt ein Volumen von 50 l. Die Meßstrecke muß so gestaltet sein, daß das ihr Volumen in Verhältnis zum Bottichinhalt klein ist.
6. Elektronische Datenerfassung: Die Sensoren sind an eine Datenerfassung angeschlossen, die die Daten darstellen, auswerten und in regelmäßigen Abständen speichern kann.

2.1.2 Realisierung des Meßsystems

Prozeßanbindung

Das entwickelte Meßsystem besteht im wesentlichen aus einer Pumpe, einem Filterhydrozyklon zur fest/flüssig-Trennung und einer an letzterem angeschlossenen Meßstrecke, die die Sensoren aufnimmt. Das Multisensorsystem konnte in der Pilotsudanlage des Lehrstuhls für Brauerei I aufgebaut werden.

Im Brauereibereich standardmäßig verwendete Milchrührverschraubungen finden für den Anschluß der Strecke an den Maischbottich Verwendung. Für die Leitungen werden lebensmittelechte Druckschläuche oder Edelstahlrohre eingesetzt. Die Saugseite der Pumpe ist unterhalb des Maischbottichs an Stelle der Leitung zum Maischfilter angeschlossen. Alle Teilströme des Meßsystems laufen vor dem Bottich wieder zusammen und fließen durch den Anschluß der Maischepfanne in den Bottich zurück. Aus letzterem praktischen Grund beschränken sich alle Maischversuche auf das Infusionsverfahren.

Probenahme

Die Exzentrerschneckenpumpe erweist sich als geeigneter Pumpentyp, da diese in der Lage ist, Flüssigkeiten mit hoher Feststofffracht schonend und nicht pulsierend zu fördern. Außerdem arbeitet sie nach dem Verdrängerprinzip und kann daher konstante Volumenströme über einen weiten Druckbereich liefern. Die verwendete Exzentrerschneckenpumpe der Fa. Delasco pumpt unabhängig vom Druckverlust einen maximalen Volumenstrom von $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$. Ein integrierter Frequenzumformer kann die Drehzahl und damit den Volumenstrom einstellen.

Die Pumpe fördert die Maische in den Filterhydrozyklon, in dem sich der Hauptstrom in drei Teilströme dividiert. Dies sind der Oberlauf und der Unterlauf, die direkt in den Bottich zurückfließen sowie der Filtratauslauf, der zunächst durch die Meßstrecke fließt bevor auch er in den Bottich zurückgelangt. Eine ausführliche Beschreibung des Filterhydrozyklons findet sich in Kapitel 2.1.3.

Gestaltung der Meßstrecke und verwendete Sensoren

Die Meßstrecke besteht vollständig aus Edelstahlrohr. Da die eingesetzten Sensoren über eine Mindesteinbautiefe verfügen, kann der Durchmesser nicht unter 40 mm gesenkt werden. Um das Volumen zu reduzieren, verjüngen sich die Verbindungsstücke und sind mit DN 25 Milchrohrverschraubungen verbunden. Als Zuleitung vom Hydrozyklon und Ableitung zum Bottich dienen Lebensmittelschläuche ($D = 16$ mm).

Die Meßstrecke ist geneigt ausgeführt (vgl. Abbildung 2-2) und gewährleistet somit eine vollständige Selbstentleerung. Am tiefsten Punkt befindet sich zu diesem Zweck ein Kugelhahn, der auch als Probenahmehahn für Referenzproben dient.

Die Meßstrecke beherbergt folgende Sensoren:

- kombinierter Dichte-/Schallgeschwindigkeitssensor DSRn 427 mit Auswerteeinheit mPDS 2000 der Fa. Anton Paar,
- pH-Sensor InPro pH3200 mit Einbauarmatur InFit[®] 261-25 und pH-Transmitter 2100 der Fa. Mettler Toledo,
- Leitfähigkeitssensor InPro 7106 und Transmitter Cond 7100 ebenfalls von Mettler Toledo,
- Prozeßviskosimeter KV100-25 der Fa. Rheotec,
- selbstentwickeltes Kapillarviskosimeter (siehe Kapitel 2.1.4),
- Fließinjektionsanalyse für einen photometrische Jodprobe (siehe Kapitel 2.1.5).

Darüber hinaus dient ein Pt100-Sensor 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.

Ein magnetisch-induktiver Durchflußmesser der Fa. Krohne hinter dem Filtratauslauf überwacht die fortlaufende Versorgung der Meßstrecke der Sensoren mit Probeflüssigkeit aus dem Filterhydrozyklon.

In Abbildung 2-1 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.

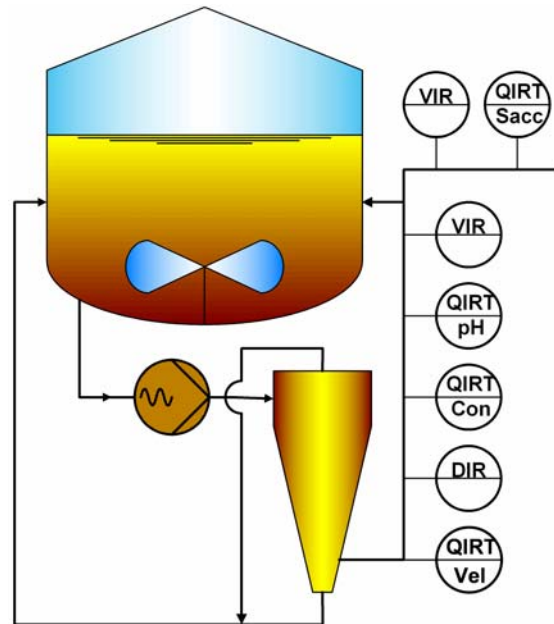


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Meßsystems. QIRT/Vel: Schallgeschwindigkeit, DIR: Dichte, QIRT/Con: Leitfähigkeit, QIRT pH: pH-Wert, VIR: Viskosität, QIRT/Sacc: Jodwert.

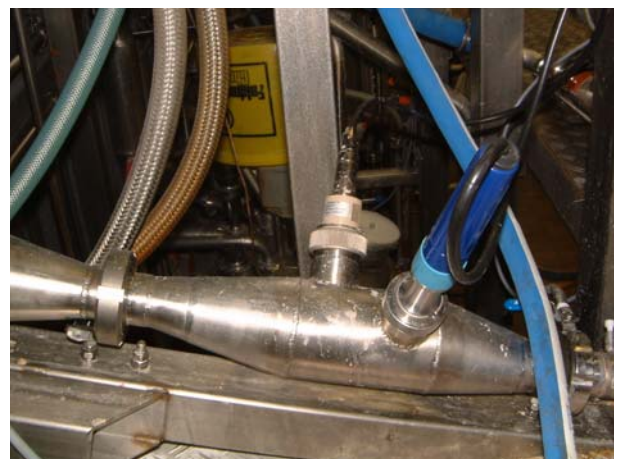


Abbildung 2-2: Prozessviskosimeter (links) sowie Leitfähigkeits- und pH-Sensor (rechts) in der Meßstrecke.

Datenerfassung

Die Meßwerterfassung erledigt eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) S7-300 der Firma Siemens, die über ein MPI-Kabel mit einem PC verbunden ist. Die Sensoren sind über eine Analogeingabebaugruppe an die SPS angeschlossen, in der die 4 - 20 mA-Signale erfaßt werden. Auf der PC-Ebene erfolgen dann die Aufbereitung dieser Meßwerte, ihre Visualisierung und die Speicherung mit Hilfe der Software WinCC, ebenfalls von Siemens. Die in die Meßstrecke integrierten Sensoren lieferten zeitkontinuierliche Meßsignale, die vom mit der SPS verbundenen Computer alle zehn Sekunden in einer Textdatei abgespeichert wurden. Lediglich die FIA verfügte über kein Ausgangssignal, so daß diese Ergebnisse von Hand übertragen werden mußten.

2.1.3 Abtrennung der Feststoffe durch einen Filterhydrozyklon

Hydrozyklone finden in einer Vielzahl von Gebieten bei der Fest-Flüssig-Trennung Anwendung. Eine der Hauptanwendungen stellt die Trennung von mineralischen Schlämmen in der Bergbauindustrie dar [66]. Aber auch im Gebiet der Life Sciences gewinnt der Hydrozyklon an Bedeutung. Thorwest und Bohnet [67] untersuchen das Aufkonzentrieren von Biomasse. Cilliers und Harrison [68] zeigen, daß Minihydrozyklone mit einem Durchmesser von 10 mm Hefezellen aufkonzentrieren können. Aber auch die Brauwissenschaft hat den Hydrozyklon entdeckt. Deublein [69] realisiert mit einer Kaskade von Hydrozyklonen ein System für eine kontinuierliche Läuterung, das die Feststoffabscheidung und das Auswaschen des Trebers kombiniert.

Ähnlich wie bei einer Zentrifuge erfolgt die Trennung der Partikel in einem durch eine Kreisbewegung induzierten Zentrifugalfeld. Im Unterschied zur Zentrifuge besitzt der Hydrozyklon keine beweglichen Teile und führt durch seinen einfachen Aufbau einen niedrigen Investitions- und Wartungsaufwand mit sich. Die hohe Zentrifugalkraft entsteht durch das Strömen der Flüssigkeit selbst (vgl. Abbildung 2-3). Die tangential durch den Einlauf eintretende Flüssigkeit durchläuft den Innenraum zunächst als Primärwirbel. Die durch die Rotationsbewegung beschleunigten Partikel konzentrieren sich an der Außenseite des Wirbels. Bei einem Durchmesser von 10 mm können so beispielsweise Beschleunigungen bis 50000 g auftreten [68]. Der mit Partikeln angereicherte Teil der Flüssigkeit verläßt den Zyklon durch den Unterlauf. Der im Idealfall von Partikeln befreite Flüssigkeitsanteil läuft im Inneren als Sekundärwirbel zurück und strömt durch den Oberlauf aus.

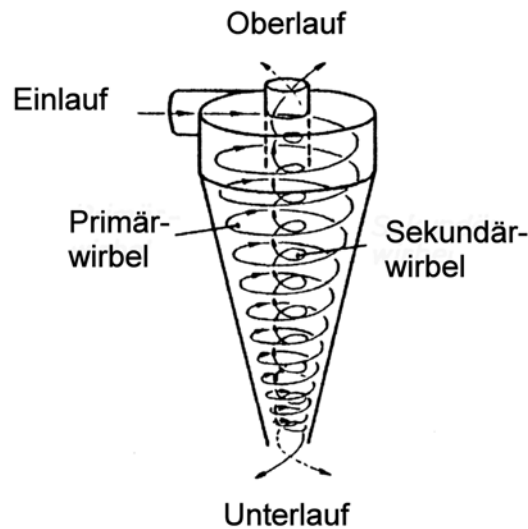


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung eines Hydrozyklons nach Deublein [69]. Die tangential durch den Einlauf eintretende Flüssigkeit durchläuft den Innenraum zunächst als Primärwirbel. Partikel konzentrieren sich an der Außenseite des Wirbels und verlassen den Zyklon durch den Unterlauf. Mit Partikeln abgereicherte Flüssigkeit läuft im Inneren als Sekundärwirbel zurück und verläßt den Zyklon durch den Oberlauf.

Hohe Feststoffkonzentrationen, wie sie in der Maische vorherrschen, bewirken durch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ein verschlechtertes Trennverhalten [69]. Darüber hinaus reicht die Verweilzeit im Zyklon bei dem geringen Dichteunterschied zwischen Treber und Würze nicht aus, um eine sichere Trennung zu gewährleisten.

Ein sogenannter Filterhydrozyklon weist dagegen die gewünschten Eigenschaften auf. Die Gruppe um Barrozo und Damasceno [70] entwickelt ihn ursprünglich für die Fest-Flüssig-Trennung von Mineralschlämmen. Bei einem Filterhydrozyklon ersetzt ein Filtermaterial den unteren Teil der Hydrozyklonwand. Bei geeigneten Betriebsbedingungen verhindern die hohen Umfangsgeschwindigkeiten im Zyklon, daß der Filter sich zulegt. Hinter dem Filter steht dann ein kontinuierlicher Filtratstrom zur Verfügung. Mit der Trennung von Maische findet der Filterhydrozyklon erstmalig auch für die Fest-Flüssig-Trennung von Biomaterie Verwendung. Fischer [64] beschreibt die Eigenschaften des Filterhydrozyklons in diesem Zusammenhang ausführlich.

Die hier verwendete Meßstrecke beinhaltet einen zylindrischen Filterhydrozyklon mit einem Durchmesser von 40 mm. Im unteren Teil ist ein Filterteil eingesetzt. Er besteht aus einem geschlitzten Edelstahlrohr mit aufgelötetem Edstahlgewebe (Maschenweite 60 μm). Die Filterfläche beträgt 32 cm^2 . Abbildung 2-5 zeigt, daß der Filterhydrozyklon einen weitgehend

konstanten Filtratvolumenstrom von über 200 l/h bei einem Zulaufvolumenstrom von ca. 2000 l/h während des gesamten Maischprozesses produziert.

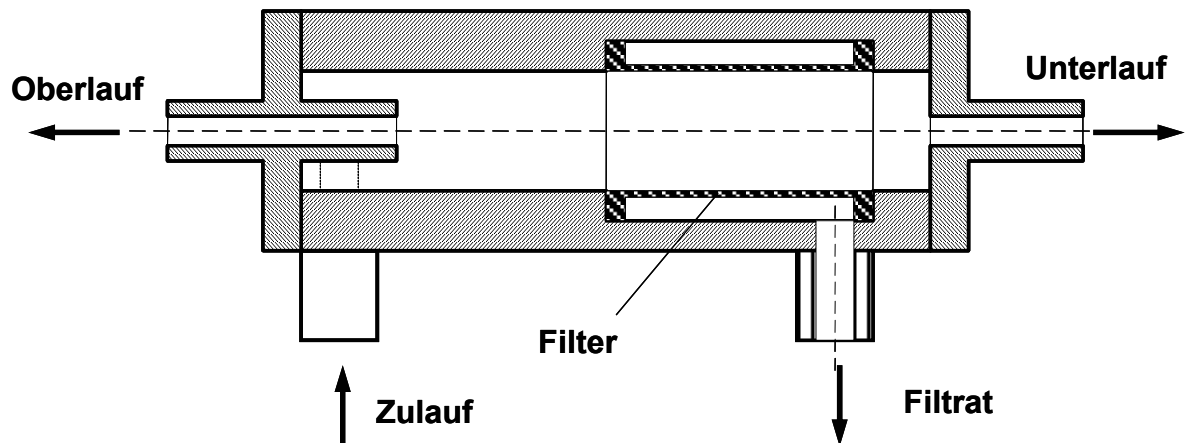


Abbildung 2-4: Filterhydrozyklon. Ein Teil der Außenwand ist durch ein Filtermaterial ersetzt (vgl. Fischer [64])

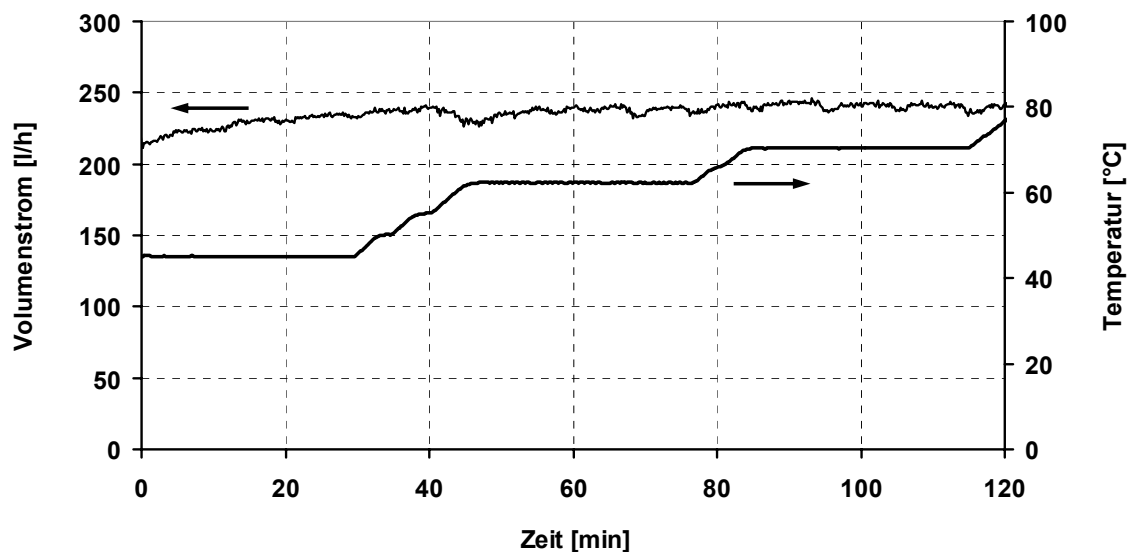


Abbildung 2-5: Volumenstrom¹⁾ in der Meßstrecke während des Maischprozesses. Zur Orientierung ist das Temperaturprofil dargestellt. Die Verkleisterung findet ungefähr ab der 40. Minute statt.

¹⁾ Die Verbindung der zu diskreten Zeitpunkten gemessenen Daten mit ununterbrochenen Linien dient in diesem und in den nachfolgenden Diagrammen lediglich der besseren Anschaulichkeit.

Das verwendete Filtermaterial gibt die Trennschärfe des Filterhydrozyklons vor. Die Strömungsverhältnisse im und um den Hydrozyklon beeinflussen lediglich den hydraulischen Feststofftransport zum Filter. Abbildung 2-6 stellt die Partikelgrößenverteilung zu drei Zeitpunkten während des Maischens dar. Es ist zu beachten, daß die Abbildung den relativen Volumenanteil angibt und keine absoluten Werte. Die durchgezogene Kurve kennzeichnet die Verteilung zu Beginn des Maischens. Die Abtrennung erfolgt weitestgehend vollständig. Partikel mit einem größeren Durchmesser als 60 μm (Maschenweite des Filters) sind nicht zu verzeichnen.

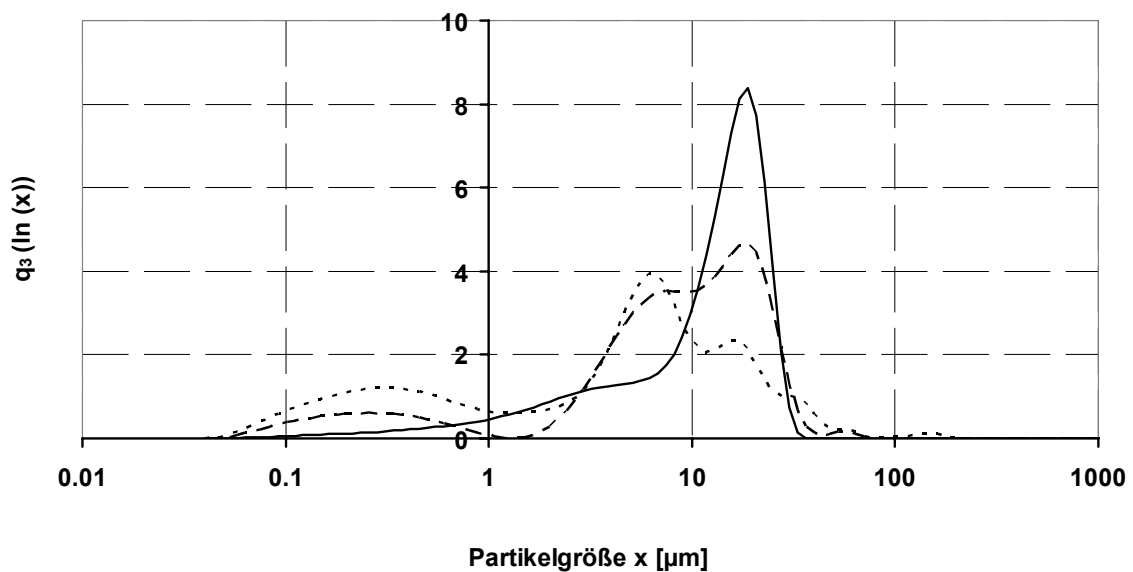


Abbildung 2-6: Partikelgrößenverteilung nach dem Einmischen (—, 0 Minuten), kurz nach der Verkleisterung (---, 54 Minuten) und am Ende des Maischens (....., 115 Minuten) (vgl. Fischer [64])

Deutlich ist der Peak zu Beginn des Maischens bei ca. 20 μm zu erkennen. Dieser Wert stimmt sehr gut mit Literaturwerten [71] für die Größe von Stärkekörnern überein, von denen zwei Typen existieren: große mit 20-40 μm Durchmesser, die 90 % des Gesamtgewichts stellen und kleine mit 2-10 μm Durchmesser, die nur für 10 % des Gesamtgewichts stehen. Letztere erklären damit möglicherweise den zweiten Peak, der sich nach der Verkleisterung ausbildet.

2.1.4 Entwicklung eines Viskosimeters für niedrige Scherraten

Hintergrund

Zusätzlich zu einer Änderung der Viskosität kann über den Verlauf des Maischprozesses auch eine Änderung des Fließverhaltens der Trägerflüssigkeit vermutet werden. Letzteres

Phänomen ist für Maische insbesondere für den zeitlichen Verlauf noch nicht ausführlich untersucht worden. Messungen in Polymerlösungen [28] und Stärkesuspensionen [29, 31] untermauern jedoch die Annahme, daß es sich auch bei der Trägerflüssigkeit zeitweise um ein strukturviskoses Fluid handeln könnte.

Abbildung 2-7 beschreibt die Viskosität als Funktion der Scherrate für ein strukturviskoses Medium. Bis zur Scherrate $\dot{\gamma}_1^*$ besitzt das Fluid newtonsche Eigenschaften, d.h. die Viskosität ist unabhängig von der Scherrate.

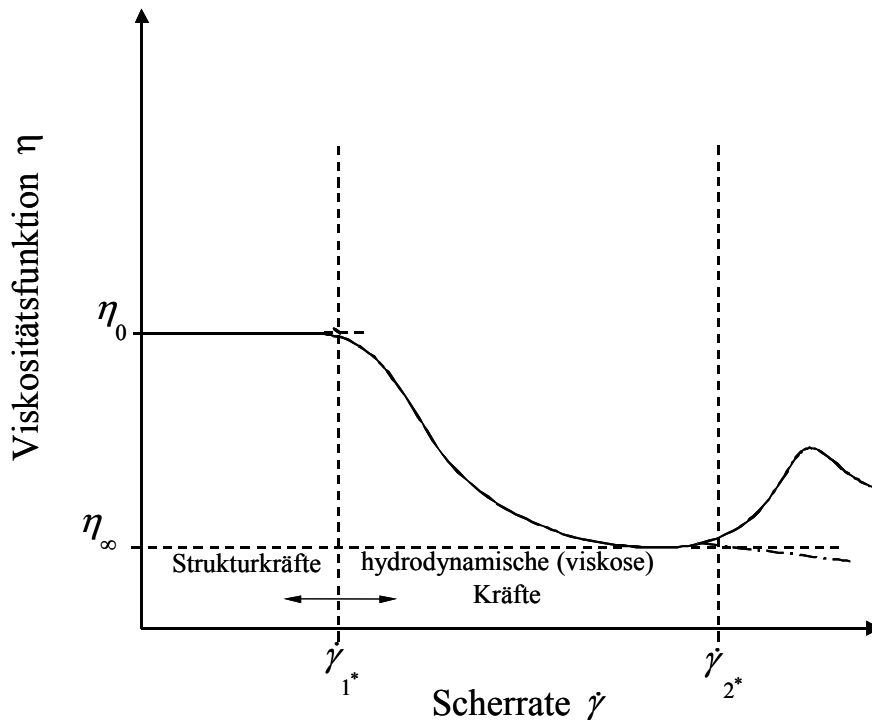


Abbildung 2-7: Viskosität als Funktion der Scherrate für eine strukturviskoses Fluid (vgl. [72]).

Bei höheren Scherraten beginnt die Viskosität zu sinken. Für diesen Übergangsbereich ($1^* - 2^*$) liefert das Potenzgesetz nach Ostwald-de Waele [72]

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{bzw.} \quad \eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2-1)$$

eine gute Näherung von empirisch ermittelten Daten. Mithin bezeichnet τ die Schubspannung, $\dot{\gamma}$ die Scherrate, η die dynamische Viskosität, k den Konsistenzfaktor und n den Fließindex, der als Maß für die Abweichung vom newtonschen Verhalten dienen kann.

Vorversuche mit einem Laborrotationsrheometer (SR 5000, Fa. Rheometric) ergeben, daß die Trägerflüssigkeit von Maische im Laufe des Maischprozesses tatsächlich phasenweise nicht-newtonsches Verhalten annimmt. Abbildung 2-8 gibt ein Beispiel für die Scherratenabhängig-

keit der Viskosität gemessen in der filtrierten Trägerflüssigkeit nach einer Stunde Maischzeit. Der erste newtonsche Bereich kann in diesem Fall mit dem Laborrheometer nicht aufgelöst werden. Nach einem Übergangsbereich, in dem die Viskosität absinkt, beginnt bei etwa 100 1/s der zweite newtonsche Bereich, in dem die Viskosität auf einem niedrigeren Niveau relativ konstant bleibt.

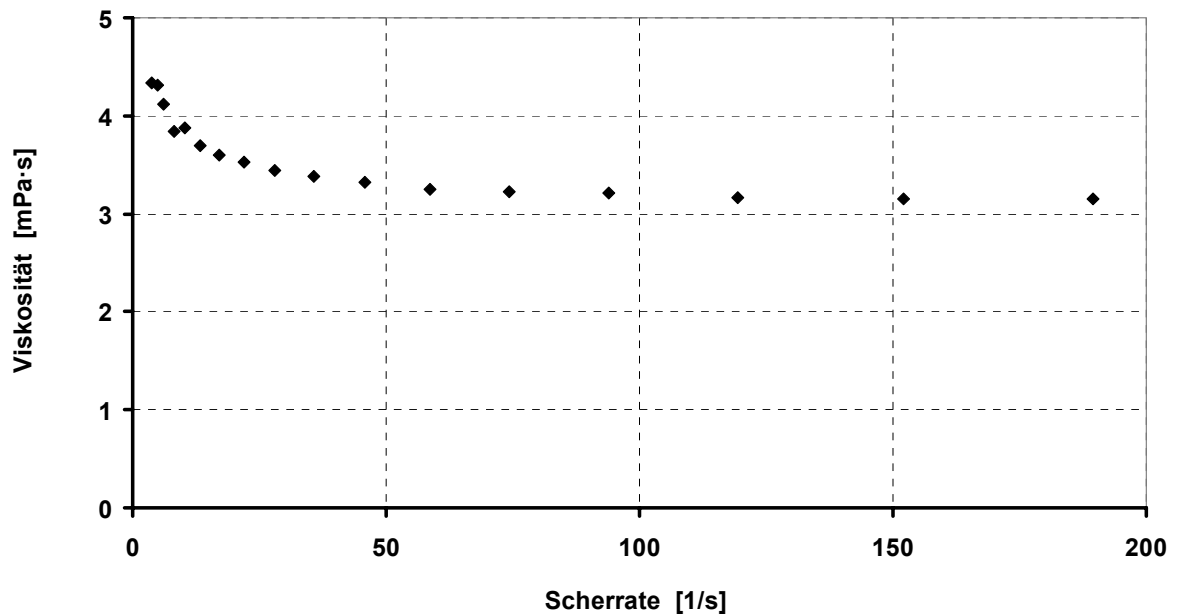


Abbildung 2-8: Gleichgewichtsfließkurve von Maischeträgerflüssigkeit. Die Probe wurde zum Zeitpunkt $t = 60$ min während eines Eybenmaischverfahrens entnommen.

Über den Maischverlauf bleibt das Fließverhalten nicht konstant (vgl. Abbildung 2-9). Es ist zu erkennen, daß Maische erst nach der Verkleisterung der Stärke durch die in der Flüssigkeit vermehrt vorhandenen höhermolekularen Stoffe leicht nichtnewtonsches Verhalten annimmt.

Das eingesetzte Prozeßviskosimeter kann diesen Verlauf nicht darstellen, da es laut Herstellerangaben bei einer Scherrate mißt, die oberhalb von 20000/s liegt. Um diese Prozeßinformation dennoch zu nutzen, wurde ein einfach aufgebautes Kapillarviskosimeter entwickelt, das bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} < 10/s$ mißt.

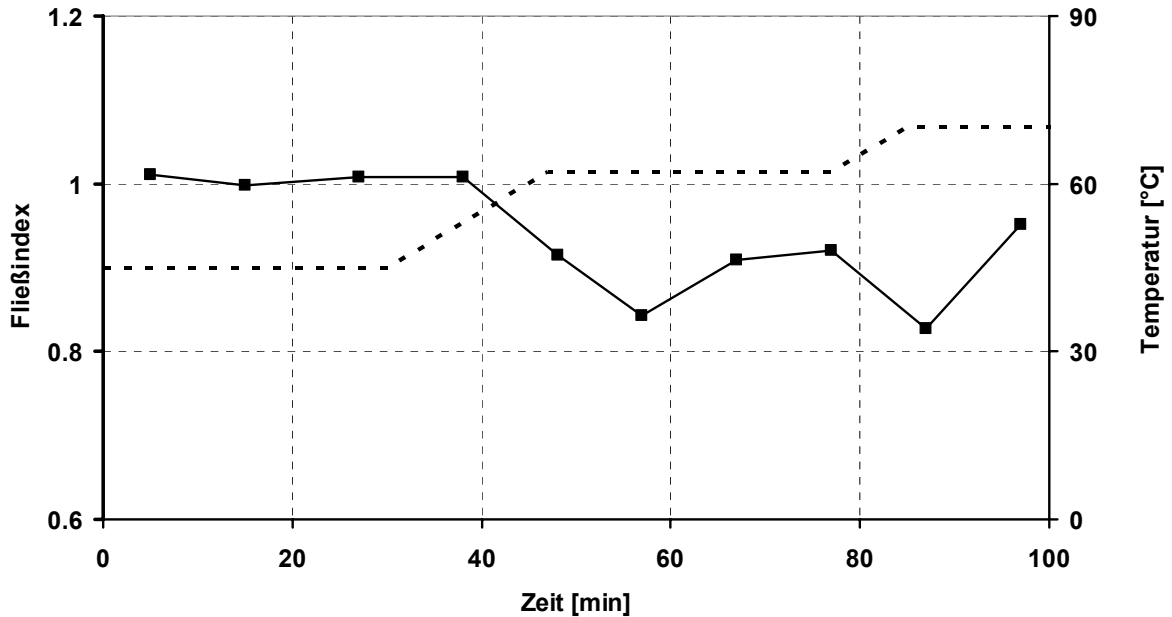


Abbildung 2-9: Entwicklung des Fließindex (durchgezeichnete Punkte) während eines Eyben-Maischverfahrens. Messung bei 20 °C.

Abschätzung der Parameter

Ziel ist es, die Viskosität von Maischeträgerflüssigkeit während des ganzen Maischprozesses mit einer Scherrate $\dot{\gamma} < 10/s$ zu messen. Dabei soll die Meßdauer 2-3 Minuten nicht übersteigen. Im folgenden soll grob abgeschätzt werden, welche Viskosität bei der Messung von Maischeträgerflüssigkeit zu maximal erwarten ist, um den Meßbereich festzulegen.

Die Feststoffkonzentration in der Maische beträgt in den durchgeführten Versuchen maximal 20 % GG, von denen der Filterhydrozyklon die Hälfte abtrennt. Die Enzyme bauen die Feststoffe größtenteils zu Zucker ab, so daß zwischenzeitlich eine 10%ige Zuckerlösung ($\eta = 1,33 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) mit einem Feststoffanteil von 5 % GG vorliegt. Schneider [31] erstellt einen empirischen Zusammenhang für die Feststoffkonzentration c_F feinvermahlenden und von Spelzen befreiten Malzes zur Berechnung der relativen Viskosität:

$$\eta_R = 1 + 8403 \cdot c_F^{2,31} = 1 + 8403 \cdot 0,05^{2,31} = 9,3 \quad (2-2)$$

Die relative Viskosität η_R stellt den Faktor dar, um den die Feststoffe die Viskosität der Suspension im Vergleich zur reinen Flüssigkeit erhöhen. Die zu erwartende maximale Viskosität kann damit für eine Zuckerlösung mit Feststoffanteil zunächst grob auf 12 mPa·s geschätzt werden.

Wie aus den Abbildungen 2-8 und 2-9 hervorgeht, weist die Matrixflüssigkeit von Maische strukturviskose Effekte auf, so ihre Viskosität bei $\dot{\gamma} = 10/s$ über der einer reinen Zuckerlö-

sung liegen wird. Ein Anhaltspunkt, in welchem Maß dies geschieht, läßt sich über das Potenzgesetz hergeleitet. Das Verhältnis zweier Punkte, für die das Potenzgesetz nach Gleichung (2-1) gilt, lautet:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(\frac{\dot{\gamma}_1}{\dot{\gamma}_2} \right)^{n-1} \quad (2-3)$$

Der Übergang vom Bereich, in dem das Potenzgesetz gilt, zum zweiten newtonschen Bereich befindet sich in Abbildung 2-8 ungefähr bei einer Scherrate von 100 1/s. Der Fließindex beträgt zum gleichen Zeitpunkt ungünstig geschätzt ca. 0,8. Bei einer Messung mit einer Scherrate von 10 1/s erhöht sich die Viskosität der Matrixflüssigkeit damit nach Gleichung 2-3 um ca. das 1,6fache. Die maximal zu erwartende Viskosität der Suspension berechnet sich damit zu ca. 20 mPa·s.

Die Verhältnisse in einer laminar durchströmten Kapillare beschreibt das Gesetz nach Hagen-Poiseuille:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\Delta p \cdot R}{2 \cdot L} \cdot \frac{\pi \cdot R^3}{4 \cdot \dot{V}} = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot \dot{V}}, \quad (2-4)$$

mit der dynamischen Viskosität η , der Schubspannung τ , der Scherrate $\dot{\gamma}$, dem Druckunterschied Δp entlang der Kapillare, dem Radius R der Kapillare, der Länge L der Kapillare und dem Volumenstrom \dot{V} .

Die Beziehung (2-4), der erwünschte Meßbereich von 0-20 mPa·s und die geforderte Scherrate $\dot{\gamma} < 10/s$ schränken die Auswahlmöglichkeiten der benötigten Bauteile bereits deutlich ein. Weitere Konstruktionskriterien waren:

- Eine Spritzenpumpe, mit der am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozeßautomation sehr gute Erfahrungen vorliegen [65], soll zum Einsatz kommen. Diese soll bei langsamem Betrieb die gewünschten niedrigen Scherraten darstellen und bei schnellem Betrieb die Kapillare in wenigen Hüben füllen können.
- Die Kapillare muß in Länge und Durchmesser so gewählt sein, daß ihr Volumen das 2-3fache der Spritze nicht übersteigt, so daß die Kapillare schnell mit neuer Meßflüssigkeit versorgt werden kann. Trotzdem müssen ein ausreichender Druckverlust und die niedrigen Scherraten auftreten.

Aus der Verbindung dieser Randbedingungen entstand die Kombination aus Bauteilen, wie sie der nächste Abschnitt aufführt.

Aufbau

Das Viskosimeter besteht aus folgenden Komponenten, die nach den oben genannten Kriterien ausgewählt wurden.

- Spritzenpumpe der Fa. Kloehn (Las Vegas, USA) mit 5-Wege-Ventilkopf und 2,5 ml Spritzenvolumen,
- Teflonschlauch mit 1,5 mm Durchmesser, Länge zwischen den Meßpunkten 1 m.
- Differenzdrucksensor LPX 9000 der Fa. Druck (Leicester, GB) mit 0-5 mbar Meßbereich und einem 4-20 mA-Ausgang,
- Plexiglasblock mit zwei Durchbohrungen von 1,5 mm Durchmesser mit je einer seitlichen Anbohrung zum Anschluß des Drucksensors und Gewinden an den Bohrungsausgängen für die Teflonschläuche,
- elektrisches Sperrventil 0330 der Fa. Bürkert.

Den Aufbau des Viskosimeters skizziert Abbildung 2-10. Die Pumpe ist mit der Ausflußrichtung nach unten angeordnet. Dies verhindert, daß Partikel in der Spritze sedimentieren und dort verbleiben. Außerdem erschwert es, daß Luft in die Meßkapillare gelangt, sie verstopft und die Messung stört. Der Drucksensor befindet sich oberhalb der Kapillare. Auch hier soll die Sedimentation von Partikeln in den Sensor verhindert und die Entlüftung des Systems erleichtert werden.

Ein geschlossener Metallzylinder, den ein Wasserbad temperiert, nimmt die spiralförmig gewickelte Kapillare auf. Der aus der Wendelung resultierende Meßfehler läßt sich korrigieren, ist bei den niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten aber zu vernachlässigen [73].

Auf der Niederdruckseite des Drucksensors bietet ein Absperrventil die Möglichkeit, die Zuleitung abzusperrn. Dieses erweist sich als notwendig, um einen stabilen Nullpunkt des Sensors zu gewährleisten. Die Skizze in Abbildung 2-11 verdeutlicht den Grund. In Teilbild a) sind Drucksensor, Kapillare und Zuleitungen vollständig mit Wasser gefüllt und in Ruhe. Die Membran des Drucksensors steht sich in der Ausgangsposition. b) Schwerere Flüssigkeit strömt beim Befüllen ca. 80 mal schneller ein als beim Messen, so daß die Membran sich weit über den üblichen Meßbereich hinaus zur Niederdruckseite hin verschiebt. Auf der Druckseite des Sensors strömt schwere Flüssigkeit in die Zuleitung ein, während Wasser auf der Niederdruckseite ausströmt. c) Bei erneutem Stillstand saugt die sich rückstellende Membran schwerere Flüssigkeit in die Zuleitung ein. Auf Grund des Dichteunterschieds der Flüssigkeiten nimmt die Membran eine Position außerhalb der Nulllage ein.

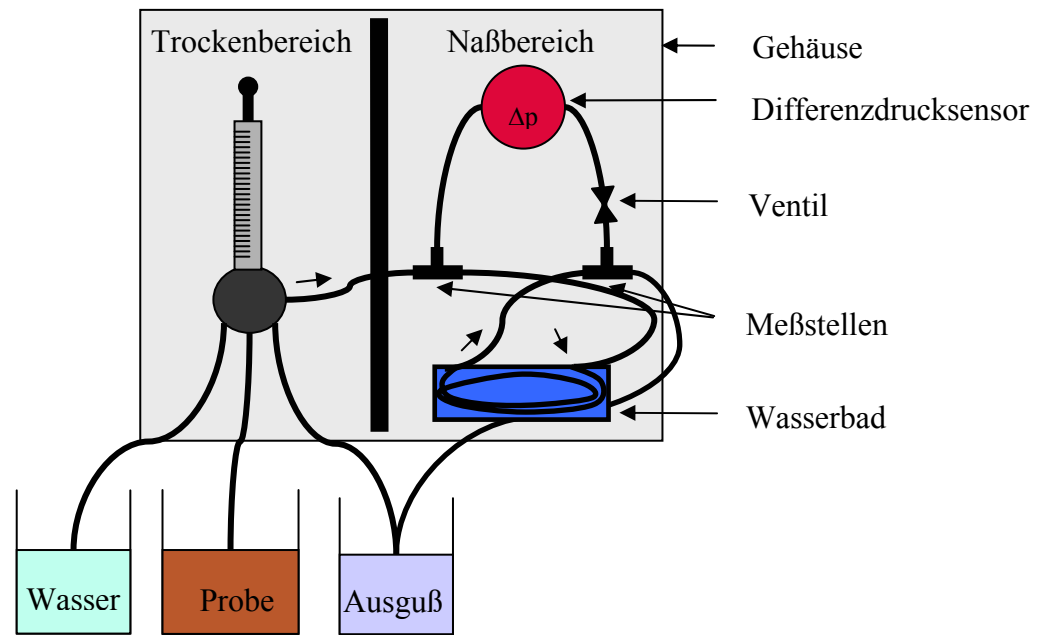


Abbildung 2-10: Aufbau des Viskosimetereigenbaus.

Daß dieser Fehler nicht zu vernachlässigen ist, zeigt ein Zahlenbeispiel. Der Druckunterschied der wegen einer 5 cm hohen 20%igen Zuckerlösung im Vergleich zu Wasser besteht, lautet ungefähr

$$\Delta p = \Delta \rho \cdot g \cdot H = (1080 - 1000) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot 0,05 \text{ m} = 40 \text{ Pa} = 0,4 \text{ mbar} .$$

Bezogen auf den ganzen Meßbereich von 5 mbar entsteht damit schon ein Fehler von fast 10 %. Bei kleineren Drücken ist der relative Fehler entsprechend höher. Das Absperrventil verhindert beim Befüllen der Kapillare, daß sich die Membran verschieben kann.

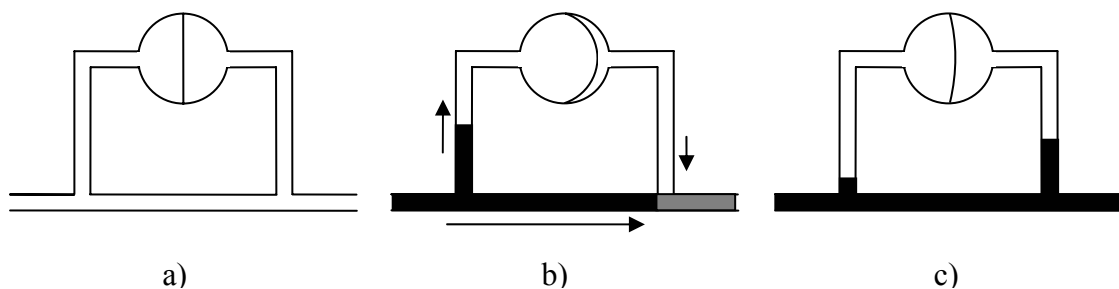


Abbildung 2-11: Verschiebung der Nullage auf Grund des schnellen Befüllens der Kapillare mit Meßflüssigkeit. a) Mit Wasser gefülltes System in Ruhe, b) schnelles Befüllen mit schwererem Medium, c) Auslenkung der Membran in neuer Ruhelage.

Die Spritzenpumpe verfügt über eine integrierte Steuerung mit umfangreichem Befehlssatz und läßt sich über ein serielles Kabel von einem PC aus bedienen. Die Pumpe verfügt außerdem über einen digitalen Ausgang, der das Ventil schaltet. Eine eigens erstellte Windowsapplikation mit Bedienoberfläche [74] erleichtert das Benutzen des Viskosimeters. Mit Hilfe einer XML-Konfigurationsdatei können Schrittketten für eine automatisierte Messung programmiert und parametrisiert werden.

Für eine Messung sind folgende Schritte notwendig. Die Meßflüssigkeit wird mit relativ hohem Volumenstrom in die Kapillare gefüllt (ca. 12,5 ml/min), wobei das Ventil geschlossen bleibt. Für die Messung wird die Meßflüssigkeit dann bei geöffnetem Ventil mit einer deutlich kleineren Geschwindigkeit gepumpt. Der niedrigstmögliche Volumenstrom beläuft sich in dieser Gerätekonfiguration auf ca. 0,15 ml/min, was bei einem Leitungsradius von 0,75 mm einer Scherrate von ca. 8/s entspricht. Nach ca. 1 Minute haben sich konstante Strömungsverhältnisse und ein konstanter Differenzdruck eingestellt. Eine voller Meßzyklus einschließlich des Befüllens der Kapillare dauert auf diese Art und Weise 2-3 Minuten.

Kalibrierung

Die direkte Bestimmung der Viskosität über die Beziehung Hagen-Poiseuille liefert zwar sinnvolle, aber zu ungenaue Ergebnisse. Insbesondere der Radius der Kapillare, der mit der vierten Potenz in die Berechnung eingeht, erweist sich als Fehlerquelle. Daher erfolgt eine regelmäßige Kalibrierung des Viskosimeters mit Wasser, dessen Viskosität bekannt ist. Die geometrischen Größen und die restlichen Konstanten aus Gleichung (2-4) lassen sich zu einer Gerätekonstanten C zusammenfassen, die mit Wasser ermittelt wird (vgl. Abbildung 2-12).

$$\eta = C \cdot \frac{\Delta p}{\dot{V}} \quad (2-5)$$

Die Gerätekonstante dient zur Viskositätsberechnung neuer Proben. Die Viskosität der Zuckerlösung in Abbildung 2-12 berechnet sich zu $\eta = 297/160 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1,86 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Im Vergleich zum Literaturwert $1,945 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ stellt dies eine Abweichung von lediglich 5% dar.

Abbildung 2-13 beschreibt Messungen an Maische, die im Faltenfilter filtriert wurde und somit weitgehend partikelfrei war. Die Viskosität bei 8/s liegt klar erkennbar über der bei 47/s. Ein Verhalten, das mit Wasser oder reinen Zuckerlösungen nicht auftritt. Die Trägerflüssigkeit zeigt also während des gesamten Maischprozesses leicht nichtnewtonsches Verhalten, das sich während der Verkleisterung noch verstärkt (40.-50. Minute). Einschränkend muß hinzugefügt werden, daß die Veränderung des Fließindex nicht sehr groß ist.

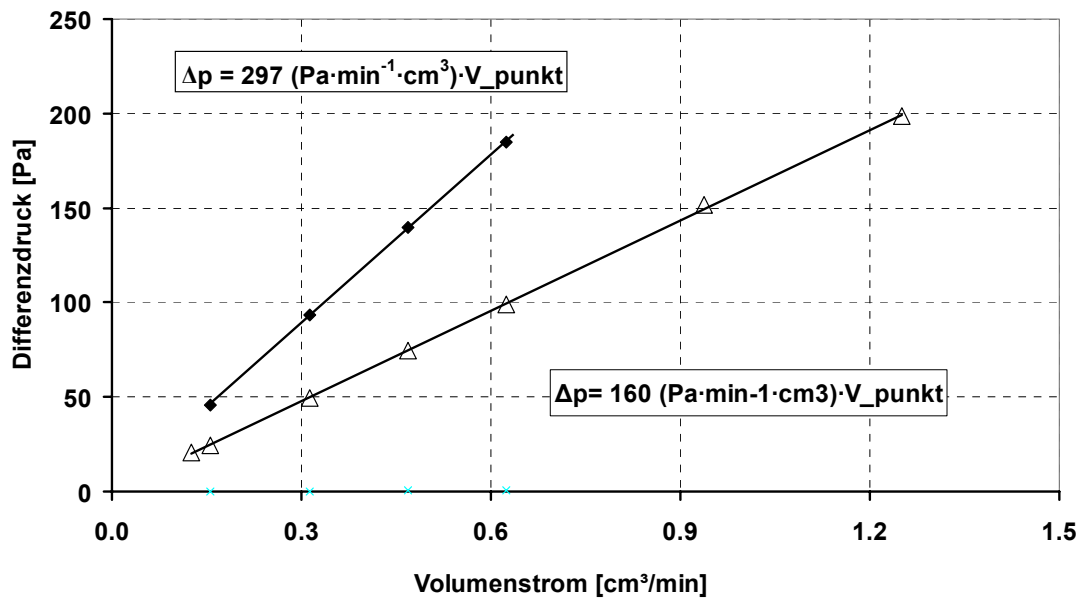


Abbildung 2-12: Kalibrierung mit Wasser (Δ) Die Steigung der entspricht dem Kehrwert der Gerätekonstanten in Gleichung (2-5). Messung von 20%iger Zuckerlösung (◆).

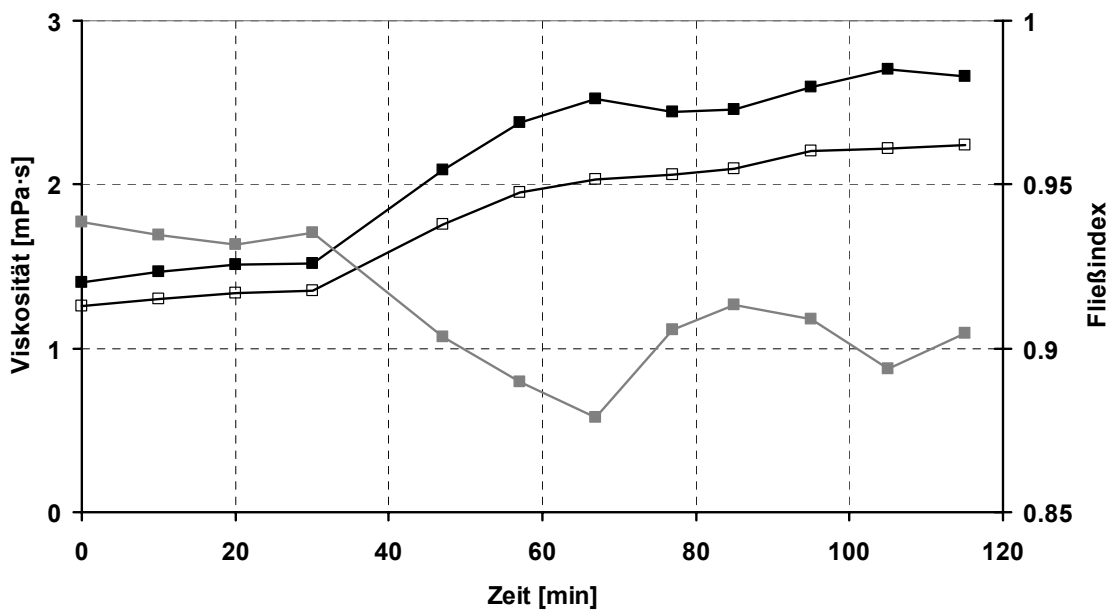


Abbildung 2-13: Viskosität von filtrierter Maische bei Schergeschwindigkeiten von 8/s (—■—) und 47/s (—□—). Der aus den Fließkurven berechnete Fließindex (—■—) bestätigt leicht nichtnewtonsches Verhalten (vgl. [75]).

2.1.5 Photometrische Messung des Jodwerts mit einem FIA-System

Die Jodwertmessung gilt als eine der Schlüsselanalysen, um den Fortgang des Maischens zu verfolgen. Bei der charakteristischen Jod-Stärke-Reaktion lagert sich Jod in die α -Helices der Stärkemoleküle ein und ruft mit Amylose eine intensive blaue sowie mit Amylopektin eine rotviolette Färbung hervor [76]. Diese Färbung nimmt ab und verschwindet, sobald Enzyme die Stärke zu Oligosacchariden zerlegen. Aus diesem Grund stellt die Prüfung auf „Jodnormalität“ die wichtigste und in der Praxis bisher einzige Methode zur Kontrolle des Maischvorgangs dar.

Ausgehend von der ursprünglichen Methode einer visuellen Kontrolle von Hand, schlugen Schur et al. [77] ein standardisiertes photometrisches Laborverfahren zur Jodprobe vor. Die photometrische Jodprobe, welche die MEBAK [7] in ihre Methodensammlung übernommen hat, nutzt die Absorption als quantitatives Maß für die Konzentration langkettiger Dextrine. Sie wird bis jetzt nur angewendet, um den Grad der Verzuckerung der Stärke *am Ende des* Maischen zu überprüfen und die Jodnormalität von Vorderwürze, Nachgüssen, Glattwasser und fertiger Würze zu bestimmen. Als Mittel zur Online-Diagnose des Maischens hat das Verfahren bis jetzt noch nicht Verwendung gefunden. Fischer [64] adaptiert für diesen Zweck ein Fließinjektionsanalyzesystem, das als Online-Gerät die Jodfärbung mißt und Bestandteil der Meßstrecke ist. Seine Ergebnisse werden im folgenden kurz vorgestellt.

Vorversuche

Der Amylose-Jod-Komplex hat eine maximale Extinktion im Wellenlängenbereich zwischen 620-640 nm, der Amylopektin-Jod-Komplex im Bereich 530–570 nm. In Vorversuchen mit faltenfiltrierter Maische konnte bei Analysen nach der MEBAK-Methode [7] allerdings im Spektrum zwischen 450 und 700 nm kein Absorptionsmaximum festgestellt werden. Genausowenig ließ sich ein reproduzierbarer Verlauf der Extinktion bei 578 nm über den Maischverlauf realisieren. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Dickel [11]. Anschließend korrigiert er allerdings den Jodwert auf 12 % Extrakt und erhält reproduzierbare Kurven. Dieses Vorgehen täuscht zwar einen interpretierbaren Verlauf vor. Tatsächlich projiziert es jedoch lediglich den eher zufälligen Jodwertverlauf auf den reproduzierbaren Extraktverlauf und liefert damit keine neue substantielle Information, sondern eine verrauschte Extraktkurve.

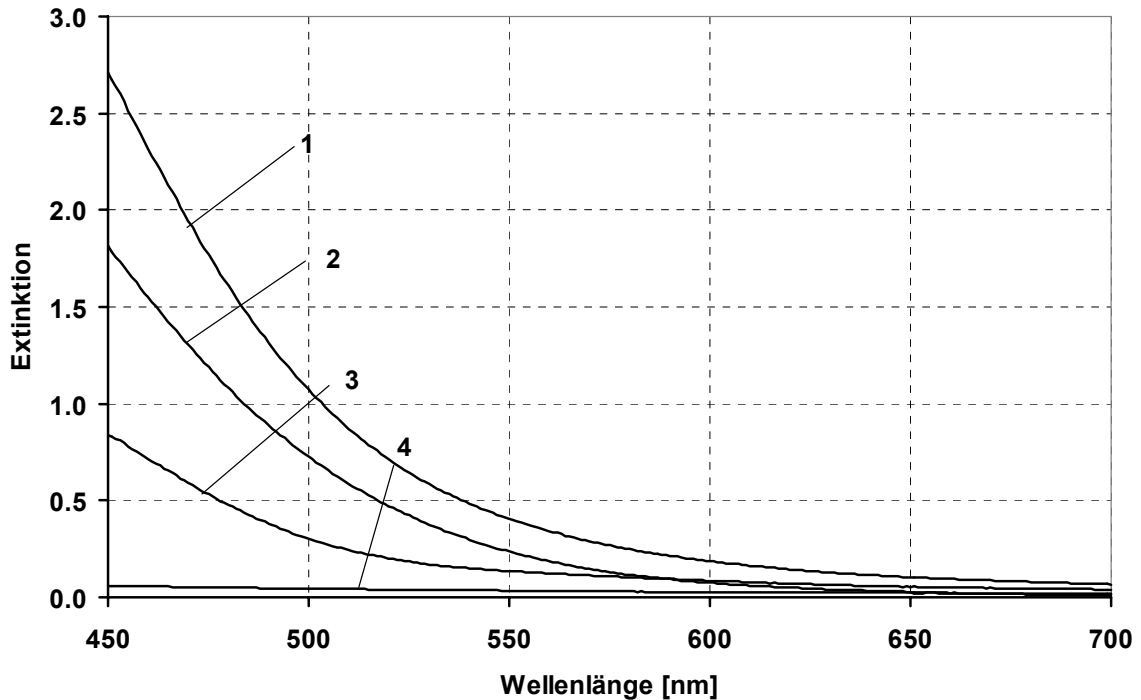


Abbildung 2-14: 1: Mit Jod versetzte Probe; 2: Nullwert des Jodreagenz; 3: Extinktion der Probe, abzüglich der Nullwerte; 4: Nullwert der Probe (vgl. Fischer [64]).

Anscheinend eignet sich die MEBAK-Methode nicht, den Maischverlauf zu charakterisieren. Da keine Absorption im relevanten Wellenlängenbereich zu beobachten ist, muß die Konzentration von Amylose und Amylopektin unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Anscheinend bewirken die Vorverarbeitungsschritte nicht nur eine Reinigung der Probe von unerwünschten Substanzen, sondern sie entfernen auch die nachzuweisende Stärke weitgehend. Der Grund dafür findet sich vielleicht nicht in der Methode selbst, sondern in der vorangeschalteten Faltenfiltration, die eine undefinierte Menge an Stärke aus der Flüssigkeit entfernt.

Da sich die Vorverarbeitung der Probe wider Erwarten als schädlich für die Messung erweist, finden alle Messungen unter Verzicht auf eine Aufbereitung statt. Als Probe dient die aus dem Filterhydrozyklon stammende vorgeklärte Suspension. In diesen nicht über einen Feinfilter aufbereiteten Maischeproben, 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. Abbildung 2-15 verdeutlicht die Unterschiede in den Spektren von Maischeproben, die parallel zum Maischfortschritt entnommen wurden. Die Extinktion in der Zeit nach der Verkleisterung der Stärke nimmt schnell ab und schließlich sind weder eine Blaufärbung noch eine damit verbundene Extinktionsspitze im Spektrum zu erkennen (siehe Abbildung 2-15). Die photometrische Jodprobe bestimmt somit α -Glucane direkt in der trüben Maischeträgerflüssigkeit ohne eine vorgeschaltete Probenaufbereitung.

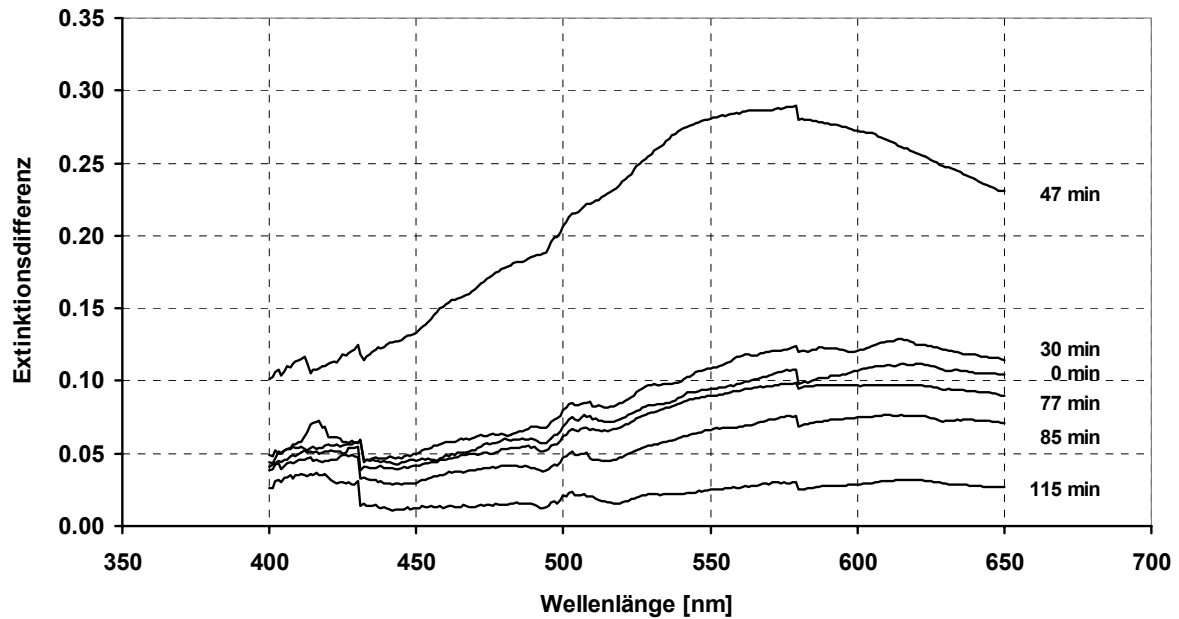


Abbildung 2-15: Spektren der Extinktion von Maischeproben eines Eyben-Maischverfahrens: 0 min zu Beginn und 30 min am Ende der 45 °C-Rast, 47 min zu Beginn und 77 min am Ende der 62 °C-Rast, 85 min zu Beginn und 115 min am Ende der 70 °C-Rast. (vgl. Fischer [64]).

Realisierung

Die Anlage baut zum größten Teil auf einer bereits am Lehrstuhl existierende FIA-Anlage (Fließ-Injektions-Analyse) auf [65]. 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 Probennahme erfolgen muß. Da die konvektive Verdünnung im Hinblick auf die photometrische Messung ungenügend ausfiel, wurde dem Detektor ein statischer Mischer vorgeschaltet. Hiermit ließen sich die für die FIA-Auswertung erwünschten Vermischung von Probe und Reagenz erzielen und typische Kurvenverläufe bewerkstelligen. Die Messungen finden bei 578 nm in einem Phosphatpuffer mit pH = 3,5 statt.

2.2 Einzelbetrachtung der Meßgrößen

Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich mit den Verläufen physikalischer Größen während des Maischens, wobei das Hauptaugenmerk auf der Viskosität als wichtiger Stoffparameter liegt [22-27]. Daher behandelt dieses Kapitel die gemessenen Größen eingehend und diskutiert ihre Eignung als Regressor für Inhaltsstoffe sowie zur Beurteilung der verwendeten Malzqualität.

2.2.1 Leitfähigkeit

Beim hydrolytischen Abbau der Polymere Stärke und β -Glucan ist im Hauptweg der Reaktionen nicht mit einer Änderung der Leitfähigkeit zu rechnen. Der Abbau von Proteinen hingegen erzeugt ionische Aminosäuren, die die Leitfähigkeit ändern. Darüber hinaus befinden sich im Malzkorn Mineralsalze, die im Rahmen des cytolytischen Abbaus in Lösung gehen und die Leitfähigkeit erhöhen.

Definition

Der elektrolytische Leitwert G definiert sich als der Quotient aus Strom und Spannung im Fall von Ionenladungstransport innerhalb einer Elektrolytlösung in einer Leitfähigkeitsmeßzelle:

$$G = \frac{I}{U}.$$

Dabei beschreibt I den Strom durch den Elektrolyten, U die Spannung zwischen den Elektroden und G den elektrolytische Leitwert. Der Leitwert hängt jedoch z.B. vom Abstand der Elektroden ab und stellt damit keine Stoffeigenschaft dar.

Die von solchen geometrischen Einflüssen bereinigte Größe heißt elektrolytische Leitfähigkeit

$$\kappa = \frac{j}{E}.$$

Dabei steht j für die elektrische Stromdichte und E für die elektrische Feldstärke.

Temperaturkorrektur

In nicht reinem Wasser ($\kappa > 1 \mu\text{S/m}$) zeigt die Leitfähigkeit ein annähernd lineares Temperaturverhalten. Innerhalb von $\pm 20^\circ\text{C}$ der festgelegten Bezugstemperatur liegt der Fehler unterhalb von 1 % [78]. Marcotte et al. [79] beschreiben, daß die Leitfähigkeit von verkleisterten Stärkesuspensionen verschiedener Konzentrationen ebenfalls linear von der Temperatur abhängt. Sie entwickeln für jede Konzentration eine gesonderte Beziehung $\kappa(\vartheta)$, so daß sich die Leitfähigkeit mit diesen Funktionen zunächst nicht korrigieren läßt. Werden die Beziehungen aber auf die Leitfähigkeit bei einer festen Temperatur bezogen, ergibt sich eine gemeinsame Korrekturgerade, die nicht von der Stärkekonzentration abhängt (Abbildung 2-16).

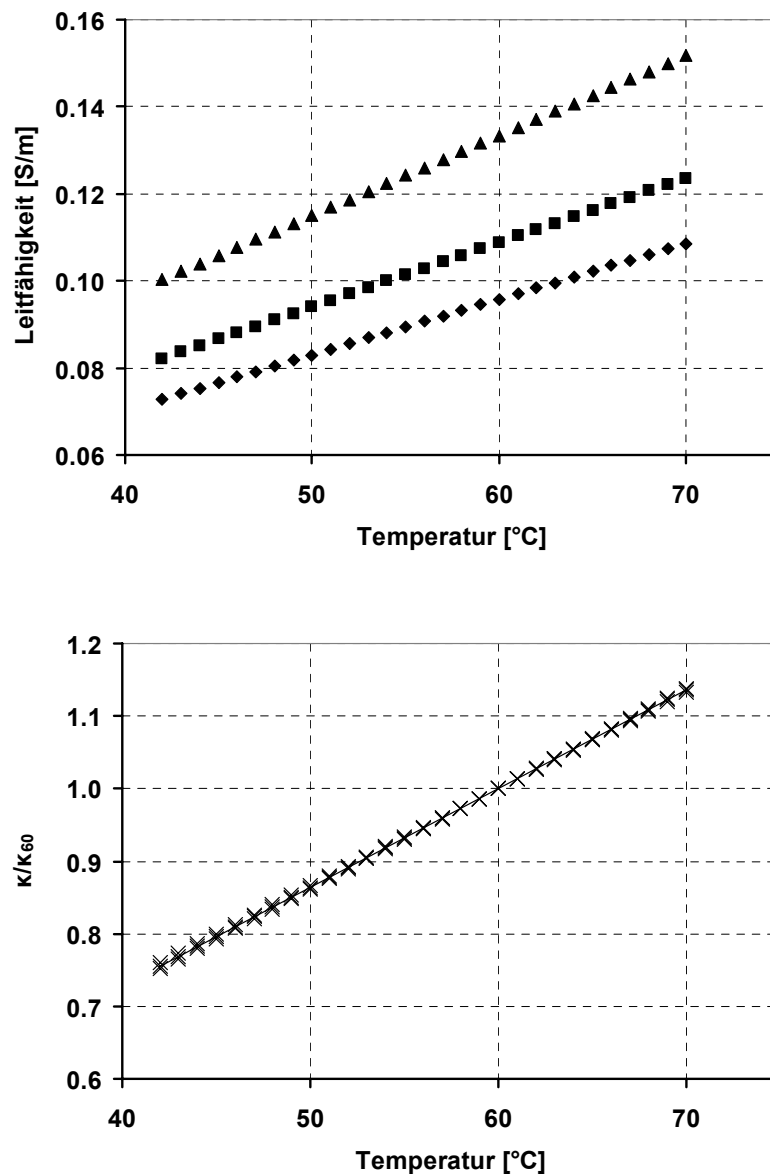


Abbildung 2-16: Oben: Leitfähigkeit von Stärkesuspensionen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration (◆4%, ■ 5%, ▲ 6%). Unten: Leitfähigkeit jeweils bezogen auf den Wert κ_{60} bei 60 °C in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Daten stammen aus [79].

Der temperaturabhängige Korrekturfaktor hängt in diesem Temperaturbereich damit nicht von der Konzentration der Suspension ab.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde Maische nach Abschluß des Maischprogramms auf 40 °C abgekühlt. Abbildung 2-17 zeigt den Verlauf der bezogenen Leitfähigkeit über der Temperatur. Als Bezugstemperatur wurde 60° C gewählt, was ungefähr die mittlere Prozeßtemperatur darstellt. Auch für Maische ergibt sich ein eindeutig linearer Zusammenhang im relevanten Temperaturbereich.

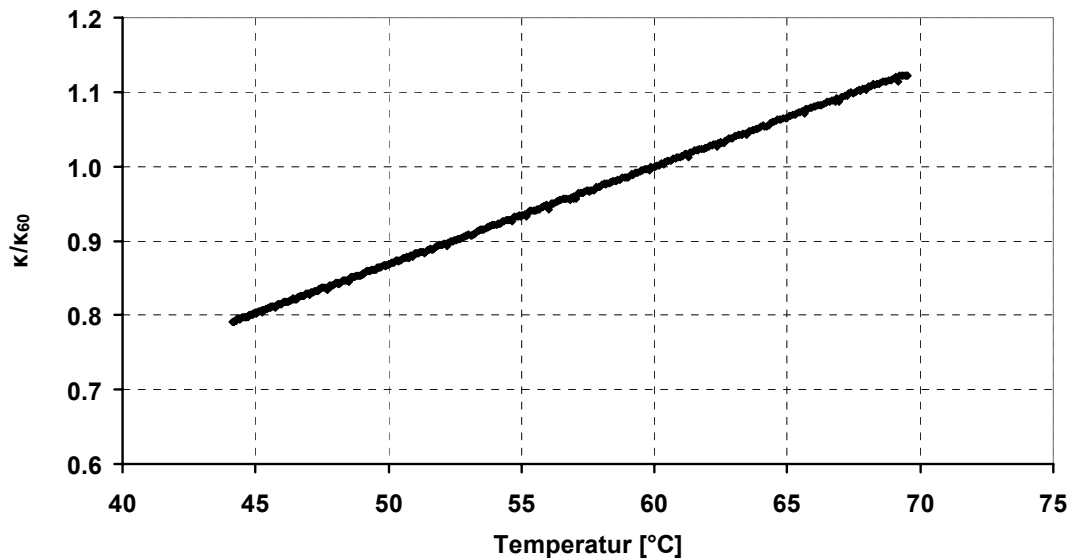


Abbildung 2-17: Leitfähigkeit κ von fertiger Maische bezogen auf den Wert κ_{60} bei 60 °C.

Die Korrekturbeziehung lautet:

$$\kappa_{\text{korr.}} = \kappa / f_{\text{korr.}}(\vartheta) \text{ mit } f_{\text{korr.}}(\vartheta) = k_0 + k_1 \cdot \vartheta, \quad (2-6)$$

wobei ϑ für die Temperatur in °C steht. Die Koeffizienten k_0 und k_1 berechnen sich aus der Ausgleichsgeraden. Tabelle 2-1 führt die Koeffizienten der Ausgleichsgeraden aus Abbildung 2-16 und Abbildung 2-17 auf. Zusätzlich ist zum Vergleich noch das Ergebnis für 0,01 molare Kochsalzlösung angegeben, das sich aus Werten nach [78] berechnet.

Tabelle 2-1: Koeffizienten für den Korrekturfaktor nach Gleichung 2-6.

	k_0	k_1
Stärkesuspension [79]	$1,849 \cdot 10^{-1}$	$1,359 \cdot 10^{-2}/^{\circ}\text{C}$
Maische	$2,101 \cdot 10^{-1}$	$1,316 \cdot 10^{-2}/^{\circ}\text{C}$
0,01 mol/l NaCl [78]	$1,780 \cdot 10^{-1}$	$1,374 \cdot 10^{-2}/^{\circ}\text{C}$

Tabelle 2-1 zeigt deutlich, daß sich das Temperaturverhalten für die verschiedenen Substanzen nur wenig unterscheidet. Es scheint, daß das Lösungsmittel Wasser das Temperaturverhalten maßgeblich beeinflusst und nicht die darin gelösten Substanzen. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den Beobachtungen von Karapantsios et al. [80] überein. Sie erhitzen Stärkesuspension und Wasser gleichzeitig und messen jeweils die Leitfähigkeit. Die auf Wasser bezogene Leitfähigkeit $\kappa_{\text{Susp.}}(\vartheta)/\kappa_{\text{Wasser}}(\vartheta)$ von Stärkesuspensionen nimmt abgesehen vom

Zeitpunkt der Verkleisterung, die die Leitfähigkeit verändert (siehe auch unten) einen konstanten Wert ein.

Ergebnis

Abbildung 2-3 veranschaulicht die Leitfähigkeit von Maische während des Prozesses. Zum Vergleich ist eine Charge mit 100 % Pilsner Malz und eine mit 100 % Spitzmalz aufgetragen (zu den Malzspezifikationen siehe Abschnitt 4.1). Die Leitfähigkeit der Spitzmalzmaische liegt während der ganzen Zeit unterhalb der Leitfähigkeit der Maische aus gut gelöstem Malz. Dieses Verhalten zeigte sich auch bei allen anderen Versuchen.

Die Leitfähigkeit steigt insbesondere während der ersten Rast bei 45° C stark an. Maische verhält sich hier anders als reine Stärkesuspension, bei der die temperaturkorrigierte Leitfähigkeit konstant bleibt. Dazu tragen wohl zwei Umstände bei. Einerseits lösen sich die festen Bestandteile des Malzes kurz nach dem Einmaischen rein physikalisch, andererseits beginnen schon die ersten enzymatischen Abbauvorgänge, die zu diesem Zeitpunkt die proteolytischen Enzyme dominieren. Dies könnte daraufhin hinweisen, daß dissoziierte Aminosäuren den Leitwert wie vermutet beeinflussen.

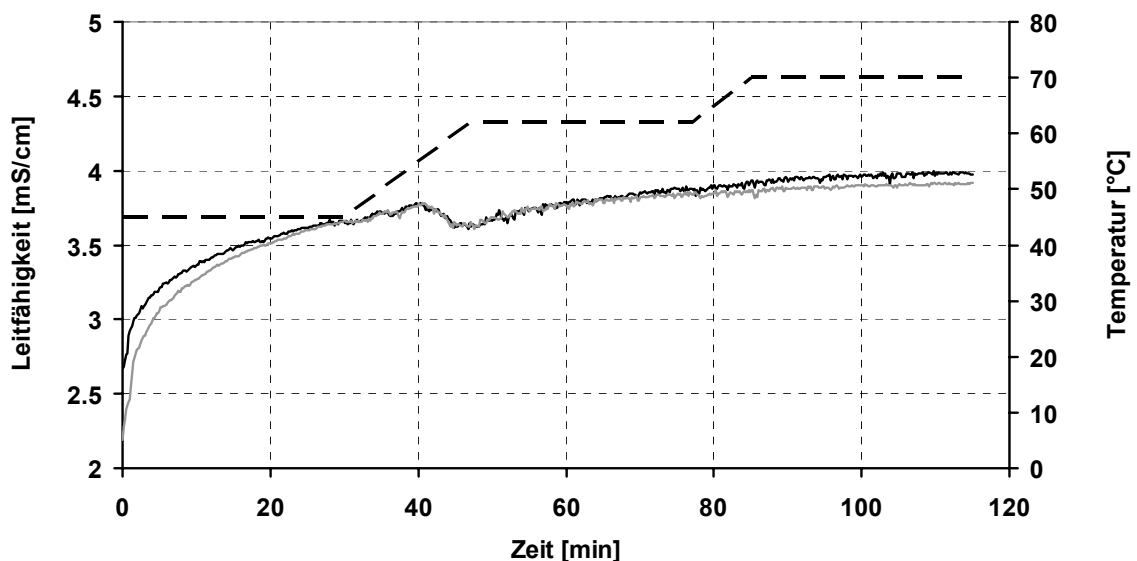


Abbildung 2-18: Auf 60 °C temperaturkorrigierte Leitfähigkeit beim Maischen mit gut gelöstem Pilsener Malz (—) und unterlöstem Spitzmalz (---). Die gestrichelte Linie (---) kennzeichnet das Maischverfahren.

Zu Beginn des ersten Aufheizens (30.-40. Minute) zeigt sich keine Beeinträchtigung im Verlauf der Leitfähigkeit. Die aus fertiger Maische abgeleitete Temperaturkorrektur gilt demnach auch schon zu diesem Zeitpunkt.

Mit Einsetzen der Verkleisterung bei 55 °C jedoch nimmt die Leitfähigkeit erkennbar ab. Dies stimmt mit den Messungen von Karapantsios et al. [80] sowie von Wang und Sastry [81] überein, die ein Abnehmen der Leitfähigkeit während des Verkleisterns von Stärke beobachten. Die Stärkekörner quellen und lagern Wasser ein. Die Autoren vermuten, daß sich der Anteil des freien Wassers vermindert und damit die Leitfähigkeit sinkt. Wang und Sastry [81] schlagen die Leitfähigkeit daher als Online-Meßgröße zur Beobachtung des Verkleisterungsvorgangs vor. Andere Autoren [82] haben ein Ansteigen der Leitfähigkeit während des Verkleisterns von Stärkesuspension beobachtet und vermuten, daß beim Aufplatzen der Stärkekörner Mineralsalze freigesetzt werden. Dieser Effekt konnte nicht bestätigt werden.

Im Vergleich der zwei Malzqualitäten steigt die Leitfähigkeit bei Pilsener Malz nach dem Einmaischen schneller an als bei Spitzmalz. Kurz vor und nach Verkleisterung sind die Verläufe deckungsgleich, um gegen Ende wieder auseinanderzulaufen, wobei die Leitfähigkeit bei Spitzmalz einen kleineren Wert einnimmt.

Die Einflußfaktoren auf den Verlauf der Leitfähigkeit sind schwer zu quantifizieren. In der Literatur herrscht selbst bei reiner Stärkesuspension Uneinigkeit (vgl. oben). Einen Hinweis gibt jedoch Abbildung 2-19. Sie stellt die Leitfähigkeit von fein geschrotetem Spitzmalz der von grob geschrotetem Pilsener Malz gegenüber.

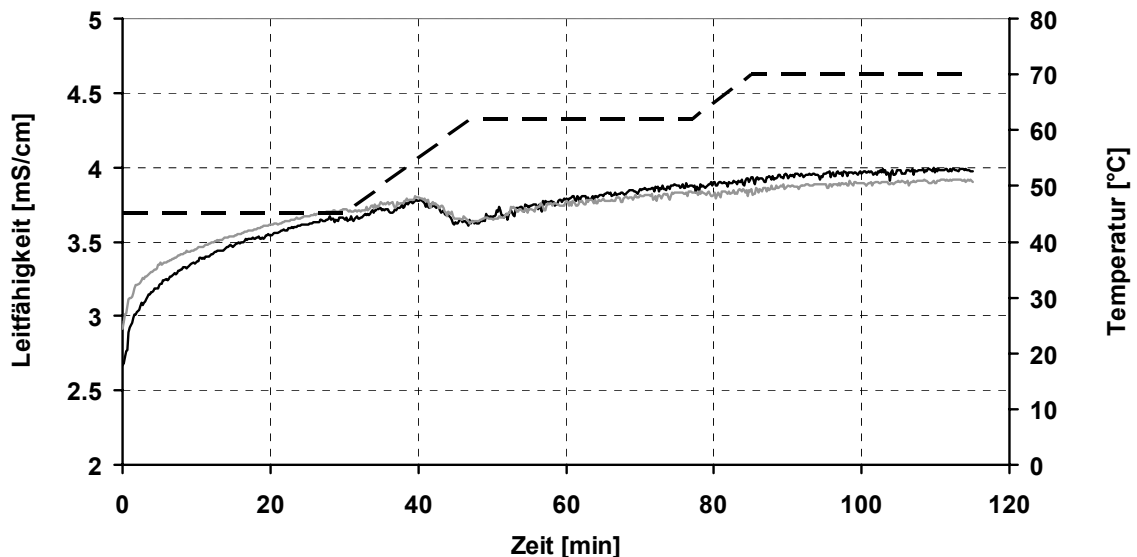


Abbildung 2-19: Leitfähigkeit von grob geschrotetem Pilsener Malz (—) und fein geschrotetem Spitzmalz (—). Die gestrichelte Linie (---) kennzeichnet das Maischverfahren.

In diesem Fall besitzt Spitzmalz vor der Verkleisterung eine höhere Leitfähigkeit als Pilsener Malz. Das feinere Schrot bewirkt wohl, daß sich auf Grund der größeren Oberfläche leitfä-

higkeitserhöhende Stoffe schneller lösen. Neben der Malzqualität beeinflusst hier auch die Partikelgrößenverteilung das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung.

Nach der Verkleisterung jedoch unterscheidet sich die Leitfähigkeit des fein geschroteten Spitzmalzes nicht mehr von der des grob geschroteten (vgl. Abbildung 2-18). Ab diesem Zeitpunkt scheint nur noch die Malzqualität und nicht mehr die Partikelgrößenverteilung Einfluß auf die Leitfähigkeit zu haben.

Die oben erwähnte Vermutung, die Leitfähigkeit könne ein Hinweis auf den Grad des Eiweißabbaus geben, erhält Unterstützung durch Abbildung 2-20, welche die vorstehenden Leitfähigkeitsverläufe gemeinsam mit den Referenzwerten für FAN darstellt. Es besteht sowohl vor als auch nach der Verkleisterung eine gewisse Übereinstimmung der Kurvenform. Allerdings bleibt offen, ob ein ursächlicher Zusammenhang zwischen FAN und Leitfähigkeit besteht oder ob der Abbau anderer Stoffe, der zeitgleich mit dem des Proteins stattfindet, die maßgebliche Rolle spielt.

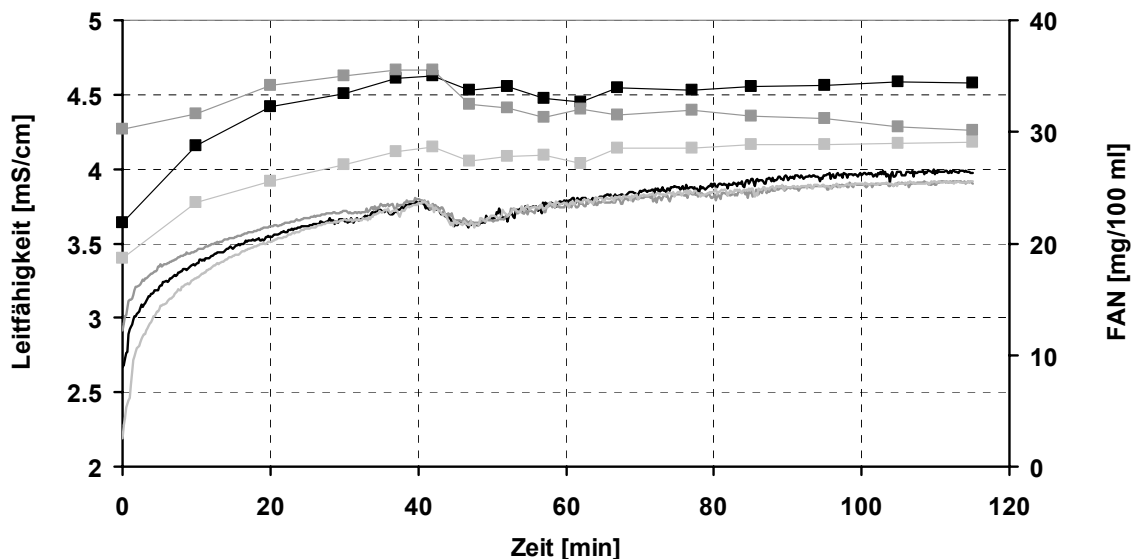


Abbildung 2-20: Gegenüberstellung von FAN (verbundene Punkte) und Leitfähigkeit (durchgezogen) von grob geschrotetem Pilsner Malz (—), grob geschrotetem Spitzmalz (---) und fein geschrotetem Spitzmalz (---).

2.2.2 Dichte

Die Dichte stellt die wichtigste Meßgröße in der Brauerei dar. Allerdings findet in der deutschen Brauereipraxis ausschließlich die Ersatzgröße „Extrakt“ Verwendung. Der Extrakt definiert sich als die Konzentration einer Saccharoselösung bei 20 °C [83] und läßt sich anhand von Tabellen oder Näherungspolynomen in die Dichte überführen. Da das Maischen die unlösliche und nicht vergärbare Stärke zu löslichen und vergärbaren Zuckern abbaut, also den Ex-

trakt bildet, stellt die Dichte auch für die hier behandelte Anwendung eine wichtige Meßgröße dar.

Temperaturkorrektur

Die Temperaturkorrektur der Dichte erfolgt analog zum Vorgehen bei der Leitfähigkeit (vgl. Abschnitt 2.1.4). Im Gegensatz zur Leitfähigkeit ändert die Dichte sich nicht linear mit der Temperatur. Kell [84] berechnet die Dichte von Wasser mit einer gebrochen rationalen Funktion, die ein Zählerpolynom 5. Ordnung besitzt. Emmerich [85] erweitert diese Gleichung um ein Polynom 4. Grades für die Dichte von Saccharoselösungen. Eine quadratische Gleichung liefert aber eine ausgezeichnete Näherung für den Temperaturbereich von 40 °C bis 80 °C (Fehler $\Delta\rho = 0,04 \text{ kg/m}^3$ für Wasser, $\Delta\rho = 0,03 \text{ kg/m}^3$ für 15%ige Saccharoselösung). Die Koeffizienten für die Temperaturkorrektur von Wasser und Zuckerlösung mit einem quadratischen Näherungspolynom führt Tabelle 2-2 auf.

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Maische wurde der Pfanneninhalt nach erfolgtem Maischen kurz aufgeheizt, so daß enzymatische Reaktionen zum Erliegen kamen und dann abkühlen gelassen. Aus dieser Temperaturrampe lassen sich die Korrekturparameter ableiten.

Gleichung 2-7 korrigiert in Verbindung mit den Koeffizienten aus Tabelle 2-2 die Dichte auf eine Bezugstemperatur von 60 °C.

$$\rho_{\text{korr.}} = \rho / f_{\text{korr.}}(\vartheta) \text{ mit } f_{\text{korr.}}(\vartheta) = k_0 + k_1 \cdot \vartheta + k_2 \cdot \vartheta^2 \quad (2-7)$$

Tabelle 2-2: Koeffizienten für die Korrekturgleichung Gleichung 2-7.

	k_0	k_1	k_2
Wasser (nach [84])	1,020	$-1,597 \cdot 10^{-04}/^\circ\text{C}$	$-3,018 \cdot 10^{-06}/(^\circ\text{C})^2$
Zucker 15% (nach [85])	1,022	$-2,071 \cdot 10^{-04}/^\circ\text{C}$	$-2,587 \cdot 10^{-06}/(^\circ\text{C})^2$
Maische	1,022	$-2,025 \cdot 10^{-04}/^\circ\text{C}$	$-2,777 \cdot 10^{-06}/(^\circ\text{C})^2$

Maische zeigt ein ähnliches Temperaturverhalten der Dichte wie eine 15%ige Saccharoselösung. Wasser unterscheidet sich von den Koeffizienten her etwas, im relevanten Temperaturbereich zwischen 40 °C und 80 °C beträgt die Abweichung der berechneten Korrekturfaktoren zwischen Wasser und Maische jedoch nur maximal 0,1 %.

Ergebnisse

Obgleich der Filterhydrozyklon Partikel aus der Maische teilweise entfernt, üben diese einen maßgeblichen Einfluß auf die Dichtemessung aus. Abbildung 2-21 stellt die online gemessene Dichte dem im Labor gemessenen Referenzextrakt gegenüber. Um die Daten vergleichen zu können, wurden die Extraktwerte nach der Beziehung von Emmerich [85] auf Dichte bei 60 °C umgerechnet.

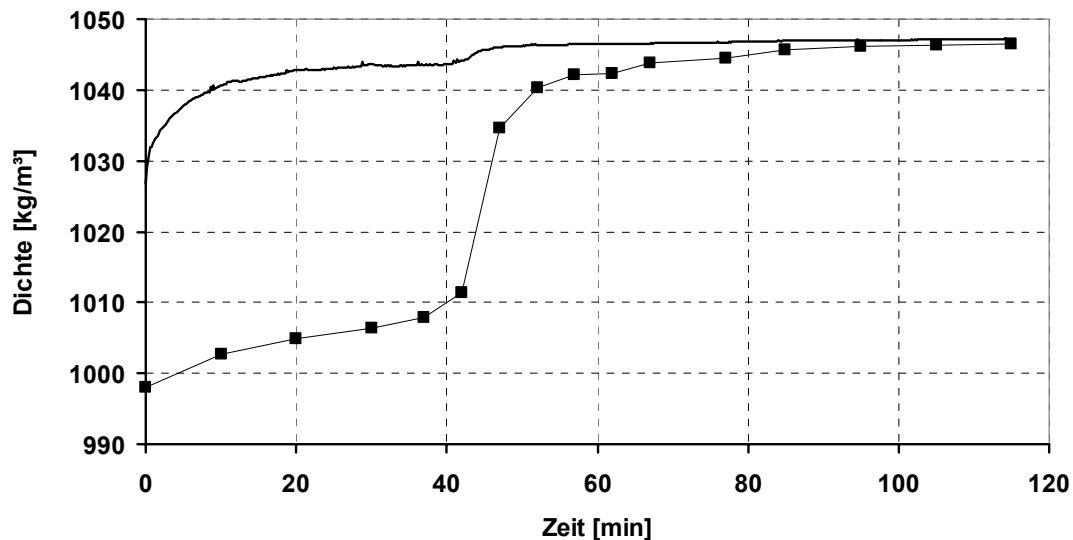


Abbildung 2-21: Dichte (durchgezogen) und Laborextrakt als Dichte berechnet (verbundene Punkte) von Pilsener Malz. Die Bezugstemperatur beträgt 60 °C.

Der Verlauf der Dichte weicht insbesondere vor der Verkleisterung der Stärke stark vom Verlauf des Extrakts ab. Der Grund liegt an der Anwesenheit von Partikeln, die der Hydrozyklon in der Anzahl zwar vermindert, aber nicht vollständig abscheidet. Brudzynski und Opolska [86] tabellieren die Dichte von Weizenstärkesuspension für verschiedene Stärkekonzentrationen. Näherungsweise finden die Werte hier für Gerstenstärke Verwendung. Auf der Basis dieser Daten ergibt die Dichtedifferenz zwischen Online-Messung und Laborextrakt einen Stärkegehalt der Meßflüssigkeit von ungefähr 10 %. Da die Maische einen Feststoffanteil von 20 % aufweist, bedeutet dies, daß der Filterhydrozyklon vor der Verkleisterung nur ungefähr die Hälfte der Feststoffe abtrennen kann.

Zwei Einflüsse können sich demnach die Dichtemessung auswirken:

1. Die Stärkekonzentration ändert sich. Vor der Verkleisterung bleibt sie weitgehend konstant, da die Stärke in den Körnern für die Amylasen nur schwer zugänglich ist [87]. Die Verkleisterung läßt die Stärkekristalle quellen und zerstört die Körner. Im

Anschluß zerlegen die amylytischen Enzyme die Stärke sehr schnell und bauen sie bis zum Ende des Maischens bis zur „Jodnormalität“ ab.

- Die Zuckerkonzentration ändert sich. In der Gesamtmaische bleibt die Stoffmenge konstant. Da hinzukommender Zucker nur aus abgebauter Stärke entstehen kann, erhöht sich die Zuckerkonzentration in dem Maße, in dem die Stärke abnimmt.

In der Meßflüssigkeit, die der Filterhydrozyklon bereitstellt, können die beiden Vorgänge jedoch nicht direkt ineinander umgerechnet werden, weil nicht bekannt ist, wieviel der Gesamtstärke den Filter des Hydrozyklons passiert und in die Meßstrecke gelangt. Ein Anstieg der Dichte kann dort sowohl von einer Erhöhung der Zuckerkonzentration als auch von einer Erhöhung der Stärkekonzentration herrühren.

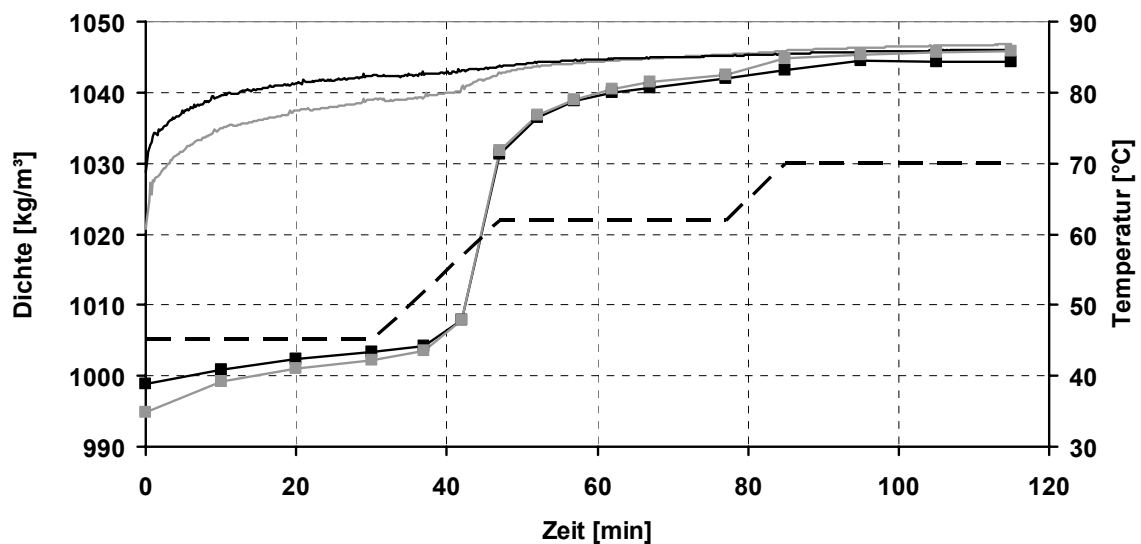


Abbildung 2-22: Dichte bezogen auf 60 °C von Spitzmalz grob (—) und fein (—) geschrotet. Die verbundenen Punkte geben zum Vergleich den als Dichte bei 60 °C berechneten Extrakt an.

Dies verdeutlicht Abbildung 2-22. Sie stellt die Dichte von zwei Maischen mit jeweils 100 % Spitzmalz gegenüber. Das Schrot der einen Maische (graue Linie) stammt aus einer Walzenschrotmühle mit 0,8 mm Walzenabstand, das der anderen (schwarze Linie) aus einer Hammermühle, die das Malz zu feinem Pulver zerschlägt. Während sich die Extraktkurven nur unwesentlich unterscheiden, besitzt die Pulverschrotmaische eine deutlich erhöhte Dichte vor der Verkleisterung, da mehr Partikel den Filter des Hydrozyklons passieren. Die Verkleisterung hat keine Auswirkung auf die Dichte bei der Pulverschrotmaische. Die zu erwartende Dichtezunahme durch die höhere Zuckerkonzentration in der Trägerflüssigkeit wird durch den Abbau der Stärkekörner ausgeglichen.

Demgegenüber ist bei der Walzenschrotmaische mit der Verkleisterung ein deutlicher Anstieg der Dichte zu verzeichnen. Er beruht zum einen sicherlich auf der erhöhten Extraktkonzentration der Trägerflüssigkeit. Hermann [27] zeigt, daß die Verkleisterung größere Partikel aufbrechen läßt, so daß der Mengenanteil der Partikel mit einem Durchmesser $D < 63 \mu\text{m}$ bei Grobschrot stark ansteigt. Da der Filterhydrozyklon eine Trenngrenze von ebenfalls ca. $60 \mu\text{m}$ besitzt und damit diesen Schrotanteil nicht abtrennt, erhöht sich mit der Verkleisterung auch der Feststoffanteil und folglich die Dichte der Meßflüssigkeit.

Abbildung 2-23 beschreibt die Dichte der Meßflüssigkeit während eines Eybenmaischverfahrens für Pilsner Malz und für Spitzmalz.

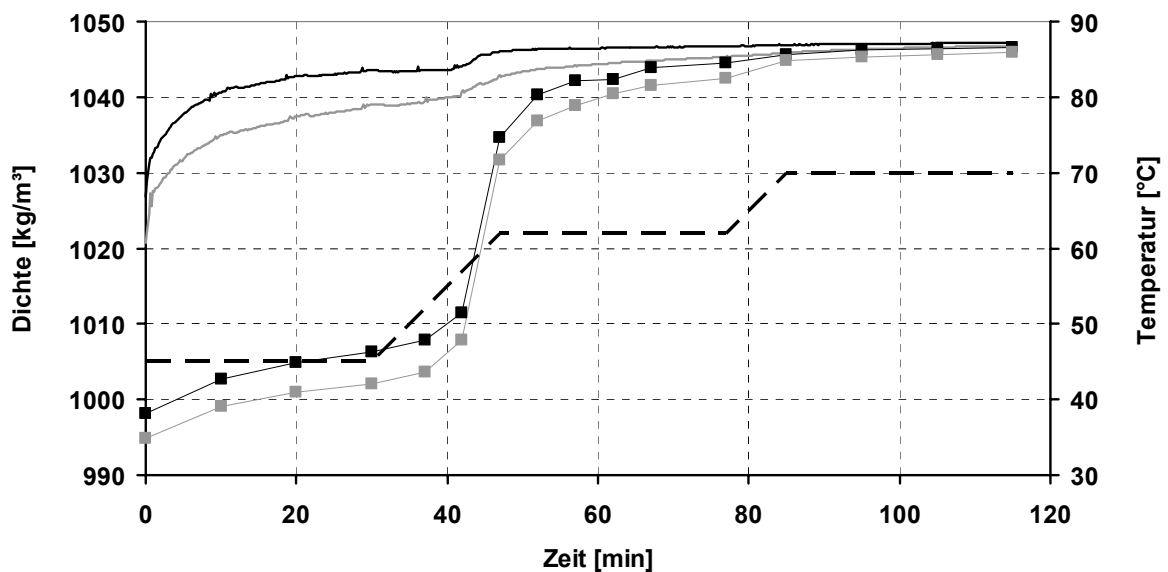


Abbildung 2-23: Auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturkorrigierte Dichte beim Maischen mit gut gelöstem (—) und unterlöstem Malz (—). Die verbundenen Punkte geben zum Vergleich den als Dichte bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ berechneten Extrakt an. Die gestrichelte Linie (---) kennzeichnet das Maischverfahren.

Die Dichte steigt kurz nach dem Einmaischn rasch an und bleibt dann während der ersten Rast auf einem fast konstanten Niveau. Mit Einsetzen der Verkleisterung nach ca. 40 Minuten erfolgt ein weiterer Anstieg der Dichte, die dann bis zum Schluß nur noch leicht zunimmt. Die Kurven zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den zwei Malzqualitäten. Pilsner Malz erreicht sowohl nach dem Einmaischn als auch nach der Verkleisterung sehr viel schneller das neue Niveau. Bei Spitzmalz nimmt die Dichte während des Maischens einen niedrigeren Wert ein, zeigt einen flacheren Verlauf und erreicht erst kurz vor Ende des Maischprozesses die gleiche Dichte wie Pilsner Malz. Auch hier spielen beide oben beschriebenen Effekte eine Rolle. Einerseits besitzt das schlecht gelöste Spitzmalz einen niedrigeren Extrakt der Trägerflüssigkeit. Andererseits entsteht aus schlecht gelöstem Malz ein

Schrot mit einem deutlich kleineren Feinanteil [88], so daß die Partikelkonzentration in der Meßflüssigkeit aus dem Filterhydrozyklon niedriger ist.

Die Dichte stellt damit nicht eine so aussagekräftige Meßgröße für die Schätzung des Extrakts dar, wie es zu vermuten gewesen wäre, da die anwesenden Partikel sie zu einem großen Teil beeinflussen. Sie bildet eine Sammelgröße aus Zuckerkonzentration der Trägerflüssigkeit und Stärkekonzentration der gesamten Meßflüssigkeit. Sie scheint jedoch insbesondere am Anfang des Maischens geeignet zu sein, unterschiedliche Malzqualitäten erkennen zu können

2.2.3 Schallgeschwindigkeit

Für die Schallgeschwindigkeit c von Flüssigkeiten gilt der Zusammenhang

$$c = \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot \kappa}},$$

wobei κ für die adiabatische Kompressibilität und ρ für die Dichte steht.

Die Schallgeschwindigkeit hängt damit von der Dichte und der Kompressibilität ab. Da die Kompressibilität jedoch eine Eigenschaft des betrachteten Mediums darstellt, übt die Zusammensetzung der Flüssigkeit ebenfalls einen Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit aus. Daher besitzt die Schallgeschwindigkeit einen anderen Informationsgehalt als die reine Dichtemessung. Analysengeräte nutzen die kombinierte Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessung z.B. zur Analyse von Bier [89], da die Dichtemessung allein, die Konzentrationsverhältnisse von Zucker, Alkohol und Wasser nicht zu bestimmen vermag.

Temperaturverhalten

Die Temperaturkorrektur der Schallgeschwindigkeit erfolgt analog zum Vorgehen bei der Leitfähigkeit (vgl. Abschnitt 2.1.4). Die Beziehung leitet sich experimentell von fertiger Maische in einem Temperaturbereich zwischen 40 °C und 80 °C ab.

Es existieren nur wenige theoretische Ansätze für das Temperaturverhalten der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten [90]. Insbesondere bei Flüssigkeitsgemischen können nur experimentell bestimmte Polynome die Abhängigkeit nähern. Für einen kleinen Temperaturbereich ± 20 °C liefern quadratische Polynome ein ausreichend genaues Ergebnis [91].

$$c_{\text{korr.}} = c / f_{\text{korr.}}(\vartheta) \quad \text{mit} \quad f_{\text{korr.}}(\vartheta) = k_2 (\vartheta - k_1)^2 + k_0 \quad (2-8)$$

Die gewählte Darstellung in der Scheitelpunktsform liefert in diesem Fall anschaulichere Ergebnisse, da der Scheitelpunkt im betrachteten Temperaturbereich liegt. Die Beziehung beschreibt eine Parabel mit einem Scheitelpunkt, der die Koordinaten (k_1/k_0) besitzt.

Tabelle 2-3: Temperaturkorrektur der Schallgeschwindigkeit. Koeffizienten für die Gleichung (2-8).

	k_2	k_1	k_0
Wasser	$-1.541 \cdot 10^{-05}$	72.3011/°C	1.0023/(°C) ²
Zucker 10%	$-1.525 \cdot 10^{-05}$	69.2578/°C	1.0013/(°C) ²
Zucker 20%	$-1.411 \cdot 10^{-05}$	66.0769/°C	1.0005/(°C) ²
Maische	$-1.452 \cdot 10^{-05}$	65.5310/°C	1.0004/(°C) ²

Es ergibt sich eine deutliche Abweichung im Temperaturverhalten zwischen Maische und Wasser. Das Temperaturverhalten von Maische kommt dem einer 20%igen Zuckerlösung am nächsten. Obwohl sich die Zuckerkonzentration in der Maische immer unter 20 % beläuft, liefert diese Gleichung auch am Anfang des Maischens deutlich bessere Ergebnisse als die Zucker- oder Wassergleichung. Ähnliche Beobachtungen macht Bindewald [92], der feststellt, daß Würze mit 12 % Extrakt sich wie eine 15%ige Zuckerlösung verhält.

Ergebnisse

Abbildung 2-24 beschreibt die Schallgeschwindigkeit von Spitzmalz und Pilsener Malz während eines Eybenmaisverfahrens. Nach einem sehr hohen Wert kurz nach dem Einmaischn sinkt die Schallgeschwindigkeit rasch ab, um bis zur Verkleisterung wieder gleichmäßig anzusteigen. Die Verkleisterung äußert sich in einer markanten Erhöhung der Schallgeschwindigkeit. Im weiteren Verlauf während der Zuckerrasten findet nur noch ein leichte Zunahme der Schallgeschwindigkeit statt.

Auch bei der Schallgeschwindigkeit zeigt sich ein Unterschied zwischen den beiden Malzqualitäten. Spitzmalz weist während des gesamten Maischprozesses eine niedrigere Schallgeschwindigkeit auf. Erst gegen Ende des Maischens nähern sich die beiden Kurven dann wieder an.

Für das sehr auffällige Maximum kurz nach dem Einmaischn findet sich keine eindeutige Erklärung. In der Literatur findet sich kein Hinweis, daß Suspensionen die Schallgeschwindigkeit erhöhen. Allenfalls dämpfen sie das Signal [90, 93]. Während das Maximum bei Grobschrotmaischn regelmäßig auftritt, bleibt es bei Pulverschrotmaischn vollständig aus (vgl. Abbildung 2-25). Offensichtlich bewirkt die Partikelzusammensetzung im Grobschrot meßtechnische Störungen, so daß sich die Geschwindigkeit scheinbar erhöht.

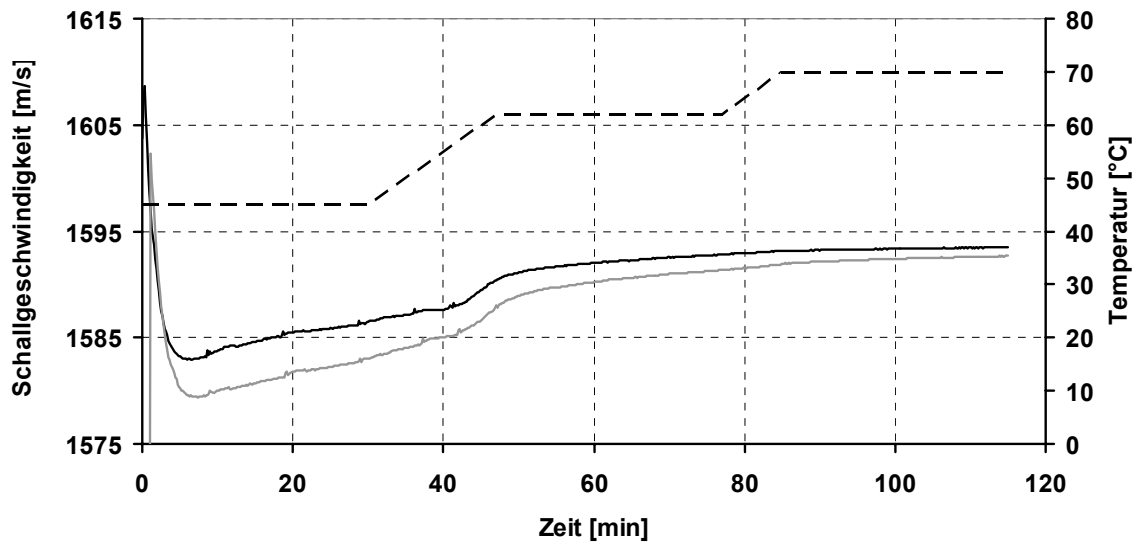


Abbildung 2-24: Auf 60 °C bezogene Schallgeschwindigkeit von Maische mit gut gelöstem Pilsener Malz (—) und unterlöstem Spitzmalz (—).

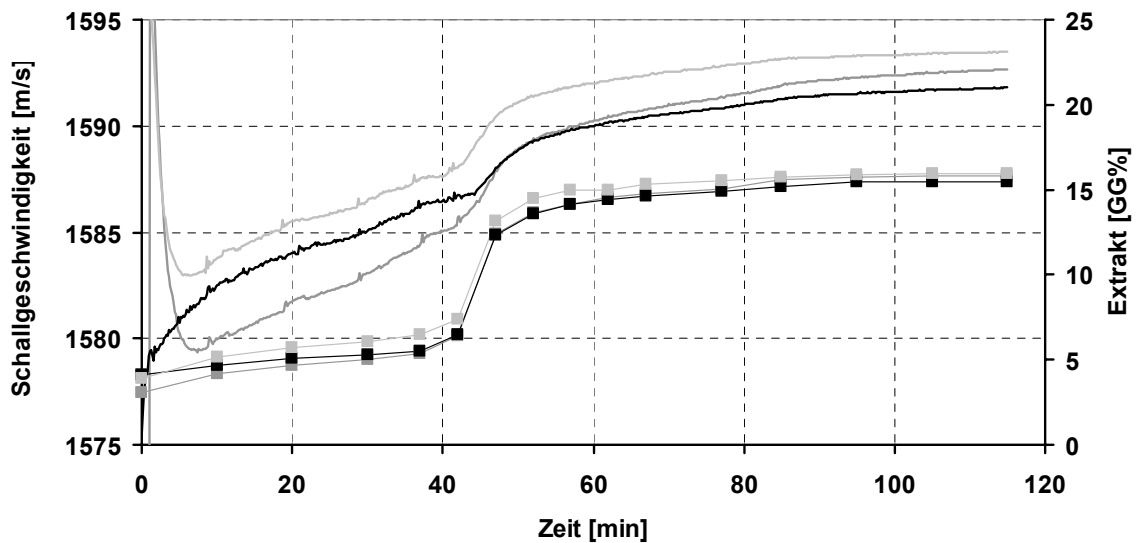


Abbildung 2-25: Gegenüberstellung von Extrakt (verbundene Punkte) und Schallgeschwindigkeit (durchgezogen) bei grob geschrotetem Pilsner Malz (—), grob geschrotetem Spitzmalz (—) und fein geschrotetem Spitzmalz (—).

Abbildung 2-25 zeigt den Extrakt und die Schallgeschwindigkeit für drei Maischversuche. Insgesamt stellt die Schallgeschwindigkeit ein deutlich besseres Maß für den Extrakt dar als die Dichte. Der Zusammenhang zwischen der Schallgeschwindigkeit und dem Extrakt vor und nach der Verkleisterung ist jedoch nicht derselbe.

2.2.4 pH-Wert

Beim hydrolytischen Abbau der Polymere Stärke und β -Glucan ist im Hauptweg der Reaktionen analog zur Leitfähigkeit nicht mit einer Änderung des pH zu rechnen. Der Abbau von Proteinen hingegen erzeugt Aminosäuren, die den pH beeinflussen. Zwar existieren viele Veröffentlichungen, die das pH-Niveau beim Maischen diskutieren [94, 95, 96, 97], die Veränderung des pH während des Maischens behandelt dagegen kein Autor.

Temperaturverhalten

Der pH hängt sehr stark von der Temperatur ab. Neben einer Messung des elektrischen Potentials an der Glaselektrode, muß für die pH-Bestimmung unbedingt auch eine Temperaturerfassung erfolgen. Die verwendete pH-Sonde InPro 3200 (Mettler-Toledo) besitzt daher einen integrierten Temperatursensor. Die Temperaturkorrektur erfolgt automatisch im Meßumformer und läßt sich von außen nicht beeinflussen. Sie arbeitet auch für Maische im Temperaturbereich 40 °C-80 °C mit einer Genauigkeit, die sich innerhalb des Meßfehlers befindet.

Ergebnisse

Das Maischen beeinflußt den pH nur wenig (vgl. Abbildung 2-26). Die Schwankungen liegen im Bereich von $\pm 0,2$ bezogen auf den Wert am Anfang des Maischens. In der Regel beträgt der Meßbereich lediglich 0,2 pH. Auf Grund dessen scheint die absolute pH-Messung zu ungenau, so daß nur Abweichung des pH vom Wert zum Zeitpunkt $t = 5$ min, an dem Effekte durch das Einmaischen weitgehend abgeschlossen sind, in die Betrachtungen Eingang findet.

Die Kurven in Abbildung 2-26 zeigen einen charakteristischen Verlauf mit einem leichten Anstieg während der ersten Rast bis zur 30. Minute und einem ungefähr gleichen Absinken während des Aufheizens. Im Anschluß ist der Verlauf uneinheitlich. Es lassen sich jedoch zwei Tendenzen erkennen.

- Maischen mit Spitzmalz zeigen insgesamt einen kleineren pH-Anstieg als Maischen mit Pilsener Malz.
- Maischen mit verlängerten Rasten zeigen einen kleineren pH-Anstieg als solche mit kurzen Rasten. Dies könnte damit zusammenhängen, daß die saure Phosphatase die Pufferwirkung der Maische während der längeren Rast bei 45 °C erhöht, indem sie mehr Phosphate aus dem Malz herauslöst

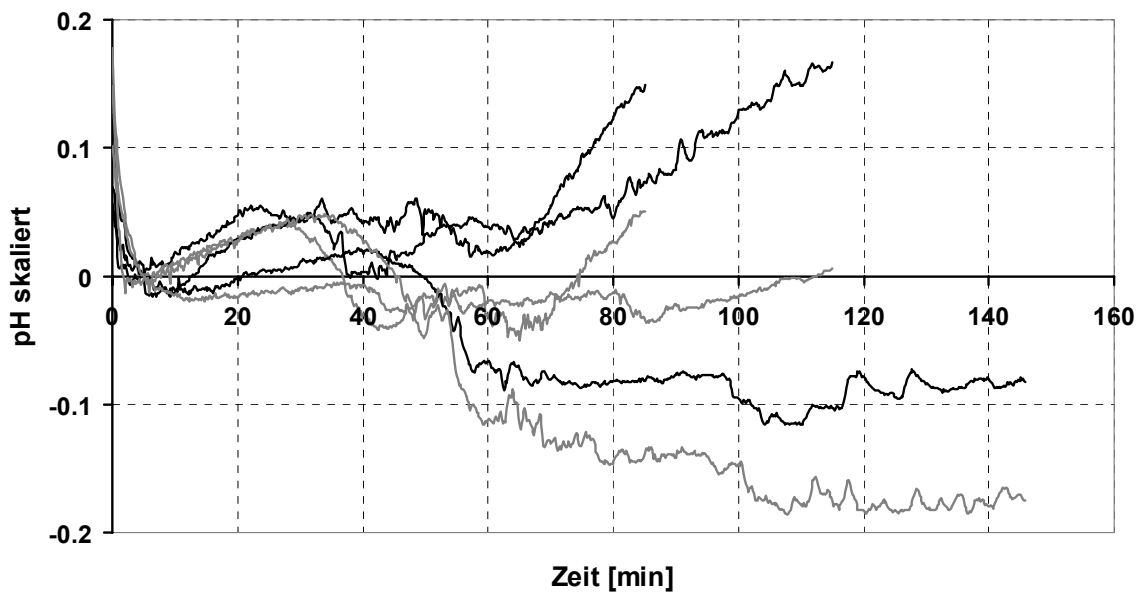


Abbildung 2-26: pH-Änderung von Maische mit gut gelöstem Pilsener Malz (—) und unterlöstem Spitzmalz (---) während eines Eybenmaischverfahrens. Bezugswert: pH zum Zeitpunkt $t = 5$ min).

Abschließend muß aber deutlich zum Ausdruck gebracht werden, daß die Aussagekraft bei dem kleinen Schwankungsbereich des pH aber nicht hoch ist und der pH-Wert sich nur mit Einschränkung zur Prozeßbeobachtung eignet. Beim Erstellen der Kalibrierungen stellt der pH-Wert daher auch eher einen Stör- als einen Informationsfaktor dar (vgl. Kapitel 2.3.2).

2.2.5 Jodwertmessung

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. Ein amyolytischer Abbau findet vor der Verkleisterung nur sehr langsam statt [87], so daß während der Eiweißrast die Extinktion kaum ansteigt. In die Stärkekörner kann sich das Jod nur schlecht einlagern.

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 (vgl. Fischer [64]).

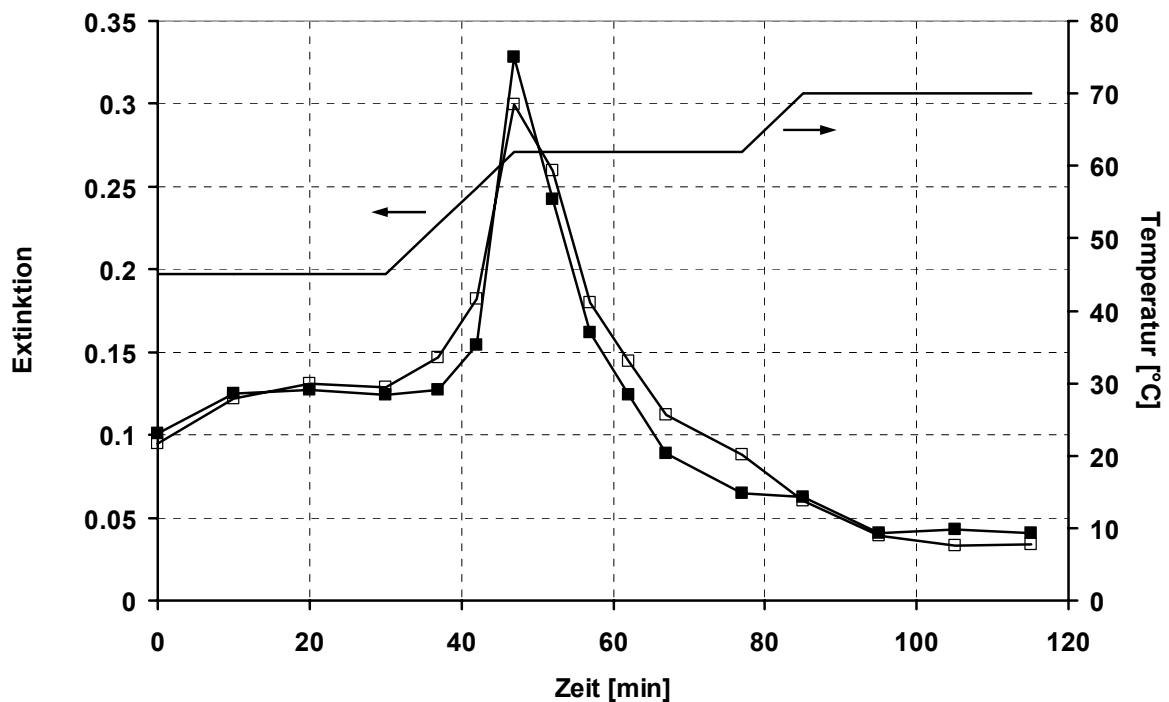


Abbildung 2-27: Zeitlicher Verlauf der Extinktion bei 578 nm während eines Eyben-Maischverfahrens mit Pilsner Malz (—■—) und Spitzmalz (—□—)[64].

2.2.6 Viskosität

In der Biotechnologie werden Kapillarviskosimeter bereits verwendet, um die Produktkonzentration in Fermentationsprozessen zu ermitteln [98, 99, 100]. Teilweise bestimmen die Autoren bei hochviskosen Medien die Fließkurven [101, 102].

Auch für die Beobachtung der Maischarbeit wird vorwiegend die Viskosität als Leitgröße diskutiert [22-27]. Die meisten Untersuchungen finden in diesem Zusammenhang in der vollständigen Maische statt, wobei Torsionsviskosimeter zum Einsatz kommen. Herrmann [26] verwendet als erster ein Kapillarviskosimeter zur Messung der Trägerflüssigkeit. Da er nicht-newtonsches Verhalten ausschließt, mißt er bei nur einer Schergeschwindigkeit. Die Ergebnisse in Kapitel 2.1.4 widersprechen jedoch der Annahme von Herrmann. In der vorliegenden Arbeit wurde daher mit zwei Viskosimetern bei unterschiedlichen Scherraten gemessen. Die Messungen mußten aus praktischen Gründen bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Während das kommerzielle Prozeßviskosimeter die Viskosität direkt in der Meßstrecke bei Prozeßtemperatur mißt, fanden die Messungen im selbstentwickelten Viskosimeter bei konstanten 20 °C statt. Eine Online-Änderung der Temperatur konnte mit dem verwendeten Thermostaten nicht realisiert werden. In der Online-Anwendung ließen sich damit keine

rheologischen Parameter wie der Fließindex bestimmt. Die Messung bei zwei Scherraten ermittelt dennoch ein Maß für die Abweichung vom newtonschen Verhalten.

Zusätzlich zu dem in Abschnitt 2.1.4 ausführlich beschriebenen selbstkonstruierten Viskosimeter für kleine Scherraten, schließt die Meßstrecke ein weiteres, kommerzielles Viskosimeter mit ein. Dieses erwies sich nur mit Einschränkungen geeignet, die Viskosität bei höheren Temperaturen zu messen. Eine Verbesserung der Genauigkeit bewirkt die im folgenden beschriebene umfangreiche Kalibrierung.

Kalibrierung und Temperaturkorrektur des Prozeßviskosimeters

Das verwendete Online-Viskosimeter KV100-25 arbeitet ebenfalls nach dem Prinzip eines Kapillarviskosimeters. Die mit konstantem Volumenstrom durch eine Kapillare geförderte Flüssigkeit verursacht einen Druckabfall, der proportional zur Viskosität der Flüssigkeit ist. Die Gleichung von Hagen-Poiseuille (2-4) beschreibt den Zusammenhang für newtonsche Fluide bei laminarer Strömung.

Da der Radius in der vierten Potenz steht, bewirken schon kleine Änderungen des Radius (z.B. durch Ablagerungen) beträchtliche Fehler bei der Messung der Viskosität. Es erwies sich daher als notwendig, das Viskosimeter vor jedem Maischversuch zu kalibrieren. Dies geschieht mit Hilfe von Wasser bei 45 °C, das kurz vor dem Einmischen ohnehin gemessen wird ($\eta_{\text{Ref}} = 0.596 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), in einem für die Versuche relevanten Temperaturbereich.

Darüber hinaus zeigt das Viskosimeter ein anormales Temperaturverhalten. Anstatt einer mit der Temperatur monoton sinkenden Viskosität wies es ein Minimum zwischen 50 und 60 °C mit anschließend wieder steigenden Viskositäten auf (Abbildung 2-28). Möglicherweise ist der von einer Zahnrادpumpe geförderte Volumenstrom auf Grund der Ausdehnung des umliegenden Gehäuses nicht konstant. Die Temperaturkorrektur muß demnach eine temperaturabhängige Gerätekorrektur mit einschließen.

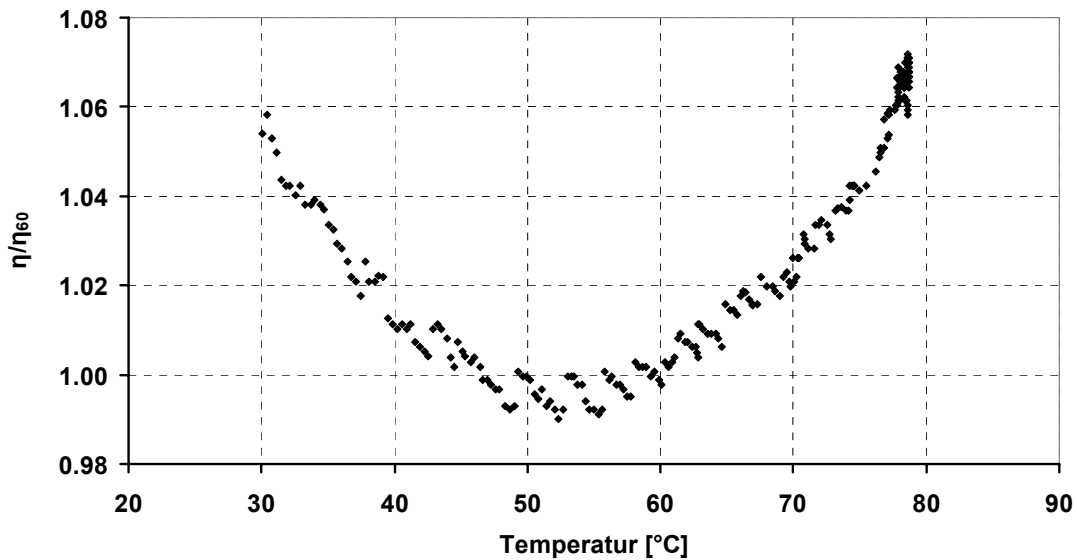


Abbildung 2-28: Verlauf der Viskosität (bezogen auf die Viskosität bei 60 °C) über die Temperatur bei dem verwendeten Viskosimeter.

Oberhalb von 40° C beschreibt die Arrheniusbeziehung die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser mit großer Genauigkeit. Als Grundlage für die Schätzung der Parameter dienen die tabellierten Werte aus [103].

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (2-9)$$

bzw. in der logarithmierten Form:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2-10)$$

Für den Temperaturbereich von 313,15 K bis 353,15 K (40 °C bis 80 °C) ergeben sich folgende Parameter:

$$A = 2,957 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad E_a = 1,403 \cdot 10^4 \text{ J/mol.}$$

Mit $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ entsteht für den Temperaturbereich von 313,15 K bis 353,15 K der Zusammenhang:

$$\eta = 2,957 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{1,688 \cdot 10^3 \text{ K}}{T}} \text{ Pa} \cdot \text{s}. \quad (2-11)$$

Auch für Zuckerlösungen wurde das Temperaturverhalten nach der Arrhenius-Beziehung untersucht. Da für Konzentrationen unter 20 % keine temperaturabhängigen Viskositätswerte

für Zuckerlösungen tabelliert sind, berechnen sich die Referenzwerte nach einem Näherungsmodell von Bouchard und Grandjean [104]. Zuckerlösungen bis 20 % zeigen dabei keine Abweichung zum Temperaturverhalten des Wassers, so daß die Temperaturkorrektur auf der Basis von Gleichung (2-11) erfolgen kann.

Die vollständige Korrektur des Viskosimeters baut sich wie folgt auf:

1. Einpunktkalibrierung des Viskosimeters bei 45 °C.
2. Korrektur des anormalen Temperaturverhaltens: Der Quotient $f_{Korr.}$ aus gemessener und Referenzviskosität von Wasser weist ein lineares Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur auf:

$$f_{korr.} = -1,287 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\vartheta}{^{\circ}\text{C}} + 1,574, \quad r^2 = 0,99.$$

3. Eigentliche Temperaturkorrektur auf 60 °C auf Basis der Arrheniusbeziehung (T in K)

$$\frac{\eta}{\eta_{60}} = e^{1,688 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333,15 \text{ K}} \right)}.$$

Ergebnisse

Abbildung 2-29 präsentiert die Ergebnisse von Messungen mit dem Prozeßviskosimeter. Während der Eiweißrast steigt die Viskosität an. Dies ist wahrscheinlich weniger mit der Lösung der Proteinen zu erklären, als vielmehr mit dem allgemeinen Lösen von Feststoffen und einer Zunahme an Partikeln in der Meßflüssigkeit. Dies äußert sich wie bei anderen Größen wie Leitwert, Dichte und Schallgeschwindigkeit in einem niedrigeren Wert für die Maische mit Spitzmalz, da für Maischen aus schlecht gelöstem Malz weniger Partikel im Feinanteil zu erwarten sind [88].

Die Verkleisterung bewirkt einen typischen „Verkleisterungspeak“, den die Zunahme an hochmolekularen Substanzen und der größere Volumenanteil der Stärkekörner in der Meßflüssigkeit bewirken. Im Anschluß nimmt die Viskosität wieder ab, weil amylolytische Enzyme die Stärkepartikel zu niedermolekularen Di- und Trisacchariden zerlegen. Diese Phase des Maischens trägt in der Brauersprache daher auch den treffenden Namen „Verflüssigung“ [83]. Die Abnahme der Viskosität verläuft bei gut gelöstem Malz schneller und vollständiger als bei schlecht gelöstem. Während gut gelöstes Malz das Viskositätsniveau vor der Verkleisterung wieder erreicht, sinkt sie bei Spitzmalz auf einen höheren Wert ab.

In Abbildung 2-30 ist zum Vergleich die Messung bei einer Schergeschwindigkeit von 8/s dargestellt. Der Verläufe gleichen denen in Abbildung 2-29, allerdings ist der Viskositätsanstieg zur Zeit der Verkleisterung weitaus stärker ausgeprägt. Einem Anstieg von ca. 30 % bei hohen Scherraten steht ein Anstieg von ca. 120 % bei 8/s gegenüber.

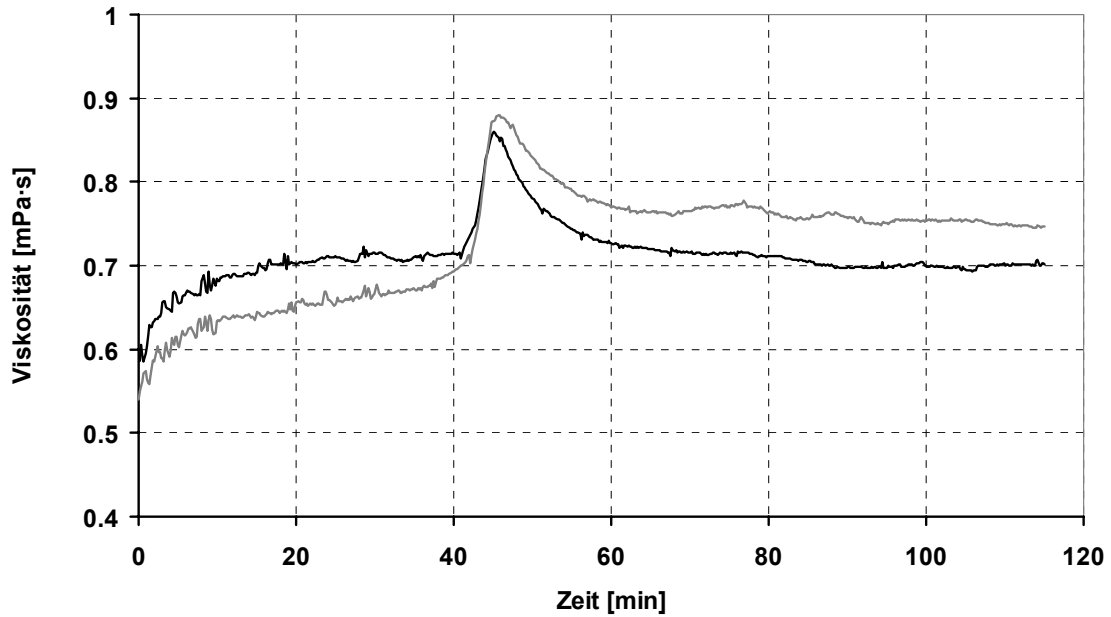


Abbildung 2-29: Viskosität von Pilsener Malz (—■—) und Spitzmalz (—■—) während des Maischverlaufs gemessen mit dem Prozeßviskosimeter bei Prozeßtemperatur und korrigiert auf 60 °C.

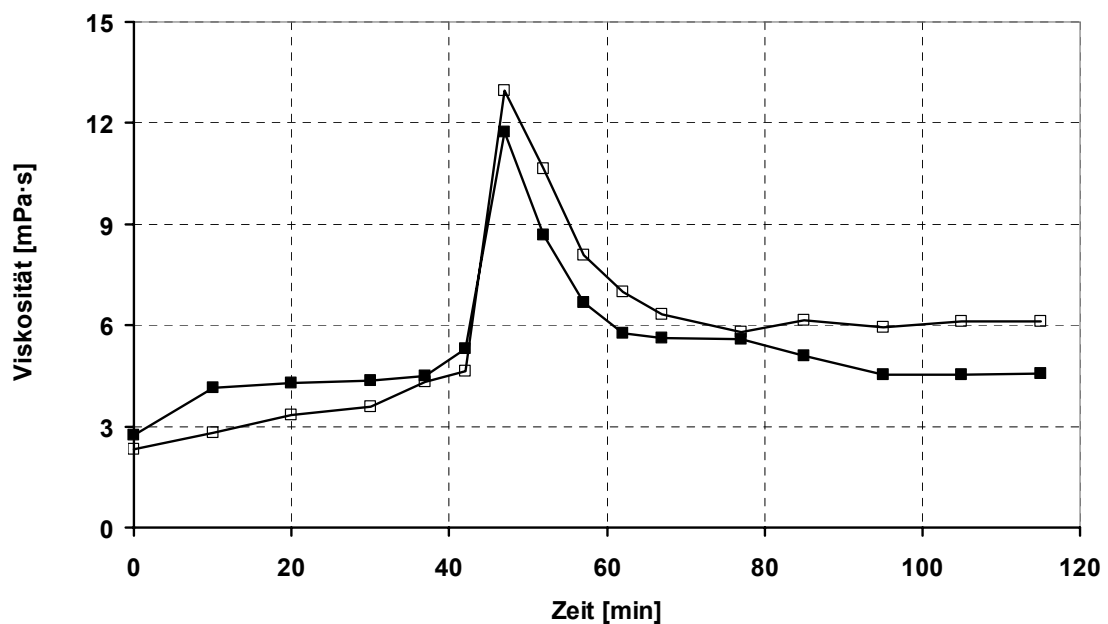


Abbildung 2-30: Viskosität während des Maischens mit Pilsener Malz (—■—) und Spitzmalz (—□—) gemessen mit dem selbstentwickelten Viskosimeter bei einer Scherrate ca. 8/s und bei einer Temperatur von 20 °C.

Einen deutlichen Hinweis auf die Strukturviskosität der Meßflüssigkeit aus dem Filterhydrozyklon gibt eine Gegenüberstellung mit der Viskosität reiner Zuckerlösung. Gegen Ende des Maischens weist die Trägerflüssigkeit einen Extrakt von ungefähr 15 % auf. Das entspricht einer Viskosität von ungefähr 1,6 mPa·s bei 20 °C und 0,7 mPa·s bei 60 °C [104]. Die Viskosität bei hoher Scherrate weicht nur unwesentlich von diesem Wert ab. Partikel und langkettige Moleküle wirken sich nicht auf die Viskosität aus. Dagegen liegt die bei niedriger Scherrate gemessene Viskosität auch gegen Ende des Maischens eindeutig über dem Referenzwert.

2.3 Online-Schätzung wichtiger Inhaltsstoffe mittels multivariater Kalibrierung

Der enzymatische Abbau unlöslicher Malzbestandteile zu löslichen Würzeinhaltsstoffen gliedert sich in die Proteolyse (Eiweißabbau), die Cytolyse (Zellwandabbau) und die Amylolyse (Stärkeabbau). Dickel [11] schlägt folgende schnell zu bestimmende Größen als Maß für den jeweiligen enzymatischen Abbau in der Maische vor:

- FAN (freier Aminostickstoff): Ninhydrin bildet mit freien Aminogruppen einen Farbstoff, dessen Konzentration sich photometrisch messen läßt (vgl. Kapitel 4.4). Die Anzahl freier Aminogruppen dient als Maß für den proteolytischen Abbau. Dickel [11] zeigt, daß der viel einfacher zu bestimmende FAN-Verlauf beim Maischen mit der Referenzmethode nach Kjeldahl [6] für den Gesamteiweißgehalt korreliert.
- β-Glucan: β-Glucan steht als Oberbegriff für die β-glycosidisch verbundenen Kohlenhydrate im Malz. Den Hauptanteil stellen Cellulose und Hemicellulose, die in den Zellwänden als Gerüstsubstanz vorkommen. Auch wenn die Mälzarbeit die cytolytische Lösung und damit den β-Glucangehalt maßgeblich bestimmt, kann das Maischen die Konzentration teilweise noch beeinflussen. Von großer Bedeutung ist das β-Glucan für das Gelingen nachgeschalteter Prozesse (Läutern, Filtrieren).
- Extrakt: Der Extrakt erfaßt damit die Gesamtheit der in der betrachteten Flüssigkeit (Würze, Bier) gelösten Substanzen. Da die Abbauprodukte der Stärke hier den größten Anteil stellen, kann der Extrakt als Maß für den amylolytischen Abbau gelten.

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt wurde, können bereits einzelne Online-Messungen technologisch sinnvoll gedeutet werden. Der folgende Abschnitt zeigt, daß eine multivariate Datenauswertung es ermöglicht, die Konzentrationen der oben erwähnten Leitkomponenten online zu schätzen. Kapitel 2.3.1 beschreibt zunächst die verwendeten Kalibrierverfahren. Kapitel 2.3.2 präsentiert die Ergebnisse der verschiedenen Kalibriermethoden.

2.3.1 Multivariate Kalibrationsverfahren

2.3.1.1 Datenvorverarbeitung

Das Skalieren von Daten entspricht einer Änderung der Länge der Koordinatenachsen. Da die Hauptkomponentenanalyse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate arbeitet, erhalten Variablen mit einer großen Varianz große Loadings. Für die richtige Interpretation von PCA-Modellen erweist es sich somit als unerlässlich, die Variablen auf eine einheitliche Varianz zu skalieren. Lediglich bei fast konstanten Werten sollte die Skalierung auf eine einheitliche Varianz wegfallen. Leichtes Rauschen in den Daten würde sonst einen zu großen Einfluß auf das Modell erhalten [35].

Die am weitesten verbreitete Art der Vorverarbeitung ist das *Autoskalieren* der Spalten, wobei zunächst der Spaltenmittelwert m subtrahiert und anschließend durch die Standardabweichung d dividiert wird [105]. \mathbf{Z} sei die autoskalierte Form der $n \times p$ Matrix \mathbf{X} . Dann gilt für jedes skalierte Element z_{ij}

$$z_{ij} = \frac{(x_{ij} - m_j)}{d_j} \quad (2-12)$$

mit $i = 1, \dots, n$ und $j = 1, \dots, p$ sowie

$$m_j = \frac{1}{n} \sum_i^n x_{ij} \quad (2-13)$$

und

$$d_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_{ij} - m_j)^2. \quad (2-14)$$

Neben dem Autoskalieren existieren weitere Formen der Datenvorverarbeitung. Eine Übersicht gibt z.B. [109].

2.3.1.2 Multiple lineare Regression (MLR)

Einfache lineare Regression

Die lineare Regression [vgl. 106] verknüpft eine unabhängige Variablen x und eine abhängigen Variablen y . Bilden diese Größen einen Prozeß ab, so dient die Regression der mathematischen Abstraktion, d.h. der Modellbildung. Das Modell setzt dabei einen linearen Zusammenhang

$$y = \beta_0 + \beta_1 x \quad (2-15)$$

voraus. Die Parameter β_0 und β_1 geben den Achsenabschnitt und die Steigung des Modells an. Bei einer endlichen Stichprobe ergeben sich für β_0 und β_1 die Schätzwerte b_0 und b_1 :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x. \quad (2-16)$$

Die Ermittlung erfolgt so, daß der Fehler E zwischen den berechneten Werten \hat{y}_i und den gemessenen Werten y_i nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate ein Minimum annimmt:

$$E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2. \quad (2-17)$$

Der unabhängigen Variablen x wird dabei Fehlerfreiheit unterstellt.

Multiple lineare Regression

Die multiple lineare Regression erweitert die mathematische Abstraktion auf den Fall, daß für einen Meßwert y mehrere unabhängige Variablen x_1, x_2, \dots, x_m vorliegen.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_m x_m = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i \quad (2-18)$$

Im folgenden werden n Beobachtungen y_1, y_2, \dots, y_n bei n Kombinationen von x_1, x_2, \dots, x_m betrachtet ($n > m$). Das Modell läßt sich für jeden Meßwert y_i ($i = 1, 2, \dots, n$) als

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_m x_{im} + \varepsilon_i \quad (2-19)$$

schreiben, wobei ε_i die Abweichung zwischen dem i -ten Meßwert und dem Modellberechnung bezeichnet. Die Matrixschreibweise vereinfacht die Darstellung von (2-19) zu

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}_0 \boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2-20)$$

mit $\mathbf{y} = [y_1 \ y_2 \ \dots \ y_n]^T$, $\mathbf{X}_0 = [\mathbf{1} \ \mathbf{X}] = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix}$, $\boldsymbol{\beta} = [\beta_0 \ \beta_1 \ \dots \ \beta_m]^T$,

$\boldsymbol{\varepsilon} = [\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ \dots \ \varepsilon_n]^T$ und $p = m + 1$. Die Einsen in der ersten Spalte von \mathbf{X}_0 erlauben es, den Achsenabschnitts β_0 zu bestimmen, sofern die Daten vorher nicht zentriert wurden. Es kann gezeigt werden [107], daß

$$\mathbf{b} = [b_0 \ b_1 \ \dots \ b_m]^T = (\mathbf{X}_0^T \mathbf{X}_0)^{-1} \mathbf{X}_0^T \mathbf{y} \quad (2-21)$$

eine Schätzung nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate von $\boldsymbol{\beta}$ darstellt (vgl. Gleichung 2-17). Mit diesen Regressionskoeffizienten und gegebenem \mathbf{X}_0 kann $\hat{\mathbf{y}}$ bestimmt werden:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}_0 \mathbf{b}. \quad (2-22)$$

Es ist zu beachten, daß (2-21) nur dann eine Lösung besitzt, wenn $\mathbf{X}_0^T \mathbf{X}_0$ nicht singular ist und damit die Inverse $(\mathbf{X}_0^T \mathbf{X}_0)^{-1}$ existiert. Singularität (d.h. $\det(\mathbf{X}_0^T \mathbf{X}_0) = 0$) entsteht dann, wenn sich zumindest eine unabhängige Variable als Linearkombination anderer unabhängiger Variablen berechnet. Exakte Korrelationen oder Kollinearitäten treten in der Praxis nicht sehr häufig auf, so daß die Inverse von $\mathbf{X}_0^T \mathbf{X}_0$ in der Regel berechnet werden kann. Sehr häufig kommt jedoch der Fall vor, daß sich Variablen annähernd gleich verhalten (z.B. benachbarte Wellenlängen in Absorptionsspektren). Dann ist die Determinante zwar nicht gleich Null, aber sehr klein. Aus solchen schlecht konditionierten $\mathbf{X}_0^T \mathbf{X}_0$ -Matrizen resultieren instabile Schätzungen der Regressionsparameter. Instabil bedeutet in diesem Zusammenhang, daß kleine Änderungen der Regressoren große Änderungen bei den Regressionskoeffizienten zur Folge haben. Eine sinnvolle Reduzierung der unabhängigen Variablen löst dieses Problem. Dies kann entweder direkt (Auswahl von geeigneten Wellenlängen aus ganzen Spektren) oder indirekt (z.B. Hauptkomponentenanalyse, siehe folgendes Kapitel) geschehen.

2.3.1.3 Hauptkomponentenanalyse

Grundlage der multivariaten Datenanalyse ist die Hauptkomponentenanalyse, die z.B. auf der Basis der Singulärwertzerlegung erfolgen kann. Dabei wird eine Matrix \mathbf{X} nach der Vorschrift

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{V}^T \quad (2-23)$$

$n \times p$ $n \times r$ $r \times r$ $r \times p$

zerlegt, wobei \mathbf{U} ein $n \times r$ spaltenorthonormale Matrix mit den Eigenvektoren von $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$, \mathbf{V} eine $p \times r$ spaltenorthonormale Matrix mit den Eigenvektoren von $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ und $\boldsymbol{\Lambda}$ eine $r \times r$ Diagonalmatrix sind. $\boldsymbol{\Lambda}$ enthält in der Hauptdiagonalen die positive Wurzel der entsprechenden Eigenwerte von $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$ bzw. $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ (Die Eigenwerte von $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ und $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$ sind identisch). Die Zahl r der von Null verschiedenen Eigenwerte entspricht dem Rang der Matrix. r kann maximal den kleineren Wert von p oder n annehmen. Da \mathbf{U} eine orthonormale Basis für den Spaltenvektorraum von \mathbf{X} darstellt, d.h. den gleichen Vektorraum wie \mathbf{X} aufspannt, eignet sich \mathbf{U} in besonderer Form für anschließende Regressionsanalysen, wobei das Kollinearitätsproblem entfällt.

In der Chemometrie ist die Darstellung

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T \quad (2-24)$$

gebräuchlicher, da diese Zerlegung in zwei Matrizen aus dem weit verbreiteten NIPALS-Algorithmus resultiert. Die Spaltenvektoren der Matrix $\mathbf{P} = \mathbf{V}$ entsprechen den Richtungsvektoren des neuen Koordinatensystems. Sie können auch als Gewichtungen interpretiert werden, mit denen die p Größen in die Berechnung der r Hauptkomponenten eingehen. Daher trägt sie auch die Bezeichnung *Loadingmatrix*. Die Matrix $\mathbf{T} = \mathbf{U}\mathbf{A}$ heißt *Scorematrix*. In ihr befinden sich in den Spalten die sogenannten Hauptkomponenten. Dies sind die Koordinaten in dem neuen, von \mathbf{P} vorgegebenen Koordinatensystem.

Abbildung 2-31 stellt die Zerlegung anschaulich dar. Die Matrix \mathbf{X} zerfällt in r Matrizen \mathbf{M}_r , die jeweils den Rang 1 besitzen. Jede Matrix \mathbf{M}_r entsteht aus dem Produkt der Vektoren \mathbf{t}_r und \mathbf{p}_r^T , die in den Matrizen \mathbf{T} und \mathbf{P} zusammengefaßt sind.

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\mathbf{X}} = \boxed{\mathbf{M}_1} + \boxed{\mathbf{M}_2} + \cdots + \boxed{\mathbf{M}_r} \\
 \\
 \boxed{\mathbf{X}} = \begin{array}{c} \mathbf{p}'_1 \\ | \\ \mathbf{t}_1 \end{array} + \begin{array}{c} \mathbf{p}'_2 \\ | \\ \mathbf{t}_2 \end{array} + \cdots + \begin{array}{c} \mathbf{p}'_r \\ | \\ \mathbf{t}_r \end{array} \\
 \\
 = \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{P}'} \\ | \\ \boxed{\mathbf{T}} \end{array}
 \end{array}$$

Abbildung 2-31: Schematische Darstellung der Hauptkomponentenanalyse (vgl. [108]). Oben: die Matrix \mathbf{X} mit Rang r als Summe von r Matrizen \mathbf{M} mit Rang 1. Unten: \mathbf{M} als Produkt der Vektoren \mathbf{p} und \mathbf{t} .

Da es sich bei \mathbf{V} um eine orthonormale Matrix handelt, kann Gleichung (2-24) wegen $\mathbf{P}^T\mathbf{P}=\mathbf{I}$ auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{array}{ccc}
 \mathbf{X} & \mathbf{P} & = & \mathbf{T} \\
 n \times p & p \times r & & n \times r
 \end{array} \quad (2-25)$$

Mit der aus einem Kalibrierdatensatz erhaltenen Matrix \mathbf{P} können damit für unbekannte neue Testdatensätze die Scores berechnet werden.

Bei realen Datensätzen wird der Rang r einer $n \times p$ Matrix auf Grund von verrauschten Daten meistens den kleineren Wert von n oder p annehmen und damit von vollem Rang sein. Allerdings sind in der Regel einige der Element von \mathbf{A} sehr klein, so daß sie vernachlässigt werden können. Die Anzahl der verbleibenden Komponenten entspricht dann dem sogenannten Pseudorang $r^* < r$.

Es existieren verschiedene Methoden, die geeignete Anzahl an Faktoren zu bestimmen. Bei einigen erfolgt die Auswahl mehr intuitiv über empirische Verfahren, bei anderen werden statistische Kriterien festgelegt [109]. Es hat sich gezeigt, daß kein Verfahren den anderen überlegen ist und daß letztendlich das Ergebnis in der Praxis entscheidet, so daß die einfachen Verfahren wohl die größte Verbreitung gefunden haben [110]. Hier seien zwei Verfahren kurz vorgestellt.

Scree-plot

Der Scree-plot stellt die verbleibende Varianz als Funktion der verwendeten Faktoren dar. Die verbleibende Varianz ist für den r^* -ten Faktor definiert als:

$$V(r^*) = \sum_{k=r^*+1}^r \lambda_k^2 \quad \text{mit } 1 \leq r^* < r. \quad (2-26)$$

Es wird angenommen, daß die strukturellen Faktoren Schritt für Schritt weniger Varianz der Daten erklären, während die Faktoren, die Zufallsfehler repräsentieren, gleich große Eigenwerte besitzen sollten. Es ist daher zu erwarten, daß der Scree-plot an der Stelle, an der keine weitere strukturelle Information vorliegt, abknickt und mit konstanter Steigung gegen Null läuft.

Cross validation (Kreuzvalidierung)

Cross validation basiert auf dem Prinzip der internen Validierung. Das bedeutet, daß der gesamte Datensatz sowohl der Modellierung als auch der Validierung dient. Ein Teil der Daten wird entfernt und mit den verbliebenen unter Verwendung von $m = 1 \dots M$ Hauptkomponenten geschätzt. Dies wird für jedes m so lange wiederholt, bis jeder Wert des Datensatzes einmal entfernt worden ist. Die Fehler zwischen Vorhersage und tatsächlichem Wert werden summiert. Das m mit dem niedrigsten Gesamtfehler stellt die optimale Zahl an Faktoren dar.

Wold [111] nutzt Cross validation erstmals, um die Zahl der erforderlichen Hauptkomponenten zu bestimmen. Eastment und Krzanowski [112] erweitern und verbessern den Ansatz von Wold. Der folgende Abschnitt beschreibt kurz das Vorgehen von Eastment und Krzanowski.

Die Singulärwertzerlegung der Matrix \mathbf{X} sei $\mathbf{X} = \mathbf{USV}^T$. Unter Verwendung von R Hauptkomponenten kann jeder Datenpunkt nach der Singulärwertzerlegung beschrieben werden als:

$$x_{ij} = \sum_{r=1}^R u_{ir} s_{rr} v_{rj} + e_{ij} . \quad (2-27)$$

Wobei x_{ij} , u_{ir} , s_{rr} , v_{rj} und e_{ij} Elemente von $\mathbf{X}(I \times J)$, $\mathbf{U}(I \times R)$, $\mathbf{S}(R \times R)$, $\mathbf{V}^T(R \times J)$ und $\mathbf{E}(I \times J)$ sind. Um einen Schätzwert für x_{ij} im Sinne der internen Validierung erhalten zu können, muß jeder der Parameter u_{ir} , s_{rr} , v_{rj} als Schätzwert zur Verfügung stehen, ohne das x_{ij} in deren Berechnung eingeht.

$\hat{\mathbf{U}}\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{V}}^T$ sei die Zerlegung der Matrix \mathbf{X} mit entfernter j -ter Spalte ($I \times (J-1)$). $\overline{\mathbf{U}}\overline{\mathbf{S}}\overline{\mathbf{V}}^T$ sei die Zerlegung der Matrix \mathbf{X} mit entfernter i -ter Zeile ($(I-1) \times J$). Ein Schätzwert von u_{ir} erfordert, daß alle i Zeilen vorhanden sind. Daher findet \hat{u}_{ir} aus $\hat{\mathbf{U}}$ Verwendung. Analog dazu benötigt v_{rj} alle j Spalten, so daß hier \hat{v}_{rj} aus $\hat{\mathbf{V}}^T$ zur Anwendung kommt. s_{rr} kann sowohl aus $\hat{\mathbf{S}}$ als auch aus $\overline{\mathbf{S}}$ stammen und wird deshalb aus \hat{s}_{rr} und \overline{s}_{rr} zusammengesetzt. Der vollständige Schätzwert \hat{x}_{ij}^R für x_{ij} unter Verwendung von R Komponenten lautet demnach:

$$\hat{x}_{ij}^R = \sum_{r=1}^R \hat{u}_{ir} \sqrt{\hat{s}_{rr}} \sqrt{\overline{s}_{rr}} \hat{v}_{rj} . \quad (2-28)$$

Nach dieser Beziehung berechnet sich \hat{x}_{ij}^R für $i = 1 \dots I$, $j = 1 \dots J$ und $R = 1 \dots \min(I, J) - 1$. Für jedes R wird der aufsummierte Schätzfehler berechnet (PRESS, predicted residual error sum of squares).

$$\text{PRESS}(R) = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_{ij} - \hat{x}_{ij}^R)^2 \quad (2-29)$$

Solange strukturelle Information in das Modell integriert wird, sollte sich die Fähigkeit, Werte vorherzusagen, verbessern, d.h. PRESS wird abnehmen. Sobald alle strukturelle Information in das Modell eingeflossen ist, wird sich PRESS mit weiteren einbezogenen Faktoren nicht mehr verbessern, sondern eher verschlechtern.

2.3.1.4 Principal Component Regression (PCR)

Die PCR setzt sich aus einer Hauptkomponentenanalyse und einer anschließenden Multiplen linearen Regression zusammen. Aus der Hauptkomponentenanalyse leiten sich latente Variablen (Scores Hauptkomponenten) ab, die in der anschließenden Regression Verwendung finden. Probleme durch Kollinearitäten eliminiert die Hauptkomponentenanalyse, so daß stabile, nicht überbestimmte Modelle entstehen.

Gleichung (2-30) gibt ein lineares Kalibrationsmodell in Vektorschreibweise an.

$$\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{XB} + \mathbf{1} \cdot \mathbf{b}_0 \quad (2-30)$$

$\hat{\mathbf{Y}}$ bezeichnet die mit den geschätzten linearen (\mathbf{B}) und konstanten (\mathbf{b}_0) Parametern geschätzten abhängigen Größen.

Um Skaleneffekte die spätere Schätzung nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate nicht beeinflussen zu lassen, werden alle Daten vorher autoskaliert (vgl. Kapitel 2.3.1.1):

$$\mathbf{X}_S = (\mathbf{X} - \mathbf{1} \cdot \bar{\mathbf{x}}) \cdot \mathbf{S}_X^{-1} \quad \mathbf{Y}_S = (\mathbf{Y} - \mathbf{1} \cdot \bar{y}) \cdot \mathbf{S}_Y^{-1}. \quad (2-31)$$

Die Zeilenvektoren $\bar{\mathbf{x}}$ und \bar{y} enthalten die Spaltenmittelwerte 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 (vgl. Kapitel 2.3.1.3).

$$\mathbf{X}_S = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T \quad (2-32)$$

$(n \times p)$ $(n \times r)$ $(r \times p)$

Von diesen r ($r = \text{rank}(X_S)$) Hauptkomponenten findet jedoch nur eine Teilanzahl k für die Kalibrierung Verwendung, so daß Gleichung 2-32 in einen Modellteil und einen Residuenteil zerfällt:

$$\mathbf{X}_S = \mathbf{T}_k \cdot \mathbf{P}_k^T + \mathbf{E}. \quad (2-33)$$

Bei der Bestimmung der k Komponenten stellt sich einerseits natürlich die Frage nach der Größe von k . Andererseits muß auch in Betracht gezogen werden, welche k Komponenten das Modell bilden sollen. Während der erste Punkt große Beachtung erfährt, wird der zweite Punkt meist vernachlässigt. Im nachfolgenden Abschnitt sollen zwei in dieser Arbeit verwendete Vorgehensweisen kurz erläutert werden.

Mit den Scores \mathbf{T}_k und den Referenzgrößen \mathbf{y} wird der Vektor \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.

$$\mathbf{b}_s = (\mathbf{T}_k^T \mathbf{T}_k)^{-1} \mathbf{T}_k^T \mathbf{y}_s \quad (2-34)$$

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

$$\mathbf{y}_{n,s} = \mathbf{x}_{n,s} \cdot \mathbf{P}_r \cdot \mathbf{b}_s \quad \text{mit} \quad \mathbf{T}_n = \mathbf{x}_{n,s} \cdot \mathbf{P}_r. \quad (2-35)$$

Berücksichtigt man die Skalierung nach Gleichung 2-31 entsteht nach einigen Umformungen das vollständige Kalibrationsmodell für unskalierte Rohwerte:

$$y_n = \mathbf{x}_n \cdot \underbrace{\mathbf{S}_X^{-1} \cdot \mathbf{P}_r \cdot \hat{\mathbf{b}}_s \cdot \mathbf{S}_Y}_{\mathbf{b}_1} + \underbrace{(\bar{y} - \bar{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{S}_X^{-1} \cdot \mathbf{P}_r \cdot \hat{\mathbf{b}}_s \cdot \mathbf{S}_Y)}_{b_0}. \quad (2-36)$$

Wahl der geeigneten Hauptkomponenten

Die Suche nach relevanten Faktoren behandelt bereits Kapitel 2.3.1.3 für die reine Hauptkomponentenanalyse. Dieser Abschnitt geht einen Schritt weiter und bezieht die abhängige Variable in das Auswahlverfahren mit ein, da nicht die möglichst gute Rekonstruktion von \mathbf{X} die höchste Priorität besitzt, sondern das gesuchte Modell die Beziehung zwischen den unabhängigen und der abhängigen Variablen möglichst gut und robust abbilden soll.

Als Maß für die Qualität des Modells dient seine Gültigkeit für unbekannte Daten ausgedrückt in den Kennzahlen PRESS (vgl. Gleichung 2-29) oder RMSPE (*root-mean-square value of the prediction error*).

$$\text{PRESS} = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2-37)$$

$$\text{RMSPE} = \sqrt{\frac{\text{PRESS}}{n}} \quad (2-38)$$

PRESS stellt die Summe der quadrierten Differenz zwischen den Referenzwerten y_i und den vorhergesagten Werten \hat{y}_i dar. RMSPE bezeichnet ein Maß für den zu erwartenden Fehler bei zukünftigen Messungen, besitzt aber nicht die statistische Aussagekraft eines Konfidenzintervalls [109].

Die Daten können von vornherein unterteilt in Kalibrierdaten und Testdaten vorliegen. Mit dem einen Teil wird das Modell erstellt, der andere Teil wird zur Überprüfung der Gültigkeit genutzt. Da dieses Vorgehen relativ viele Datensätze erfordert, hat in der Praxis die interne Kreuzvalidierung (*internal cross validation*) große Verbreitung gefunden. Hier bleibt ein Teil der Daten bei der Modellbildung unberücksichtigt und erfüllt anschließend die Rolle der Testdaten. Diese Prozedur wiederholt sich dann so lange, bis jeder Datensatz einmal entfernt und anschließend vorhergesagt wurde. Aus der Gesamtheit der vorhergesagten Werte berechnen sich dann PRESS und RMSPE.

Die Wahl der Hauptkomponenten für das Regressionsmodell ist ein vieldiskutiertes Problem, das in zwei eng miteinander verbundene Fragen zerfällt:

1. *Welche* Hauptkomponenten bilden die Grundlage für das Modell?
2. *Wie viele* Hauptkomponenten fließen in das Modell ein?

Sutter et al. [113] weisen darauf hin, daß es sich um ein Optimierungsproblem handelt, bei dem die Teilmenge der k Hauptkomponenten bestimmt wird, die zu einem minimalen PRESS führt. Obwohl einige Autoren [114, 115, 116] Optimierungsalgorithmen bei der Wahl der Komponenten vorstellen, überwiegen noch Verfahren, die Faktoren schrittweise dem Modell hinzugefügen, bis ein gewünschtes Gütekriterium erfüllt ist [110, 117]. Die zwei in dieser Arbeit verwendeten Methoden sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

Das am häufigsten anzutreffende Vorgehen stellt die *Top-Down-Selection* dar. Die Hauptkomponenten sind hier ihrer Varianz nach sortiert, d.h. in der Reihenfolge, in der sie aus der PCA hervorgehen. Beginnend mit der ersten Hauptkomponente werden die folgenden schrittweise in die Modellbildung einbezogen und jeweils der PRESS berechnet. Dieser sollte so lange sinken bis keine strukturelle Information in das Modell mehr einfließt und dann wieder ansteigen, was ein „overfitting“ signalisiert. Am Ende wird das Modell mit minimalem PRESS gewählt.

Viele Autoren [110, 113, 117, 118] vertreten jedoch die Ansicht, daß die Varianz der unabhängigen Variablen kein ausreichendes Kriterium für eine genaue zukünftige Schätzung der abhängigen Variablen darstellen kann. Da Hauptkomponenten mit hoher Varianz keine Korrelation und Hauptkomponenten mit niedriger Varianz dagegen eine hohe Korrelation mit der abhängigen Variablen besitzen können, besteht die Möglichkeit, daß für die Regression wichtige Hauptkomponenten unberücksichtigt bleiben.

Einen anderen Weg beschreibt daher die *Correlation Principal Component Regression* (CPCR), bei der die Hauptkomponenten entsprechend ihrer Korrelation r bzw. ihres Bestimmtheitsmaßes r^2 zur abhängigen Variablen sortiert werden [109, 117]. Auch hier werden die Komponenten der Reihe nach hinzugefügt und das Modell mit dem niedrigsten PRESS gewählt. Allerdings gewährleistet CPCR nicht, daß die in X enthaltene Information – ausgedrückt durch Hauptkomponenten mit einem hohen Eigenwert – erhalten und berücksichtigt wird.

2.3.1.5 Partial Least Squares (PLS)

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, entstehen aus der Hauptkomponentenanalyse Faktoren, welche die relevante Information der Datenmatrix X beschreiben und auf Grund ihrer Orthogonalität eine stabile Regression ermöglichen. Da allein die Varianz in X das Kriterium

für die Berechnung der Faktoren mit dem Ziel der optimalen Rekonstruktion von \mathbf{X} darstellt, müssen die Faktoren jedoch keine Relevanz für die Kalibrierung auf einen Referenzdatensatz \mathbf{Y} besitzen. Eine Verbesserung in dieser Hinsicht bringt die *Correlation Principal Component Regression* mit sich.

Partial Least Squares oder auch *Projection to Latent Structure* (PLS) reduziert ebenso wie die Hauptkomponentenanalyse die Dimension von \mathbf{X} (1. Ziel). Darüber hinaus reduziert das Verfahren jedoch auch die Dimension von \mathbf{Y} (2. Ziel) und berücksichtigt die Korrelationen zwischen den beiden Matrizen (3. Ziel). PLS berechnet dabei eine Lösung, die einen Kompromiß aus den drei genannten Punkten darstellt [vgl. 109].

Algorithmus

Ein PLS-Modell betrachtet X und Y als zwei Datenblöcke, die eine äußere Beziehung jeweils zerlegt und die eine innere Beziehung verknüpft [108]. Die äußere Beziehung lautet

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{W}^T + \mathbf{E} \quad (2-39)$$

bzw.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F}. \quad (2-40)$$

Hierin bezeichnen \mathbf{E} und \mathbf{F} 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 (2-39) und (2-40) auf Kosten der Varianz so, daß die Kovarianz zwischen \mathbf{T} und \mathbf{U} ein Maximum einnimmt [119]. Anschließend berechnet eine lineare Regression jeweils eine Beziehung zwischen der Matrix \mathbf{T} und \mathbf{X} bzw. \mathbf{Y} :

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} \text{ bzw. } \mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{C}^T + \mathbf{E}. \quad (2-41)$$

\mathbf{P} und \mathbf{C} sind Loadingmatrizen und enthalten die Regressionskoeffizienten. Die Modellbildung geschieht mit dem PLS-NIPALS-Algorithmus von Wold [40], der die Faktoren sequentiell aus den Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} berechnet. Der vollständige Algorithmus lautet:

1. Autoscaling von \mathbf{X} : $\mathbf{E} = (\mathbf{X} - \mathbf{1}\bar{x}) \cdot \mathbf{S}_X^{-1}$
2. Autoscaling von \mathbf{Y} : $\mathbf{F} = (\mathbf{Y} - \mathbf{1}\bar{y}) \cdot \mathbf{S}_Y^{-1}$
3. von $a = 1$ bis A (gewünschte Zahl der Faktoren):
4. Setze \mathbf{u} = erste Spalte von \mathbf{F}
5. Iteration bis Konvergenz:
6. $\mathbf{w} = \mathbf{E}^T \mathbf{u}$, $\mathbf{w} \leftarrow \mathbf{w} / (\mathbf{w}^T \mathbf{w})^{0.5}$
7. $\mathbf{t} = \mathbf{E}\mathbf{w}$

8. $\mathbf{c} = \mathbf{F}^T \mathbf{t} / (\mathbf{t}^T \mathbf{t})$
9. $\mathbf{u} = \mathbf{F}^T \mathbf{c} / (\mathbf{c}^T \mathbf{c})^{0.5}$
10. Ende der Iteration
11. $\mathbf{p} = \mathbf{E}^T \mathbf{t} / (\mathbf{t}^T \mathbf{t})$
12. $\mathbf{E} \leftarrow \mathbf{E} - \mathbf{t} \mathbf{p}^T$
13. $\mathbf{F} \leftarrow \mathbf{F} - \mathbf{t} \mathbf{c}^T$
14. Speichere \mathbf{w} , \mathbf{t} , \mathbf{c} , \mathbf{p} , \mathbf{u} in \mathbf{W} , \mathbf{T} , \mathbf{C} , \mathbf{P} , \mathbf{U}
15. Ende (A).

Dieser Algorithmus schließt den Fall einer multivariaten Matrix \mathbf{Y} mit ein. Das Verfahren trägt dann auch den Namen *PLS2*. Üblicherweise werden in der Praxis jedoch die Zielgrößen univariat betrachtet. Für jeden Spaltenvektor \mathbf{y}_n wird demnach ein eigenes Modell entwickelt. Im oben genannten Algorithmus braucht die Iterationsschleife zwischen 5 und 10 nur einmal durchlaufen zu werden, da \mathbf{c} dann ein Skalar und \mathbf{F} mit \mathbf{u} identisch ist.

Martens und Næs [120] entwickeln folgenden geschlossenen Ausdruck zur Berechnung der Regressionsparameter \mathbf{B}_s

$$\mathbf{B}_s = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1} \mathbf{C}^T \quad (2-42)$$

für die skalierten Werte, wie sie dem Kalibrationsmodell nach Gleichung (2-30) entsprechen. Unter Berücksichtigung der Autoskalierung mit den Spaltenmittelwerten in den Zeilenvektoren $\bar{\mathbf{x}}$ und $\bar{\mathbf{y}}$ sowie den Spaltenstandardabweichungen in den Diagonalmatrizen \mathbf{S}_X und \mathbf{S}_Y berechnen sich die Parameter für ein unskaliertes \mathbf{X} zu:

$$\mathbf{B} = \mathbf{S}_X^{-1} \cdot \mathbf{B}_s \cdot \mathbf{S}_Y \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_0 = \bar{\mathbf{y}} - \bar{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{B}. \quad (2-43)$$

2.3.1.6 nicht-lineare multivariate Kalibrierung

Die Regressionsmodelle, die mit PCR und PLS erstellt werden, sind linear. Die geschätzte Konzentration berechnet sich aus einer Linearkombination der Meßgrößen. Besteht ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen den Meßgrößen und der abhängigen Variablen, eignen sich diese Verfahren nur eingeschränkt. Zwar können auch lineare Verfahren unter Umständen nichtlineare Abhängigkeiten modellieren, doch benötigen sie dafür in der Regel mehr Komponenten [121, 122].

Eine Reihe von Autoren präsentieren multivariate Modelle für nichtlineares Verhalten (Übersichten in [123, 124]). So kombinieren beispielsweise Dong und McAvoy [125] die Hauptkomponentenanalyse mit Künstlichen Neuronalen Netzen, während Wold [126] Partial Least Squares mit Splines verbindet. Bei vielen dieser Methoden steigt die Zahl der zu bestimmenden Parameter jedoch beträchtlich, was dem Sparsamkeitsprinzip [127] widerspricht.

Es besagt, von mehreren Modellen, die zum gleichen Ergebnis führen, das auszuwählen, das am einfachsten ist (= die wenigsten Parameter besitzt).

Deswegen wird im folgenden nur ein relativ einfaches Verfahren verwendet, das nichtlinear transformierte Variablen in das Modell mit einbezieht. In diesem Fall wurden neben den Meßgrößen \mathbf{X} auch die quadrierten Werte berücksichtigt [128]. Dabei erweitert sich jede Zeile mit einer Beobachtung um Spalten, die die quadrierten Terme aufnehmen:

$$\mathbf{x}_i = [x_{i1} \ x_{i2} \ \cdots \ x_{ij} \ x_{i1}^2 \ x_{i2}^2 \ \cdots \ x_{ij}^2]. \quad (2-44)$$

Die erweiterte Matrix \mathbf{X}_{neu} bildet dann die Grundlage für eine anschließende PLS, wie sie Abschnitt 2.3.1.4 beschreibt.

2.3.2 Aufbau des Kalibrationsmodells

Die Basis der Kalibrierung bilden Meßwerte aus neun Maischversuchen, bei denen die Parameter Rastdauer (20, 30 und 40 Minuten) und Malzqualität (0 %, 50 %, 100 % Spitzmalzanteil) gezielt eingestellt wurden. Zu festgelegten Zeitpunkten wurden Referenzproben entnommen und auf Extrakt, FAN und β -Glucan untersucht (vgl. Kapitel 4.4). Die Online-Messungen zu den entsprechenden Zeitpunkten bilden die Matrix \mathbf{X} , in der die Messungen in den Zeile und die Sensoren in den Spalten angeordnet sind, während die Referenzmessungen in der Matrix \mathbf{Y} arrangiert sind.

Wie im Abschnitt 2.3.1.4 ausführlich dargestellt, besteht die Hauptkomponentenregression aus einer Hauptkomponentenanalyse mit einer anschließenden Multiplen Linearen Regression, deren Regressoren eine Teilmenge aller Hauptkomponenten bilden. Dabei spielt die Hauptkomponentenanalyse nicht nur die Rolle eines Vorverarbeitungsschritts. Vielmehr erweist sie sich auch als ein Instrument zur Datenanalyse und –interpretation. Daher werden zunächst die Ergebnisse der PCA detailliert beschrieben.

2.3.2.1 Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse

Um Ausreißer in den Meßwerten zu erkennen wurde die Datenmatrix \mathbf{X} zunächst einer Hauptkomponentenanalyse mit integrierter Leave-one-out-Prozedur (LOO) unterzogen. Aus der Matrix \mathbf{X} wird jeweils eine Zeile entfernt, bevor die PCA berechnet wird. Dies wiederholt sich solange bis alle Datensätze jeweils einmal nicht in die Berechnung eingegangen sind. Ausreißer bewirken, daß die Parameter nicht stabil geschätzt werden und lassen sich derart an ungewöhnlich hohen Streuungen im Ergebnis erkennen. Dies verdeutlicht Abbildung 2-32. Sie zeigt die Loadings der dritten Hauptkomponente und das Intervall, in dem Werte für die Loadings während des LOO-Vorgehens berechnet werden. Wegen der großen Intervalle für die Meßgrößen Leitfähigkeit, pH und Schallgeschwindigkeit konnten sehr schnell Ausreißer detektiert werden, weil sich die großen Intervalle immer auf einige wenige Meßpunkte

zurückführen ließen. Aus der so bereinigten Matrix X berechnete eine Singulärwertzerlegung die endgültigen Scores und Loadings.

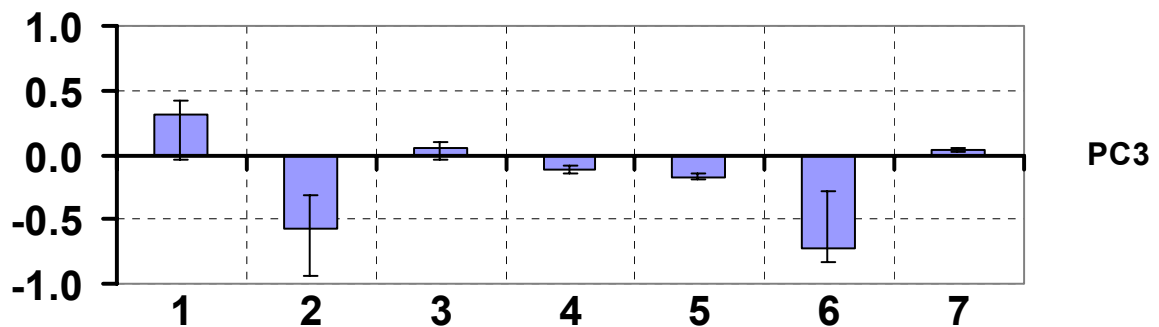


Abbildung 2-32: Loadings der dritten Hauptkomponente. Die Intervalle bezeichnen den größten und den kleinsten Wert während einer LOO – Analyse für (1) Leitfähigkeit, (2) pH, (3) Dichte, (4) Viskosität I, (5) Viskosität II, (6) Schallgeschwindigkeit und (7) Jodwert.

Der nächste Schritt ermittelt die relevanten Hauptkomponenten. Es handelt sich darum, strukturelle, wichtige Information von unwichtigem Rauschen zu trennen. Für diese wichtige Aufgabe stehen dementsprechend verschiedene Verfahren zur Verfügung (vgl. 2.3.1.3). Den Screeplot zeigt Abbildung 2-33. Er setzt voraus, daß Komponenten, die nur noch Rauschen in sich tragen, ungefähr den gleichen Informationsgehalt mit sich führen und damit der Screeplot der hinteren, irrelevanten Komponenten mit einer konstanten flachen Steigung verläuft. Demnach wäre die Grenze hier nach der vierten Hauptkomponenten zu ziehen. Diese vier Komponenten erklären ca. 95 % der Varianz.

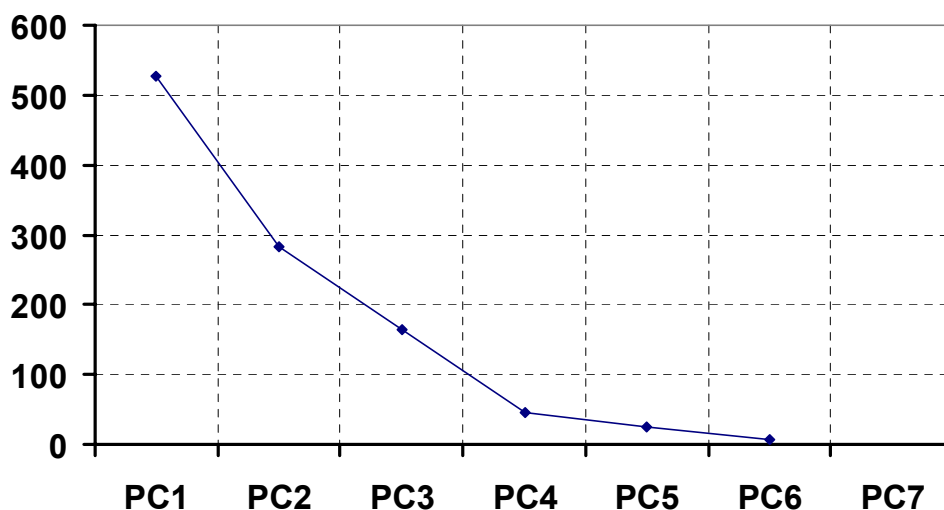


Abbildung 2-33: Screeplot der Hauptkomponentenanalyse.

Die interne Kreuzvalidierung ergibt ein ähnliches, aber differenzierteres Bild (Tabelle 2-4). PRESS steigt bereits nach der zweiten Hauptkomponente, um dann erneut zu sinken. Die dritte Hauptkomponente besitzt anscheinend bereits wenig strukturelle Information. Da die vierte aber eindeutig wieder zur Verbesserung der Schätzung beiträgt, setzt auch die Kreuzvalidierung die Grenze zwischen dem vierten und dem fünften Faktor.

Tabelle 2-4: Kennzahlen der Hauptkomponentenanalyse mit autoskalierten Variablen.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
PRESS (aus LOO)	711.25	461.16	528.86	387.03	379.08	357.30
Singulärwerte	21.76	15.62	10.95	10.82	4.64	4.25
erklärte Varianz	47.31%	71.69%	83.68%	95.37%	97.53%	99.33%
Scree-Plot	527.46	283.35	163.35	46.32	24.74	6.72

Eine genauere Analyse der Loadings (Abbildung 2-34) liefert eine Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten der dritten Hauptkomponente. Der pH-Wert dominiert diese Hauptkomponente weitgehend. Wie bei der Betrachtung der Einzelergebnisse in Kapitel 2.2.4 schon vermutet, wohnt dem pH-Wert demnach nur wenig strukturelle Information inne, sondern er verhält sich weitgehend zufällig.

Weiterhin sind die großen Abweichungen der Loadings der dritten und vierten Hauptkomponente auffällig. Sie entstammen erneut aus einer LOO-Berechnung. Allerdings findet sich der Grund in diesem Fall nicht in der Anwesenheit von Ausreißern. Die Singulärwerte des dritten und des vierten Faktors liegen vielmehr so eng zusammen (vgl. Tabelle 2-4), daß bei der LOO-Prozedur die beiden Faktoren einige Male ihre Reihenfolge wechseln.

Die anderen Loadings in Abbildung 2-34 lassen sich etwas schwerer interpretieren. Die erste Komponente gewichtet – abgesehen vom oben bereits erwähnten pH – alle Variablen ungefähr gleich, während die zweite Komponente Gruppen erkennen läßt. Konzentrationsabhängige Größen (Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit, Dichte) weisen negative Loadings auf. Die andere Gruppe bilden die Meßwerte, welche die Verkleisterung maßgeblich beeinflußt.

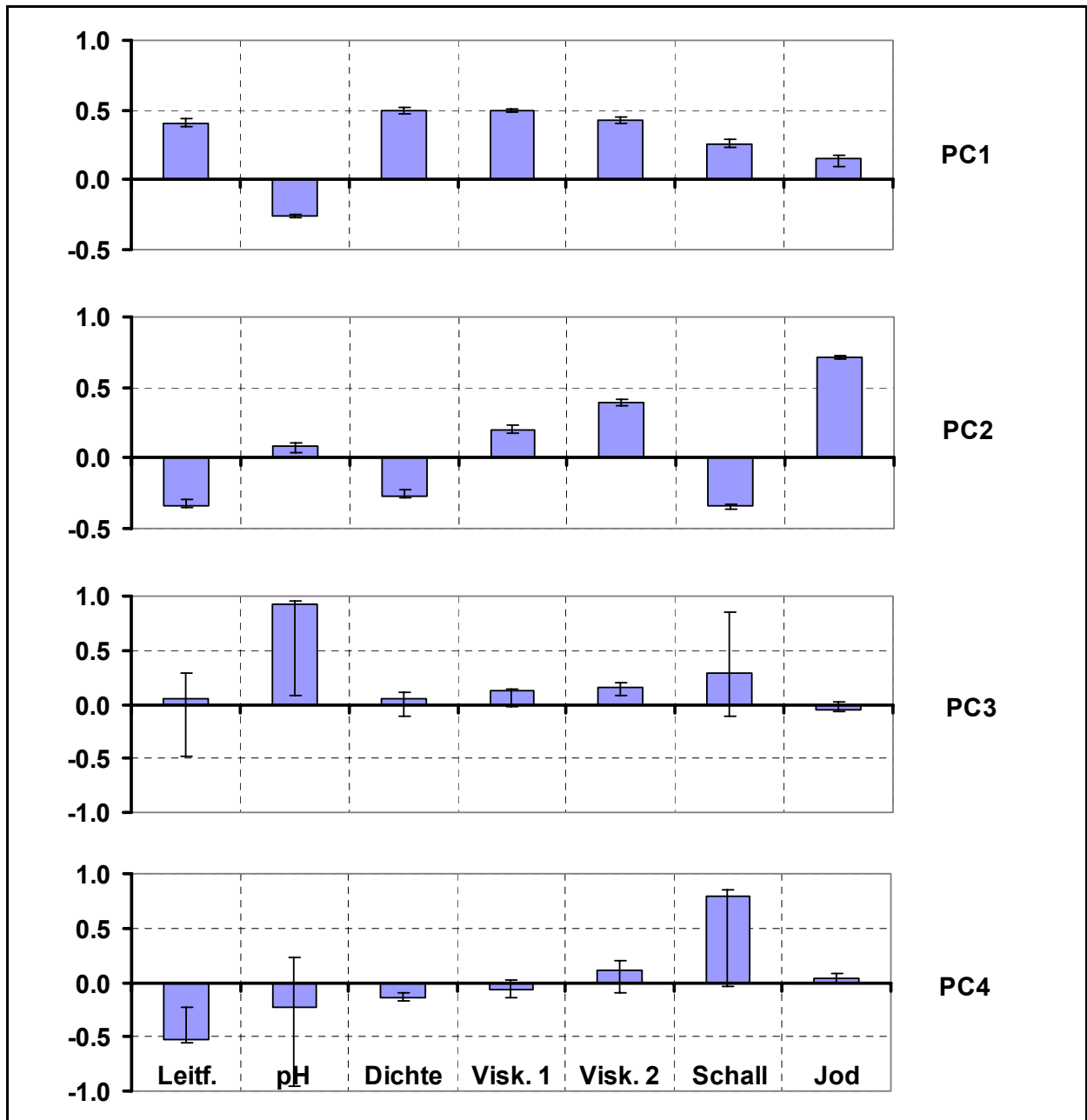


Abbildung 2-34: Loadings der ersten vier Hauptkomponenten. Die Intervalle bezeichnen den größten und den kleinsten Wert während einer LOO – Analyse.

Dieses Phänomen tritt bei der PCA häufiger auf [109]. Während die erste Hauptkomponente eher unspezifisch einen „Größenmaßstab“ vorgibt, sorgt die zweite Hauptkomponente für einen besseren Kontrast in den Daten.

Im Scoreplot der ersten beiden Hauptkomponenten sind die einzelnen Phasen des Maischprozesses klar zu erkennen (vgl. Abbildung 2-35). Die Scores verlaufen zunächst parallel zur ersten Achse, d.h. die erste Hauptkomponente steigt an. Wie oben erwähnt haben Meßgrößen, die stark auf die Verkleisterung reagieren, hohe Loadings. Dies äußert sich demnach auch mit

einem Abweichen der Kurve in Richtung der zweiten Hauptkomponente (b). Die Verzuckerung äußert sich mit zwei Einflüssen: Die Effekte der Verkleisterung klingen ab (Größen mit positiven Loadings), die Stoffkonzentration in der Trägerflüssigkeit nimmt zu (Größen mit negative Loadings). Das Ergebnis ist eine Abnahme des zweiten Faktors (c).

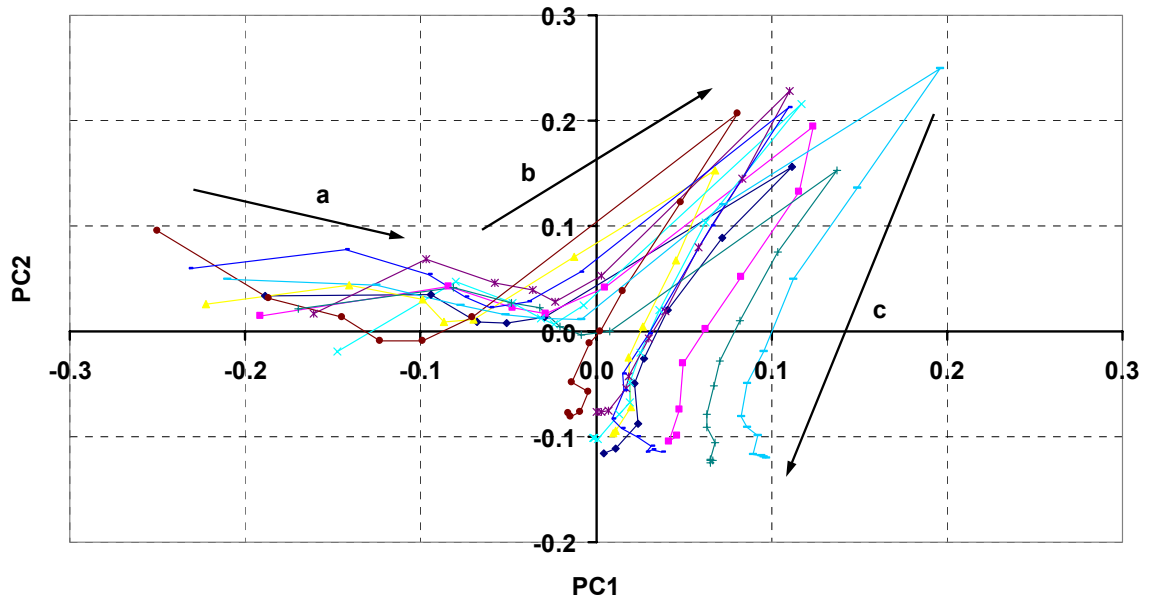


Abbildung 2-35: Scoreplot der ersten beiden Hauptkomponenten mit gekennzeichneten Maischphasen: a) Einmischen und Proteolyse, b) Verkleisterung, c) Verzuckerung.

Die neuen, latenten Variablen, die aus der Hauptkomponentenanalyse entspringen, können demnach technologisch zu interpretierende Eigenschaften besitzen und unterstützen damit das Verständnis von Prozessen und Meßreihen. In Abbildung 2-35 erscheinen die Kurven jedoch leicht nach rechts geneigt zu sein, so daß die Phänomene nicht klar getrennt sind. Eine Drehung des Koordinatensystems würde diese Aufteilung verbessern und auch den Unterschied zwischen den Loadings besser herausarbeiten. Solche interpretierenden Rotationen des Koordinatensystems sind jedoch Gegenstand der Faktoranalyse [129] und für Kalibrierungsaufgaben nicht erforderlich.

2.3.2.2 Einfache lineare Kalibrierung

Die PCA im vorangegangenen Kapitel hat vier relevante Hauptkomponenten ermittelt. Sie dienen nun als Regressoren für die drei Regressanden Extrakt, FAN und β -Glucan. Die Multiple Lineare Regression berechnet für jeden Inhaltsstoff einen Vektor **b**, der die Regressionskoeffizienten enthält. Das Ergebnis dokumentieren die Abbildungen 2-36 bis 2-38. Sie stellen die Schätzungen nach dem Regressionsmodell den tatsächlich gemessenen Werten in einem Parity-Plot gegenüber.

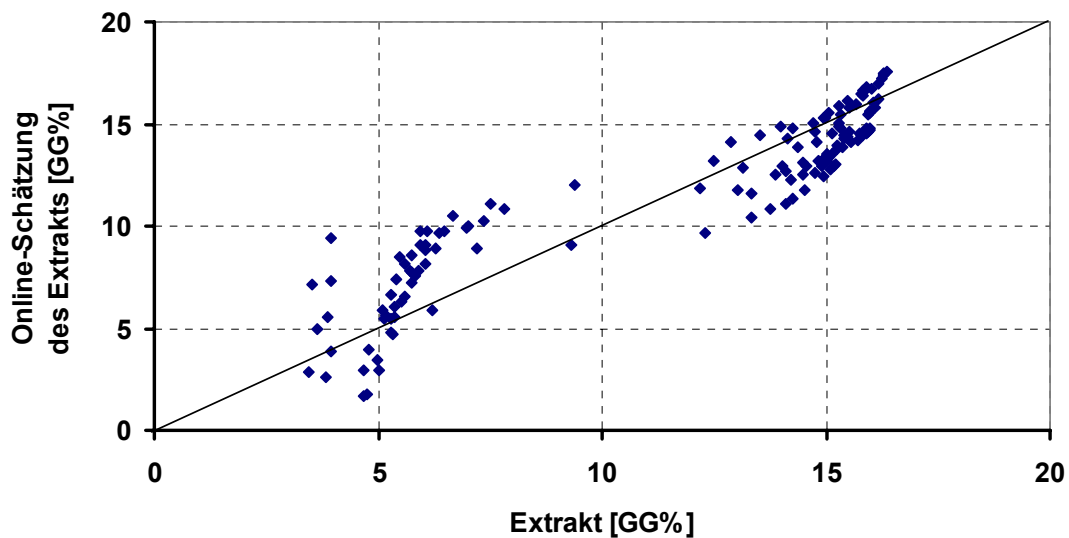


Abbildung 2-36: Schätzung des Extrakts mit einer Hauptkomponentenregression unter Verwendung der ersten vier Hauptkomponenten.

Diese ersten Modelle können die Konzentrationen nur recht ungenau vorhersagen:

- Der Extrakt in Abbildung 2-36 weist offensichtlich ein nicht-lineares Verhalten auf, das sich in einem S-förmigen Verlauf im Parity-Plot äußert.
- Das Regressionsmodell ermittelt für den FAN in Abbildung 2-37 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. Das Modell bildet lediglich den Durchschnitt der Referenzmessungen ab.
- Die β -Glucanwerte streuen nicht nur sehr stark, einzelne Meßreihen sind deutlich als Spuren weit entfernt von der Winkelhalbierenden zu erkennen, was auf einen systematischen Fehler schließen läßt. Die Residuenanalyse läßt auch hier nichtlineare Zusammenhänge vermuten.

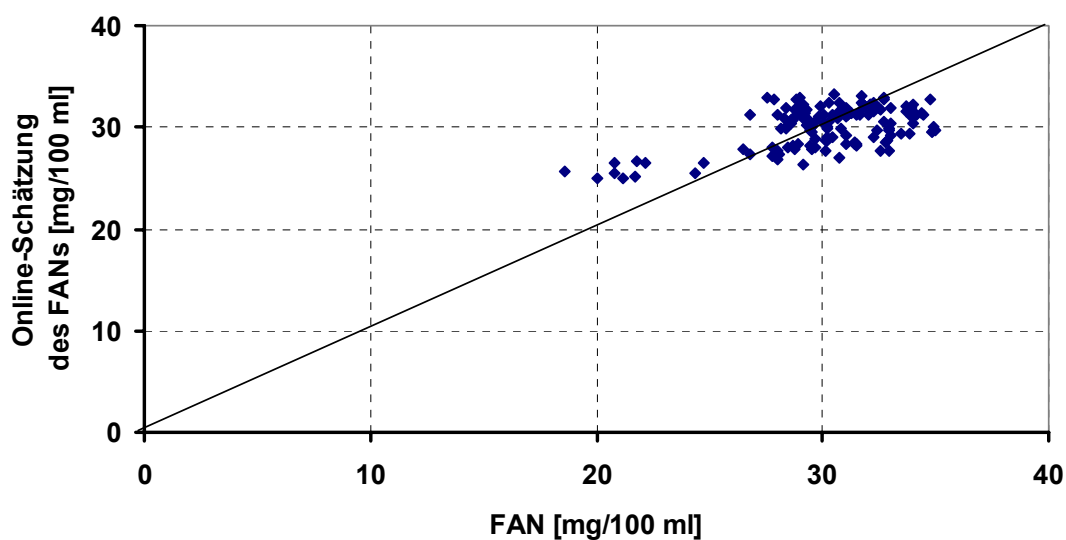


Abbildung 2-37: Schätzung des FANs mit einer Hauptkomponentenregression unter Verwendung der ersten vier Hauptkomponenten.

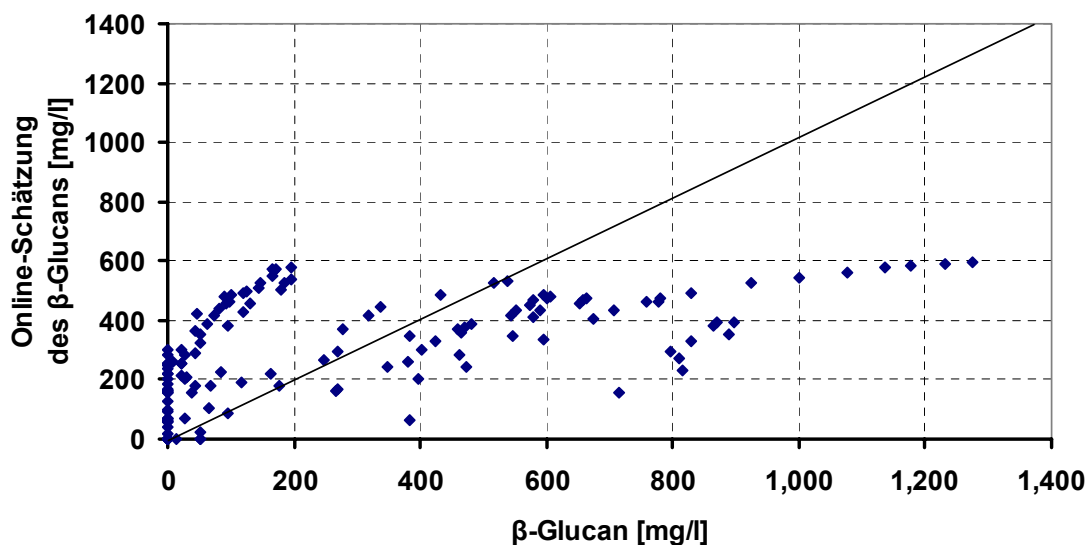


Abbildung 2-38: Schätzung des β -Glucans mit einer Hauptkomponentenregression unter Verwendung der ersten vier Hauptkomponenten.

Tabelle 2-5 stellt vergleichend die Ergebnisse einer internen Kreuzvalidierung für die untersuchten linearen Regressionsmodelle dar. Neben der Hauptkomponentenregression sind dies *Correlation Principal Component Regression* (CPCR) und *Partial Least Squares* (PLS). Ausgewählte Parity-Plots zu jedem Kalibrierverfahren finden sich im Anhang A. Die Daten

werden zufällig in zwölf Gruppen aufgeteilt, von denen der Reihe nach jeweils eine Validierung dient, während die restlichen elf die Grundlage für die Modellberechnung bilden. Auf diese Weise wird jeder Referenzwert einmal unabhängig geschätzt, so daß sich der RMSPE (vgl. Gleichung 2-38) berechnen läßt. Da diese Größe einer Kreuzvalidierung entstammt, soll hier zur Abgrenzung der Begriff *RMSECV (root mean square error of cross validation)* Verwendung finden. Die Zahl der berücksichtigten Faktoren stellt in diesem Zusammenhang den Funktionsparameter für den RMSECV dar. Während bei PCR und PLS die Faktoren in ihrer natürlichen Reihenfolge das Modell erweitern, sind die Faktoren bei der CPCR vorher nach demjenigen Bestimmtheitsmaß sortiert, das sich in Verbindung mit der betrachteten Referenzgröße ergibt. Tabelle 2-5 führt diese Reihenfolge ebenfalls auf.

Tabelle 2-5: Vergleich der linearen Kalibrationsmodelle an Hand des RMSECV berechnet aus einer Kreuzvalidierung. Für CPCR ist die abweichende Reihenfolge der Hauptkomponenten angeben.

	Faktoren	1	2	3	4	5	6	7
Extrakt [GG%]	PCR	2.92	2.20	1.95	1.81	1.74	1.51	1.52
	CPCR	PC1 2.92	PC2 2.20	PC3 1.94	PC6 1.77	PC4 1.59	PC5 1.50	PC7 1.51
	PLS	2.17	1.76	1.66	1.53	1.51	1.51	1.52
FAN [mg/100 ml]	PCR	2.54	2.47	2.35	1.82	1.78	1.53	1.52
	CPCR	PC1 2.54	PC4 2.09	PC6 1.89	PC2 1.80	PC5 1.74	PC7 1.72	PC3 1.52
	PLS	2.18	1.75	1.69	1.53	1.52	1.52	1.52
β-Glucan [mg/l]	PCR	296.81	269.46	270.44	269.00	225.82	215.48	214.51
	CPCR	PC1 296.89	PC5 261.77	PC2 229.72	PC6 217.91	PC4 214.90	PC7 213.99	PC3 213.97
	PLS	268.41	253.54	228.16	213.76	214.24	214.03	213.90

Kein Modell weist ein klar erkennbares Minimum im RMSECV auf, wie es theoretisch zu erwarten wäre. Stellt das Minimum aber das maßgebliche Auswahlkriterium dar, erweist sich die Kreuzvalidierung als ein Verfahren, das zu viele Faktoren berücksichtigt und zu einem Overfitting der Daten beiträgt. Sicherlich ist die Zahl der Gruppen recht hoch gewählt, aber auch weniger Gruppen und dadurch größere Validierungsdatensätze führen nicht zu einem eindeutigeren Ergebnis.

Die Modelle der Hauptkomponentenregression benötigen für die gleiche Genauigkeit die meisten Faktoren. Die oben aus dem Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse gewählte Faktorzahl von vier ergibt sich ungefähr auch aus der Kreuzvalidierung.

Die CPCR erreicht – abgesehen vom Extrakt – entsprechende Genauigkeiten meist schon mit weniger Komponenten. Die in Kapitel 2.3.2.1 bereits als wenig aussagekräftig erkannte dritte Hauptkomponente erweist sich auch für die Vorhersage der Referenzgrößen als unbedeutend. Insbesondere bei FAN und β -Glucan steht sie an der letzten Stelle der nach dem Bestimmtheitsmaß sortierten Faktoren. Statt dessen berücksichtigt die CPCR als dritten bzw. vierten Faktor die sechste Hauptkomponente und erzielt mit ihr insbesondere beim FAN eine eindeutige Verminderung des RMSECV. Da die 6. Komponente bei der PCA keiner Relevanz zeigte, erscheint der Sinn ihrer Integration in ein Kalibrationsmodell jedoch fragwürdig.

Die weitaus sparsamsten Modelle liefert die PLS. Hier erreichen die Modelle für alle Referenzgrößen bereits mit der vierten Komponente die Größenordnung des Endwerts. Für stabile zukünftige Schätzungen sollten aber wohl eher weniger Faktoren gewählt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Vorhersagegenauigkeit, die mit den verschiedenen Modellen erreicht werden kann, nur unwesentlich voneinander abweicht. Allerdings liegen Unterschiede in der dafür benötigten Faktorzahl vor. Keines der Kalibrierverfahren kann die nicht-linearen Zusammenhänge, die sich in den Parity-Plots zeigen, zufriedenstellend modellieren.

2.3.2.3 Zweigeteilte Kalibrierung

Eine einfache Methode, nicht-lineare Zusammenhänge darzustellen, ist die lokale Näherung mit linearen Modellen. Insbesondere der Parity-Plot des Extrakts (Abbildung 2-36) im einfachen linearen Fall legt die Vermutung nahe, die Kalibrierung in einen Bereich vor und einen nach der Verkleisterung aufzuteilen. Diese Vermutung bestätigt auch die trilineare Analyse der Daten mit einem Tucker3-Modell in Abschnitt 2.5

Die Kalibrierung wurde daher 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:

$$w_1 = \begin{cases} 1 & \text{für } \vartheta \leq 52^\circ\text{C} \\ -\vartheta \cdot 0,125 + 7,5 & \text{für } 52^\circ\text{C} < \vartheta < 60^\circ\text{C} \\ 0 & \text{für } \vartheta \geq 60^\circ\text{C} \end{cases} \quad (2-45)$$

$$w_2 = \begin{cases} 0 & \text{für } \vartheta \leq 52^\circ\text{C} \\ \vartheta \cdot 0,125 - 6,5 & \text{für } 52^\circ\text{C} < \vartheta < 60^\circ\text{C} \\ 1 & \text{für } \vartheta \geq 60^\circ\text{C} \end{cases} \quad (2-46)$$

Sollten andere Rasten und Verkleisterungseigenschaften vorliegen, müßten die Gewichte entsprechend angepaßt oder ein aufwendigeres Übergangskriterium gewählt werden.

Die Datensätze vor und nach der Verkleisterung wurden getrennt voneinander kreuzvalidiert. Die Zahl der so ermittelten Faktoren dokumentiert Tabelle 2-6.

Tabelle 2-6: Anzahl der Faktoren für die zweigeteilten linearen Modelle und des einfachen PLS-Modells als Vergleich.

		PCR	CPCR		PLS	PLS (einfach)
Extrakt	vor	4	4	1, 2, 4, 6	3	4
	nach	4	4	1, 2, 4, 7	4	
FAN	vor	4	4	1, 2, 3, 4	3	4
	nach	4	4	6, 4, 1, 5	4	
β-Glucan	vor	4	4	1, 2, 4, 3	3	4
	nach	4	4	6, 1, 5, 7	4	

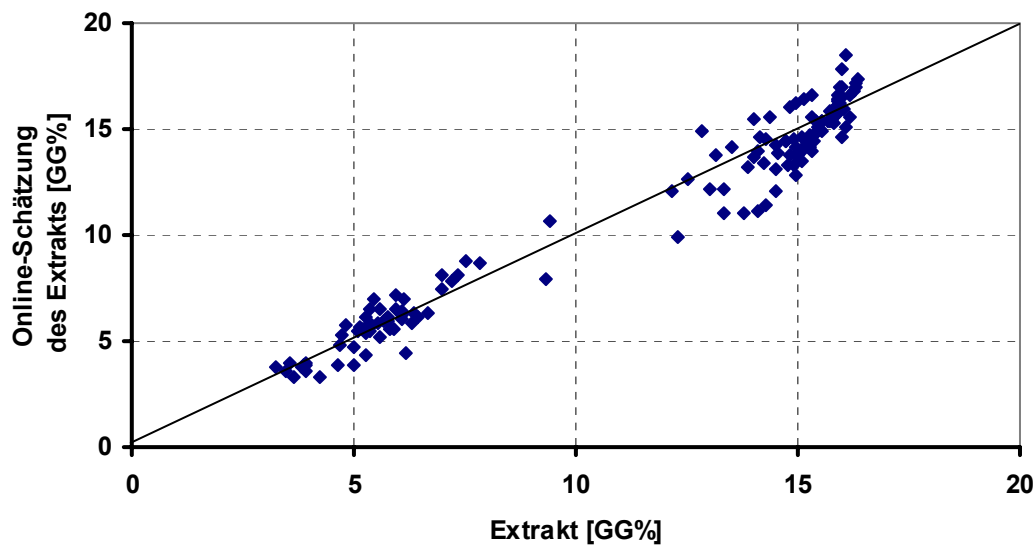
Trotz der Aufteilung der Datensätze reduziert sich die Komplexität der Modelle nicht. Das Gegenteil ist der Fall. Da für die meisten Kalibrationen immer noch vier Faktoren benötigt werden, verdoppelt sich die Zahl der zu schätzenden Parameter sogar.

Dennoch führt dies nicht unbedingt zu einer Verbesserung der Genauigkeit, was in Tabelle 2-7 zu erkennen ist. Sie gibt Auskunft über das RMSECV der zweigeteilten Modelle. Es berechnet sich aus den im Rahmen der Kreuzvalidierung geschätzten Referenzwerten vor und nach der Verkleisterung, die mit den Übergangsbedingungen aus den Gleichungen 2-45 und 2-46 zusammengeführt wurden. Im Vergleich zu einer einfachen PLS über alle Daten kann nur der Extrakt besser vorhergesagt werden. Auch bei der zweigeteilten Kalibrierung zeigt sich PLS den anderen Modellen überlegen. Mit weniger Faktoren erreicht das Verfahren ähnliche Genauigkeiten.

Tabelle 2-7: RMSECV von ausgewählten zweigeteilten Kalibrierungen und der einfachen PLS als Vergleich.

	PCR	CPCR	PLS	PLS (einfach)
Extrakt [GG%]	1.03	1.05	0.83	1.53
FAN [mg/100 ml]	1.85	1.50	1.53	1.53
β-Glucan [mg/l]	263.85	189.94	201.16	213.76

Abbildungen 2-39 bis 2-41 zeigen die Parity-Plots der zweigeteilten Hauptkomponentenregression. Die Plots der anderen beiden Methoden befinden sich im Anhang B.

**Abbildung 2-39:** Parity plot des Extrakts für eine zweigeteilte Hauptkomponentenregression.

Insbesondere für den Extrakt lassen die zweigeteilten Modelle eine genauere Schätzung zu. Dennoch zeigen sich immer noch anscheinend systematische Fehler und Spuren. Bei FAN und β -Glucan sind keine Verbesserungen zu erkennen. Gerade β -Glucan weist nach wie vor deutliche systematische Residuen auf, die darauf schließen lassen, daß eine lineare Regression, die Daten nicht ausreichend zu modellieren vermag. Aus diesem Grund soll die Entwicklung des Kalibrationsmodell im folgenden Abschnitt mit einem nichtlinearen Ansatz weitergeführt werden.

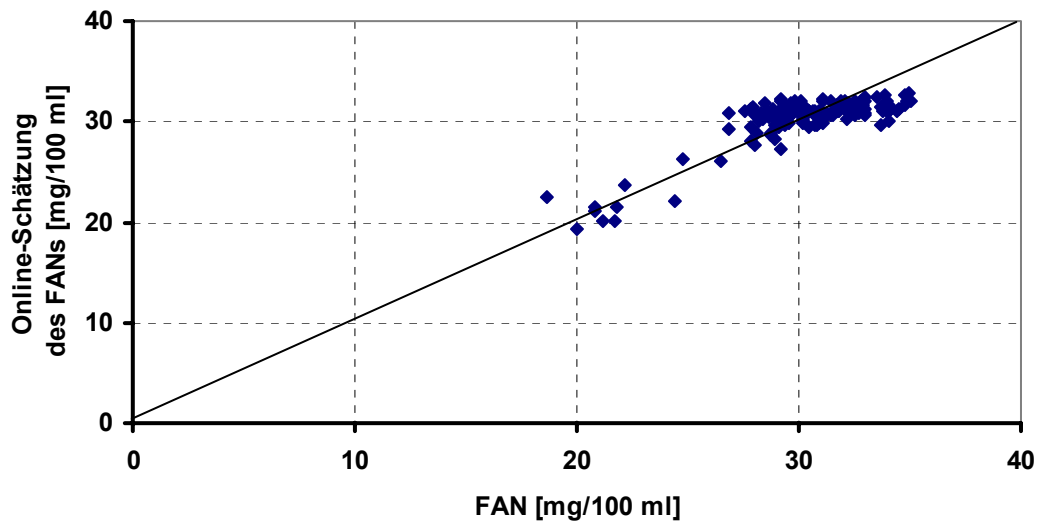


Abbildung 2-40: Online-Schätzung des FANs mit einer zweigeteilten Hauptkomponentenregression.

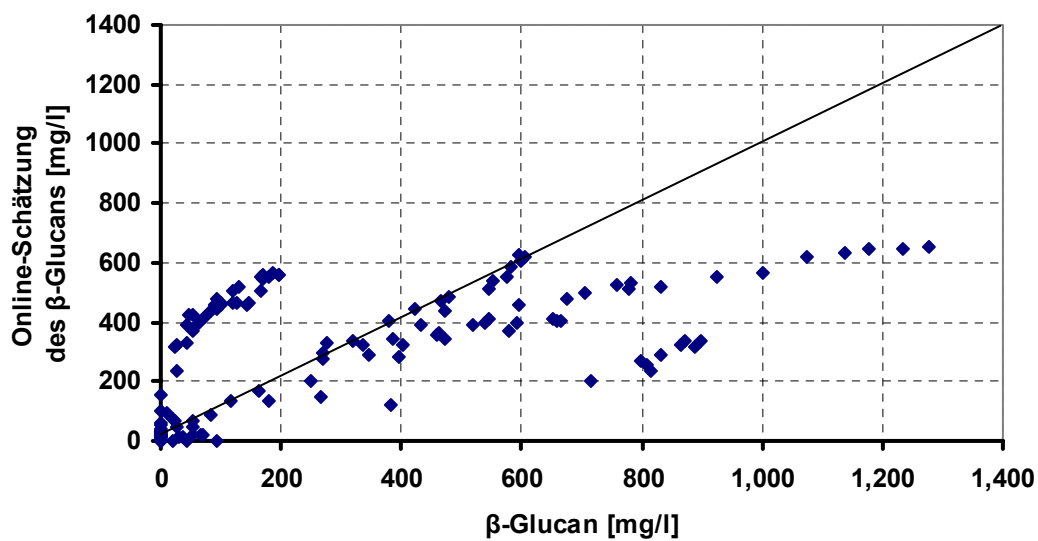


Abbildung 2-41: Online-Schätzung des β -Glucans mittels einer zweigeteilten Hauptkomponentenregression.

2.3.2.4 Nicht-lineare Kalibrierung

Zwar kann die zweigeteilte Kalibrierung die Genauigkeit der Extraktsschätzung erhöhen, bei den beiden anderen Referenzgrößen ergibt sich jedoch keine Verbesserung. Die Parity-Plots aller Zielgrößen weisen nach wie vor systematische Fehler und Spuren auf.

Für die nicht-lineare Kalibrierung wurde die Matrix \mathbf{X} der unabhängigen Variablen um die quadrierten Werte erweitert (vgl. Gleichung 2-44) und anschließend mit den bereits angesprochenen Verfahren zur Modellierung herangezogen.

Die Anzahl der Faktoren für jedes Modell berechnet erneut eine Kreuzvalidierung. Tabelle 2-8 führt die gewählten Faktorzahlen auf. Obwohl die Kreuzvalidierung teilweise mehr relevante Faktoren als vier für angezeigt erachtete, wurde wegen der Gefahr des Overfittings vorsichtig vorgegangen und diese Zahl nie überschritten. Die Ergebnisse der Praxisversuche in einer Großbrauerei (vgl. Kapitel 2.3.3) zeigen, ergeben offensichtlich bereits vier Faktoren ein Overfitting.

Tabelle 2-8: Anzahl der Faktoren für nichtlineare Modelle in einfacher und zweigeteilter Ausführung.

	einfach			zweigeteilt					
	PCR	CPCR	PLS	PCR	CPCR	PLS			
Extrakt	4	4	1, 2, 6, 3	4	4	4	1, 2, 3, 10	3	vor
					4	4	2, 1, 7, 8	4	nach
FAN	4	4	1, 3, 6, 2	4	4	4	1, 2, 4, 3	3	vor
					4	4	7, 6, 5, 11	4	nach
β-Glucan	4	4	1, 2, 5, 10	4	4	4	1, 3, 2, 13	3	vor
					4	4	1, 7, 6, 10	4	nach

Tabelle 2-9 listet die mittleren Fehler der aus der Kreuzvalidierung geschätzten Referenzwerte auf. Sie korrespondieren mit der Faktorkombinationen aus Tabelle 2-8. Erneut setzt sich das Ergebnis aus den Einzelberechnungen der Modelle vor und nach der Verkleisterung zusammen. Eine Kreuzvalidierung des kombinierten Modells selbst wurde nicht durchgeführt.

Die nichtlineare Kalibrierung erhöht die Genauigkeit im Vergleich zu den linearen allein aus der Betrachtung des RMSECV nicht wesentlich. Allerdings vermögen die nichtlinearen Anteile des Modells die systematischen Fehler und Spuren, die alle andern Modelle aufweisen, zu beseitigen.

Tabelle 2-9: RMSECV von ausgewählten einfachen und zweigeteilten Kalibrierungen, wobei die Meßwertmatrix \mathbf{X} um ihre elementweisen Quadrate erweitert wurde.

	einfach			zweigeteilt		
	PCR	CPCR	PLS	PCR	CPCR	PLS
Extrakt [GG%]	1.92	1.67	1.51	1.31	1.14	0.78
FAN [mg/100 ml]	1.80	1.57	1.51	1.86	1.53	1.56
β-Glucan [mg/l]	258.87	219.50	218.87	246.77	209.99	181.73

Die Ergebnisse der der zweigeteilten quadratischen PLS präsentieren die Abbildungen 2-42 bis 2-44. Speziell die systematischen Abweichungen, wie sie z.B. in Abbildung 2-36 noch auftreten, verschwinden vollständig.

Einschränkend ist zu sagen, daß die zweigeteilten quadratischen Modelle schon recht komplex aufgebaut sind. Infolge dessen sind mehr Regressionsparameter zu schätzen (zweigeteiltes Kalibrationsmodell mit 2×7 Meßgrößen und Offset $\hat{=} 30$ Regressionsparameter), wodurch die Gefahr des Overfittings steigt.

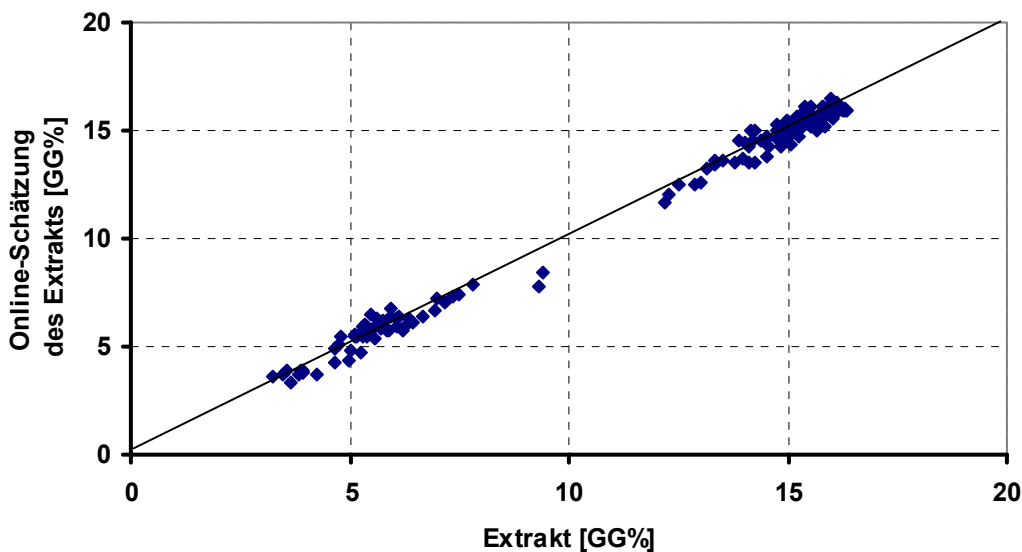


Abbildung 2-42: Parity plot für den Extrakt geschätzt mit einer zweigeteilten PLS unter Berücksichtigung von quadrierten unabhängigen Variablen.

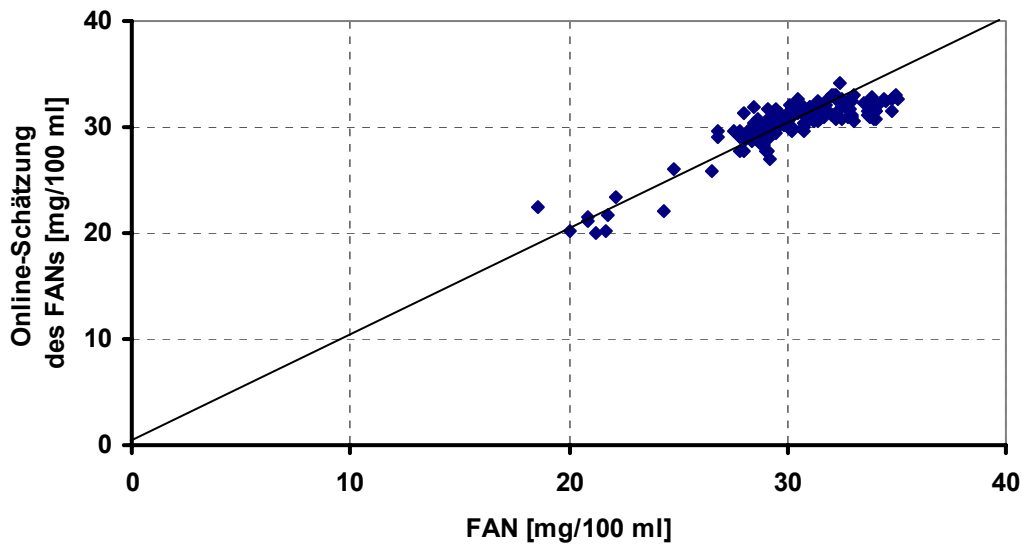


Abbildung 2-43: Schätzung des FANs mit einer nicht-linearen PLS. Es ergibt sich eine deutliche Verbesserung für höhere Konzentrationen.

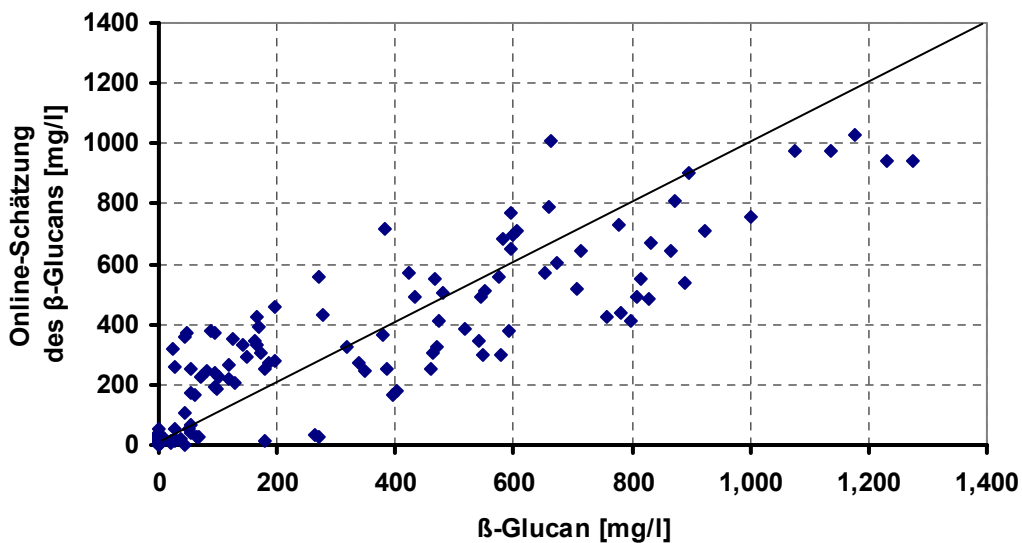


Abbildung 2-44: Nichtlineare Vorhersage des β -Glucans. Die Streuung ist zwar noch groß, systematische Fehler sind jedoch nicht mehr zu erkennen.

2.3.3 Praxisversuch im Großmaßstab

Die in vorangegangenen Kapitel 2.3.2 entwickelte Kalibrierung basiert auf Daten, die Messungen an einer Pilotsudanlage entstammen. In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen

werden, inwieweit sich die Kalibrierung auf eine andere größere Brauerei übertragen lassen. Dazu wurde das Meßsystem in der Staatsbrauerei Weihenstephan am Maischbottich angeschlossen. Die Messungen erfolgten an Pilsener Bier, das nach einem Dekoktionsverfahren mit zwei Teilmaischen gebraut wurde. Das Brauverfahren weicht damit grundlegend von der in der Pilotsudanlage betrachteten Infusionsmaische ab. Abbildung 2-45 stellt das Temperaturprofil der zurückbleibenden Maische dar. Die Temperaturanstiege erfolgen durch Zubrühen mit kochender Teilmaische innerhalb von 5 Minuten.

Konstruktive Veränderungen an der Meßstrecke waren nicht notwendig. Lediglich ein Anschluß an eine Rohrleitung unterhalb des Bottichs war nicht möglich. Daher sorgten zwei von oben durch das Mannloch geführte Schläuche für die Entnahme und das Zurückführen der Maische.

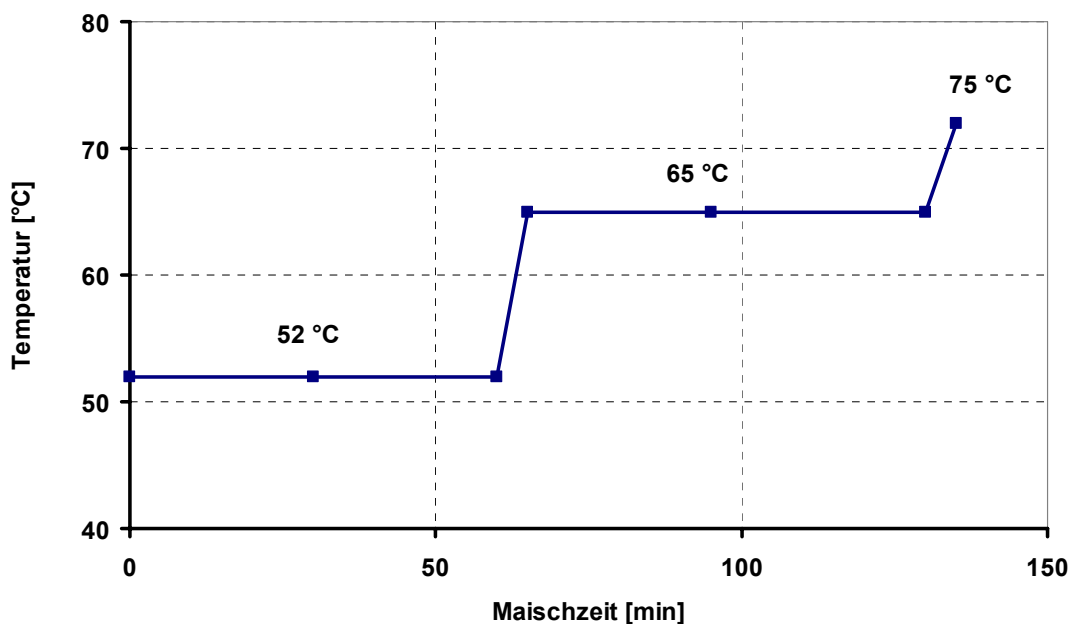


Abbildung 2-45: Temperaturprofil im Maischbottich während des Dekoktionsverfahrens. Zu den mit Punkten markierten Stellen wurden Referenzproben entnommen und auf Extrakt, FAN und β -Glucan untersucht.

Wie Abbildung 2-46 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 gilt, auf den ganzen Maischprozeß ausgedehnt wird.

Dies deutet darauf hin, daß eventuell nicht nur die Verkleisterung, sondern auch das Einmaischen mit seinen physikalischen Lösungsvorgängen einen Störeinfluß besitzt. Um diesen zu eliminieren starteten zwar sowohl die Messungen in der Pilotsudanlage, als auch die in der

Staatsbrauerei erst mit dem Ende des Einmaischens. Während letzteres im Kleinmaßstab jedoch nur fünf Minuten in Anspruch nahm, dauerte es im Großmaßstab ca. 30 Minuten, so daß dort mit dem Beginn der Messung die Effekte des Einmaischens doch stärker abgeklungen waren.

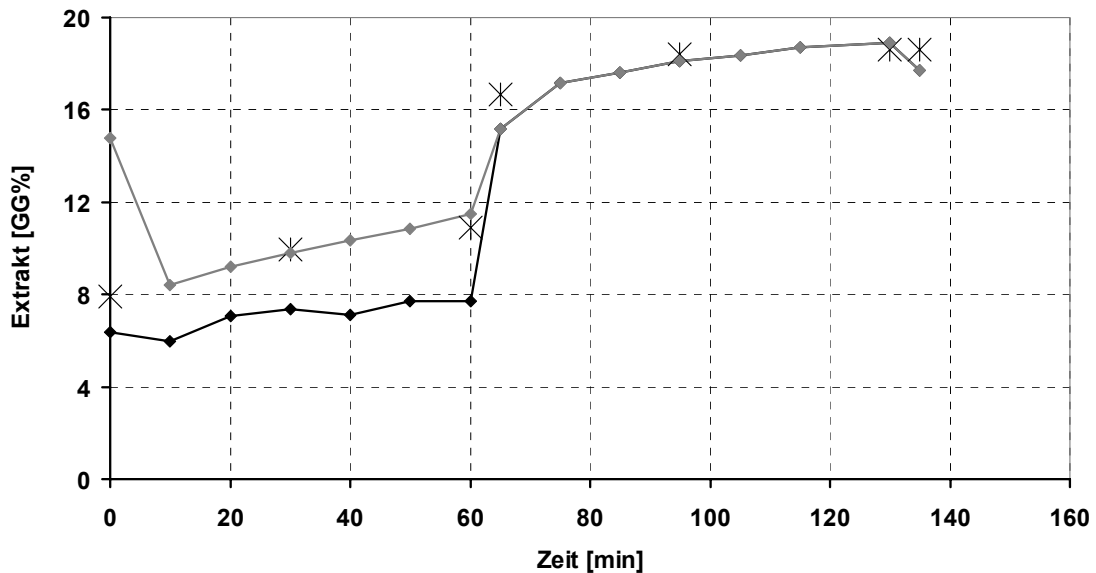


Abbildung 2-46: Schätzung des Extrakts während des Großversuchs. —: Zweigeteilte quadratische Kalibrierung mit PLS. - - - : Quadratische Kalibrierung mit PLS, zweites Modell für hohe Temperaturen. Die nicht verbundenen Punkte stellen den im Labor gemessenen Referenzextrakt dar.

Auch der freie Aminostickstoff ließ sich mit der im Vorfeld entwickelten Kalibrierung sehr gut messen (Abbildung 2-47). Hier findet das zweigeteilte quadratische PLS-Modell Verwendung

Lediglich beim β -Glucan konnte mit dem zweigeteilten quadratischen PLS-Modell 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 drei bzw. vier (vgl. Tabelle 2-8) auf jeweils zwei reduziert wurde, konnte auch für das β -Glucan eine gute Übereinstimmung zwischen Labor- und Online-Messungen festgestellt werden (Abbildung 2-48).

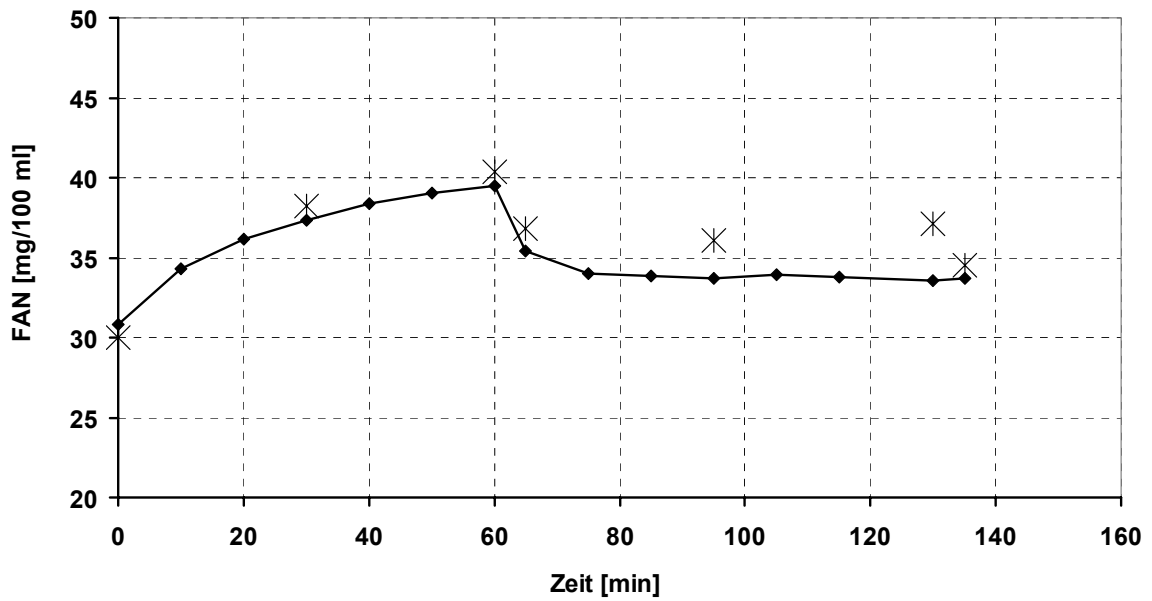


Abbildung 2-47: Schätzung des FANs während eines Praxisversuchs. Zweigeteilte quadratische Kalibrierung mit PLS (—). Die nicht verbundenen Punkte stellen den im Labor gemessenen Referenz-FAN dar.

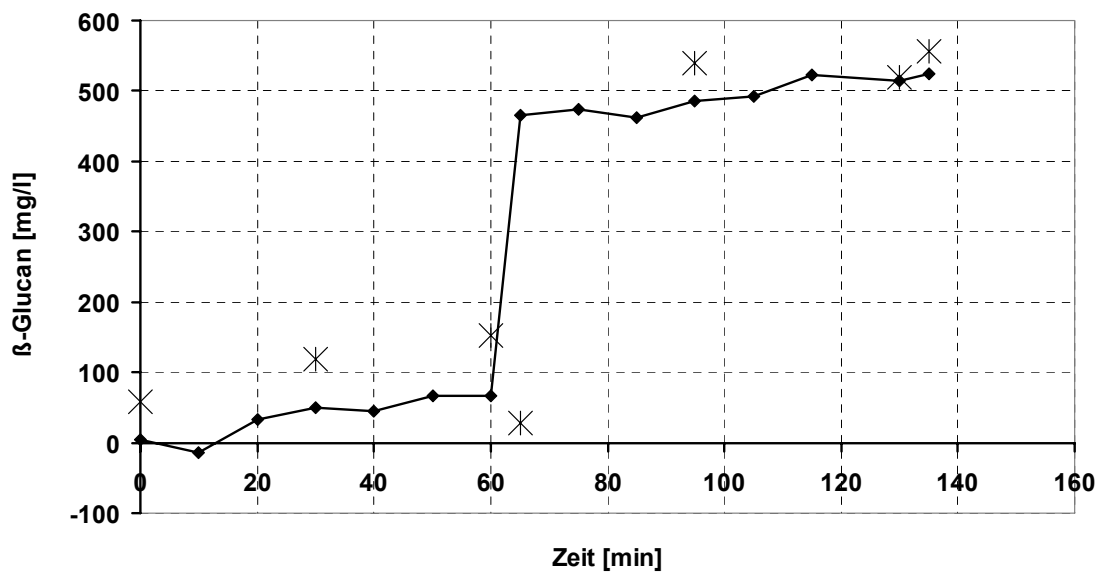


Abbildung 2-48: Schätzung des β -Glucans während eines Praxisversuchs auf Basis der zweigeteilten quadratischen Kalibrierung mit PLS (—◆—). Die nicht verbundenen Punkte stellen die im Labor gemessenen Referenzwerte dar.

Die im Kleinmaßstab entwickelten Modelle konnten mit nur kleinen Modifikationen direkt auf eine andere und sehr viel größere Brauerei übertragen werden. Die Kalibrierung zeigt seine Gültigkeit dabei sowohl für die unbekannte Rohstoffqualität als auch für das in der Staatsbrauerei eingesetzte Maischverfahren.

Darüber hinaus zeigt es sich, daß die bei der Modellerstellung verwendete Kreuzvalidierung kein sicheres Instrument gegen das Overfitting der Daten darstellt. Vor einer endgültigen Modellwahl sollte daher wenn möglich immer noch eine Validierung mit externen Daten stattfinden.

2.4 Multivariate Statistical Process Control (MSPC)

Das im vorangegangenen Abschnitt entwickelten Kalibrationsmodell ermöglicht es, die drei gewählten Referenzgrößen Extrakt, FAN und β -Glucan online zu messen. Da diese Verläufe zwar teilweise Gegenstand der Forschung waren, bis heute aber keine praxisrelevante Bedeutung besitzen, stellt sich die Frage, wie die Information, die mit Hilfe des Meßsystems aus dem Prozeß gewonnen wird, noch genutzt werden kann.

Zur Überwachung von Chargenprozessen eignen sich einerseits *deterministische* Modelle und andererseits *wissensbasierte* Modelle. Die deterministischen Modelle bestehen in der Regel aus einer Reihe von Differentialgleichungen, die den Prozeß beschreiben. Mit Hilfe von bekannten Parametern folgt daraus ein geschätzter Sollverlauf, den der beobachtete Prozeß einhalten soll. Kalmanfilter schätzen die Modellparameter aus Online-Messungen neu. Statistische Tests prüfen dann, ob sich die Parameter noch innerhalb der Toleranzen befinden oder ob eine Abweichung vom Sollverlauf vorliegt. Dieses Vorgehen setzt voraus, daß sowohl geeignete Modelle vorliegen als auch Sensoren zum Messen der erforderlichen Prozeßeigenschaften. Insbesondere für Wachstumsprozesse von Mikroorganismen existieren Modelle in der Biotechnologie (z.B. für *Saccharomyces cerevisiae* [130, 131]). Jedoch liegen geeignete Online-Sensoren für die Bestimmung wichtiger Gleichungsparameter (meistens Konzentrationen von Edukten und Produkten) oft nicht vor. Bijlsma et al. [132] sowie Geißler et al. [133] zeigen vielversprechende Vorgehensweisen auf, die ein multivariates Kalibrationsmodell für spektroskopische Daten erstellt und gleichzeitig ein Modell aus Differentialgleichungen löst, ohne dabei Referenzmessungen durchzuführen. Jedes Modell für sich kann nur mit Hilfe von Referenzmessungen bestimmt werden. Die Referenzwerte verbinden jedoch die Modelle, so daß sie sich gemeinsam lösen lassen, während die Referenzwerte nicht mehr benötigt werden.

Die *wissensbasierten* Ansätze verwenden z.B. Fuzzy Logic oder Künstliche Intelligenz, um die Prozeßdaten zu verarbeiten. Fuzzy-Logic-Ansätze ersetzen erfolgreich deterministische Modelle, in dem sie „unscharfe“ Prozeßbeschreibungen mit ebenfalls erfahrungsbasierten

Regeln kombinieren. Hier ist die Existenz dieser Erfahrung offensichtlich aber Voraussetzung für eine erfolgreiche Umsetzung des Konzepts. Künstliche Neuronale Netze bestehen aus miteinander verknüpften nicht-linearen Gleichungen und haben ihre Eignung zur Mustererkennung in vielen Fällen unter Beweis gestellt (siehe z.B. [134]). Damit eignen sie sich ebenfalls zu Diagnose falscher Betriebszustände von Prozessen. Allerdings können sie nur zuverlässig arbeiten, wenn eine Vielzahl von potentiellen Störungszuständen in das Training des Modells einbezogen ist. Meist liegen aber eben diese Daten nicht vollständig vor.

Beim Maischen existieren einige enzymkinetische Modelle, die sich jedoch als wenig praxistauglich erweisen, da sie zu viele Parameter integrieren. Auch die erwähnten 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 von Stoffkonzentrationen beim Maischen in Abhängigkeit von den Malzeigenschaften ist jedoch nur wenig bekannt. Das im vorangegangenen Kapitel entwickelte Kalibrationsmodell kann somit ohne weitere eingehende Untersuchungen der Verhältnisse beim Maischen und einem daraus resultierenden Erfahrungszuwachs zunächst nur bedingt zur Prozeßüberwachung dienen.

Die folgenden Abschnitte stellen am Beispiel des Maischens zwei Methoden vor, die Chargen anhand von Prozeßdaten klassifizieren. Abschnitt 2.4.2 behandelt unfold-PCA, das die üblichen Prozeßschwankungen modelliert und fehlerhafte Chargen an unüblichen Abweichungen erkennt. In Kapitel 2.5 wird mit Tucker3 ein trilineares Modell eingesetzt, daß die mehrdimensionale Struktur von Batchdaten berücksichtigt und sich zur fortgeschrittenen Datenanalyse eignet. Im Kapitel 2.4.1 wird aber zunächst Dynamic Time Warping vorgestellt, das Datensätze auf eine einheitliche Länge bringt, dabei zeitliche Schwankungen zwischen den Chargen eliminiert und die Meßreihen auf dies Weise vergleichbar macht.

2.4.1 Dynamic Time Warping

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

Zwischen den Meßreihen können markante Punkte (z.B. Peaks in Chromatogrammen) zu Zeitpunkten auftreten, die sich vor oder auch nach einem Referenzzeitpunkt befinden. Oft erweisen sich solche geringfügige Abweichungen bei der Auswertung als sehr störend. In vielen Fällen ist daher zusätzlich gefordert, daß die Verläufe synchronisiert werden.

Mehrere Methoden, reale Datensätze aneinander anzupassen, finden sich in der Literatur:

1. Kürzen der Datensätze auf eine Mindestlänge [135]: Messungen werden für alle Variablen vom Anfang bis zu einem Endzeitpunkt T berücksichtigt, wobei T die Länge der kürzesten Charge darstellt. Alle anderen Meßdaten werden verworfen. Diese sehr einfache Methode bietet sich an, wenn die Prozeßlängen sich nicht zu sehr unterscheiden oder die größten Unterschiede zwischen den Chargen ohnehin zu Beginn des Prozesses zu verzeichnen sind.
2. Dehnen oder Stauchen der gesamten Zeitachse [vgl. 136]: Die Datensätze werden auf eine gemeinsame Punktzahl neu abgetastet. Besitzt der Referenzverlauf n_0 Datenpunkte muß ein neuer Datensatz der Dauer T mit der Frequenz T/n_0 abgetastet werden. Dieses Verfahren synchronisiert die Daten nicht und kann auch nicht online verwendet werden, da die Gesamtdauer und die neue Abtastfrequenz noch nicht feststehen.
3. Ersetzen der Zeitachse durch eine Indikatorvariable [41, 137]: Alle Variablen werden nicht als Funktion der Zeit, sondern als Funktion einer geeigneten Prozeßvariablen betrachtet. Diese Variable muß einen streng monotonen zeitlichen Verlauf aufweisen, darf nicht verrauscht sein und muß für alle Chargen denselben Anfangs- und Endwert besitzen. Für diese Variable wird ein konstantes Inkrement festgelegt. Die Synchronisation erfolgt, indem zu diesen festgelegten Werten der Indikatorvariablen, die zeitlich entsprechenden Werte der anderen Variablen zugeordnet werden. In vielen Fällen existiert eine solche Indikatorvariable jedoch nicht.
4. Dynamic Time Warping (DTW) [136]: 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. Im folgenden soll dieses Verfahren genauer erläutert werden, da es in dieser Arbeit Verwendung findet.

Dynamic Time Warping entstand in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts im Bereich der Spracherkennung, in dem unsynchronisierte Variablenverläufe ein typisches Problem darstellen. Wörter können unterschiedlich lang und mit unterschiedlicher Betonung und ausgesprochen werden, das Worterkennungssystem soll sie dennoch richtig klassifizieren. Itakura [138] schlägt DTW erstmals 1975 für dieses Problem vor.

In der Biotechnologie verwenden im Jahre 1996 zunächst Gollmer und Posten [139] DTW zur Mustererkennung während einer Hefekultivierung bevor Kassidas et al. [136] mit DTW Chargenprozesse synchronisieren.

Batchsynchronisierung mit DTW nach Kassidas et al. [136]

\mathbf{T} und \mathbf{R} seien Matrizen mit den multivariaten Variablenverläufen zweier Chargen und den Dimensionen $t \times N$ und $r \times N$, wobei t und r die Zahl der Messungen an jeweils $N = 1 \dots n$

Variablen darstellen. Darüber hinaus seien i und j der Zeitindex von \mathbf{T} und \mathbf{R} . DTW findet nun eine Folge \mathbf{F}

$$\mathbf{F} = \{c(1), c(2), \dots, c(k), \dots, c(K)\}, \quad \max(t, r) \leq K \leq t + r \quad (2-47)$$

von K Punkten

$$c(k) = [i(k), j(k)] \quad (2-48)$$

in einem $t \times r$ Raster, welche 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} . Abbildung 2-49 zeigt dies für ein univariates Beispiel.

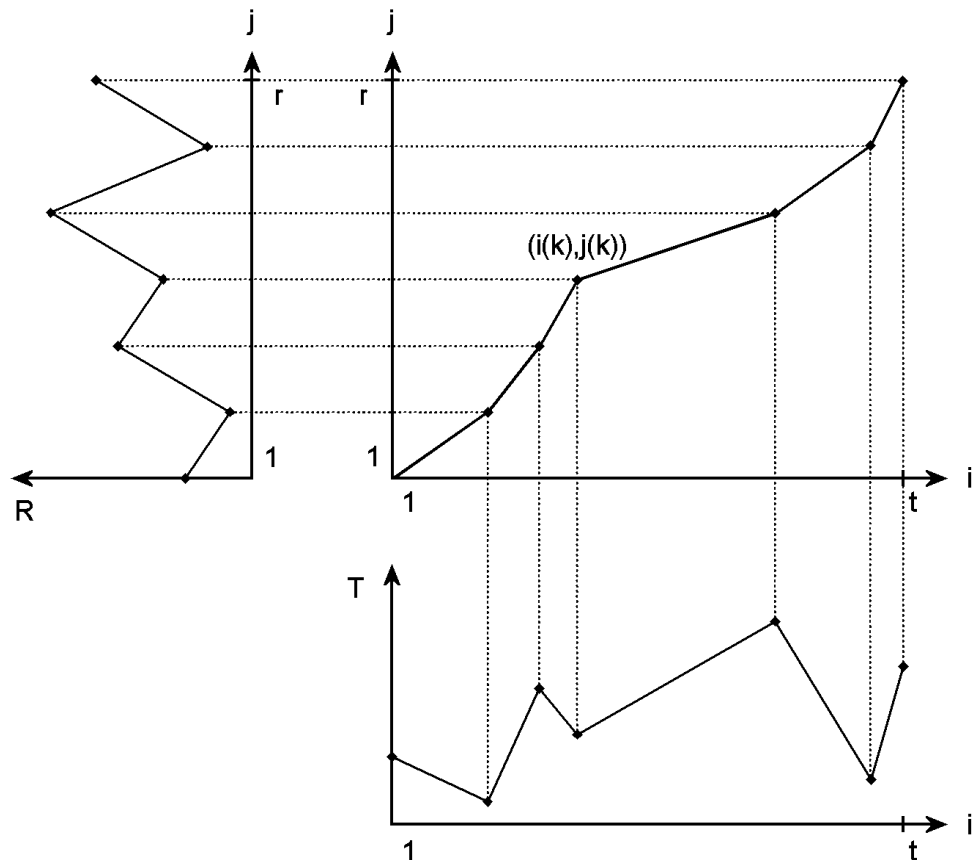


Abbildung 2-49: Nicht-lineare Zeitachsenanpassung zweier univariater Kurven \mathbf{R} und \mathbf{T} mit DTW [vgl. 136].

Indem DTW Vektor für Vektor in \mathbf{T} mit den Vektoren in \mathbf{R} vergleicht, findet es die Paare, die am besten zueinander passen.

Randbedingungen

Eine Reihe von lokalen und globalen Randbedingungen hilft, den optimalen Weg durch das Raster zu finden:

- Anfangs- und Endpunkt der Verläufe **T** und **R** stimmen überein, d.h.

$$c(1) = (1,1) \text{ und } c(K) = (t,r). \tag{2-49}$$

- Der gesuchte Weg durch das Raster ist monoton steigend:

$$i(k+1) \geq i(k) \text{ und } j(k+1) \geq j(k). \tag{2-50}$$

Damit ist sichergestellt, daß die Punkte ihre Reihenfolge beibehalten.

- Für jeden Punkt (i, j) sind nur definierte Vorgängerpunkte erlaubt. Diese lokale Bedingung verhindert, daß die Zeitachse an manchen Stellen unverhältnismäßig gestaucht oder gedehnt wird. Abbildung 2-50 zeigt zwei lokale Bedingungen nach Sakoe und Chiba [140]: (a) schränkt die Steigung m nicht ein, wogegen (b) die Steigung des optimalen Weges auf den Bereich $0.5 \leq m \leq 2$ eingrenzt, indem bis zu zwei Vorgängerpunkte auf einmal festgelegt sind.

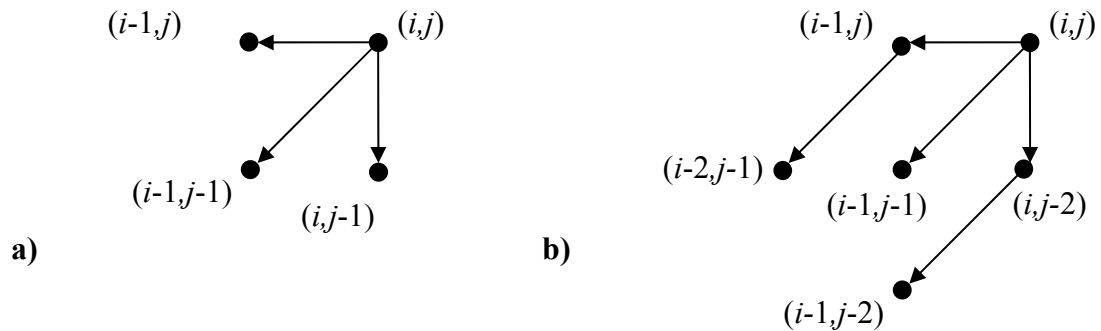


Abbildung 2-50: Lokale Randbedingungen nach Sakoe und Chiba [140].
 a) ohne Beschränkung der Steigung, b) Beschränkung der Steigung auf den Bereich $[0.5, 2]$.

- Globale Beschränkung des Suchbereichs. Während die lokalen Beschränkungen eine bestimmte Menge von Vorgängerpunkten vorgeben, definiert eine globale Beschränkung eine Teilmenge im $t \times r$ -Raster, die als Suchfläche in Frage kommt. Viele globale Beschränkungen ergeben sich implizit aus der lokalen Randbedingung (Abbildung 2-51a). Die lokale Beschränkung aus Abbildung 2-50b läßt nur Steigungen zwischen 0.5 und 2 zu. In Verbindung mit dem fixen Anfangs- und Endpunkt (Gleichung 2-49) entsteht der im Bild grau dargestellte Suchbereich.

Sakoe und Chiba [140] führen darüber hinaus eine globale Bandbeschränkung ein, die den Suchbereich um M Punkte nach oben und unten von der Winkelhalbierenden des Qua-

dranten einschränkt (vgl. Abbildung 2-51b). M muß dabei eine Mindestgröße besitzen, so daß ein sinnvoller Suchbereich entsteht. Es gilt:

$$-M \leq i - j \leq M \text{ mit } M \geq |t - r|. \quad (2-51)$$

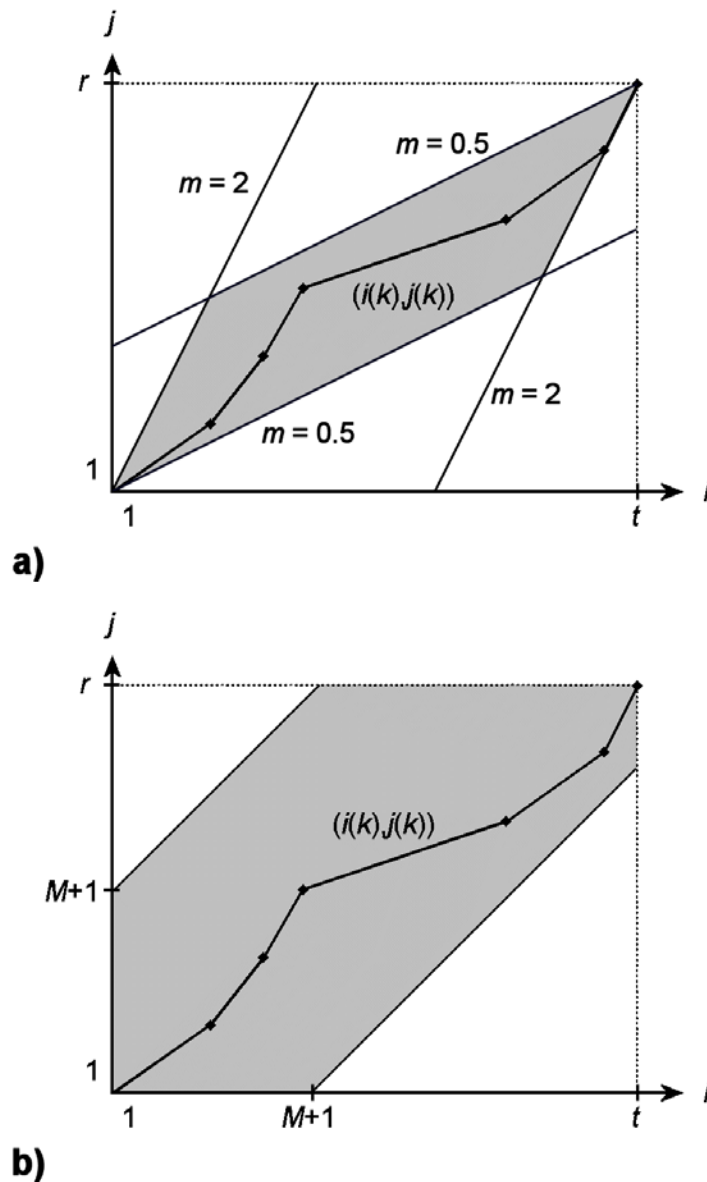


Abbildung 2-51: Globale Beschränkung des Suchbereichs. a) implizite Beschränkung durch eine lokale Beschränkung der Steigung auf $0.5 \leq m \leq 2$. b) Bandbeschränkung nach Sakoe-Chiba [140].

DTW-Algorithmus

Die Suche nach dem optimalen Weg geschieht mit Hilfe der Dynamischen Programmierung, die auf zwei Prinzipien zurückgreift [141]:

1. Der globale optimale Weg \mathbf{F} ist auch lokal optimal, d.h. ein optimaler Weg zum Punkt (i, j) , der auf \mathbf{F} liegt, ist Bestandteil von \mathbf{F} .
2. Der optimale Weg zum Punkt (i, j) hängt nur von Punkten (i', j') ab, für die $i' \leq i$ und $j' \leq j$ gilt.

Unter Verwendung dieser Prinzipien berechnet DTW den optimalen Weg wie folgt:

1. Für $1 \leq i \leq t$ und $1 \leq j \leq r$ wird an jedem Punkt die minimale summierte Distanz D_A unter Berücksichtigung der möglichen Vorgängerpunkte (globale und lokale Beschränkungen) berechnet. Das Optimierungsproblem für die lokale Beschränkung aus Abbildung 2-50b lautet z.B. wie folgt (vgl. [140]):

$$D_A(i, j) = \min \left\{ \begin{array}{l} D_A(i-1, j-2) + 2 \cdot d(i, j-1) + d(i, j) \\ D_A(i-1, j-1) + 2d(i, j) \\ D_A(i-2, j-1) + 2 \cdot d(i-1, j) + d(i, j) \end{array} \right\}, \quad (2-52)$$

wobei $D_A(i, j)$ die akkumulierte Distanz an der Stelle (i, j) und $d(i, j)$ die Distanz zwischen den beiden angegebenen Zeilenvektoren \mathbf{t}_i und \mathbf{r}_j aus \mathbf{T} und \mathbf{R} darstellt. Als Distanzfunktion zwischen den beiden Vektoren findet die quadrierte Euklidische Distanz Verwendung, wobei jeder Prozeßvariablen aus \mathbf{T} und \mathbf{R} ein Gewicht zugeordnet ist, das die relative Bedeutung der Variablen ausdrückt:

$$d(i, j) = (\mathbf{t}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{W} \cdot (\mathbf{t}_i - \mathbf{r}_j)^T \quad (2-53)$$

\mathbf{W} ist eine $N \times N$ Diagonalmatrix mit den Gewichten für die N gemessenen Variablen. Am Anfang der Berechnung gehen alle Variablen mit dem gleichen Gewicht ein und \mathbf{W} entspricht der Identitätsmatrix \mathbf{I} .

2. Da noch nicht feststeht, ob der Punkt (i, j) auf dem optimalen Weg liegt, wird für jeden Punkt der nach der Beziehung (2-52) ermittelte Vorgängerpunkt gespeichert.
3. Ausgehend vom Endpunkt (t, r) kann nun der optimale Weg ermittelt werden, weil für jeden Punkt der optimale Vorgängerpunkt bekannt ist.

Das oben beschriebene Vorgehen synchronisiert zunächst nur zwei beliebige Datensätze. Für die Synchronisierung von Batchdaten erweitern Kassidas et al. [136] das Schema um folgende Punkte:

4. \mathbf{B}_i sei einer von I Datensätzen ($i = 1 \dots I$). Jede Matrix \mathbf{B}_i bestehe aus b_i Messungen an N Variablen und ein \mathbf{B}_i sei der Referenzdatensatz \mathbf{B}_{REF} . Jedes \mathbf{B}_i wird nun mit \mathbf{B}_{REF} synchronisiert, d.h. für jedes \mathbf{B}_i mit b_i Messungen wird in Verbindung mit \mathbf{B}_{REF} und

b_{REF} Messungen ein optimaler Weg im Raster $b_i \times b_{\text{REF}}$ gesucht. Dieser Weg steht nach Gleichungen 2-47 und 2-48 für K Zuordnungen von Zeilenvektoren aus \mathbf{B}_i und \mathbf{B}_{REF} . Dieses K bestimmt der DTW-Algorithmus und läßt sich nicht *a priori* festlegen oder vorhersagen. Es entsteht sogar ein anderes K für jedes \mathbf{B}_i . Die Datensätze sind damit zwar synchronisiert, weisen aber noch unterschiedliche Längen auf.

5. Der DTW-Algorithmus ordnet jedem Punkt von \mathbf{B}_{REF} mindestens einen Punkt von \mathbf{B}_i zu. Es ist aber auch möglich, daß einem Punkt von \mathbf{B}_{REF} mehrere Punkte von \mathbf{B}_i gegenüberstehen. In diesem Fall wird von diesen Punkten der Mittelwert gebildet und dem Punkt von \mathbf{B}_{REF} zugeordnet. Damit geht jeder Punkt von \mathbf{B}_i in den neuen Verlauf mit ein und es ist sichergestellt, daß alle Datensätze $\tilde{\mathbf{B}}_i$ nach der Synchronisierung die Länge von \mathbf{B}_{REF} aufweisen.
6. Neuberechnung der Gewichte für die nächste Iteration: Aus allen synchronisierten $\tilde{\mathbf{B}}_i$ wird der Durchschnittsverlauf $\bar{\mathbf{B}}$ berechnet. Der normalisierte Kehrwert der quadrierten Abweichung zwischen den synchronisierten Datensätze und dem Durchschnittsverlauf dient als bei jeder Variable als neues Gewicht in (2-53):

$$\mathbf{W}(n, n) = \left[\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{b_{\text{REF}}} [\tilde{\mathbf{B}}_i(j, n) - \bar{\mathbf{B}}(j, n)]^2 \right]^{-1}. \quad (2-54)$$

7. Mit den neuen Gewichten kann eine neue Iteration ab Schritt 4 angeschlossen werden.

Synchronisierung von Online-Messungen aus Maischversuchen

Die Datensätze stammen aus Maischversuchen nach dem Eybenverfahren (Kapitel 4.2) mit Malz von guter, mittlerer und schlechter Qualität bei jeweils verkürzten, normalen und verlängerten Rasten. Aus der Maischdauer von 85 Minuten, 115 Minuten bzw. 145 Minuten ergeben sich damit Datensätze mit ca. 510, 690 und 870 Messungen.

Abbildung 2-52 führt nicht synchronisierten Verläufe von zwei beispielhaft gewählten Meßgrößen auf. Es handelt sich nur insofern um eine Auftragung über der Zeit, als daß die sequentiell aufgeführten Werte äquidistanten Messungen entstammen oder im gleichen Zeitraster interpoliert wurden. Die Diagramme lassen deutlich die unterschiedlichen Prozeßdauern und die zeitliche Verschiebung der Kurvenverläufe erkennen.

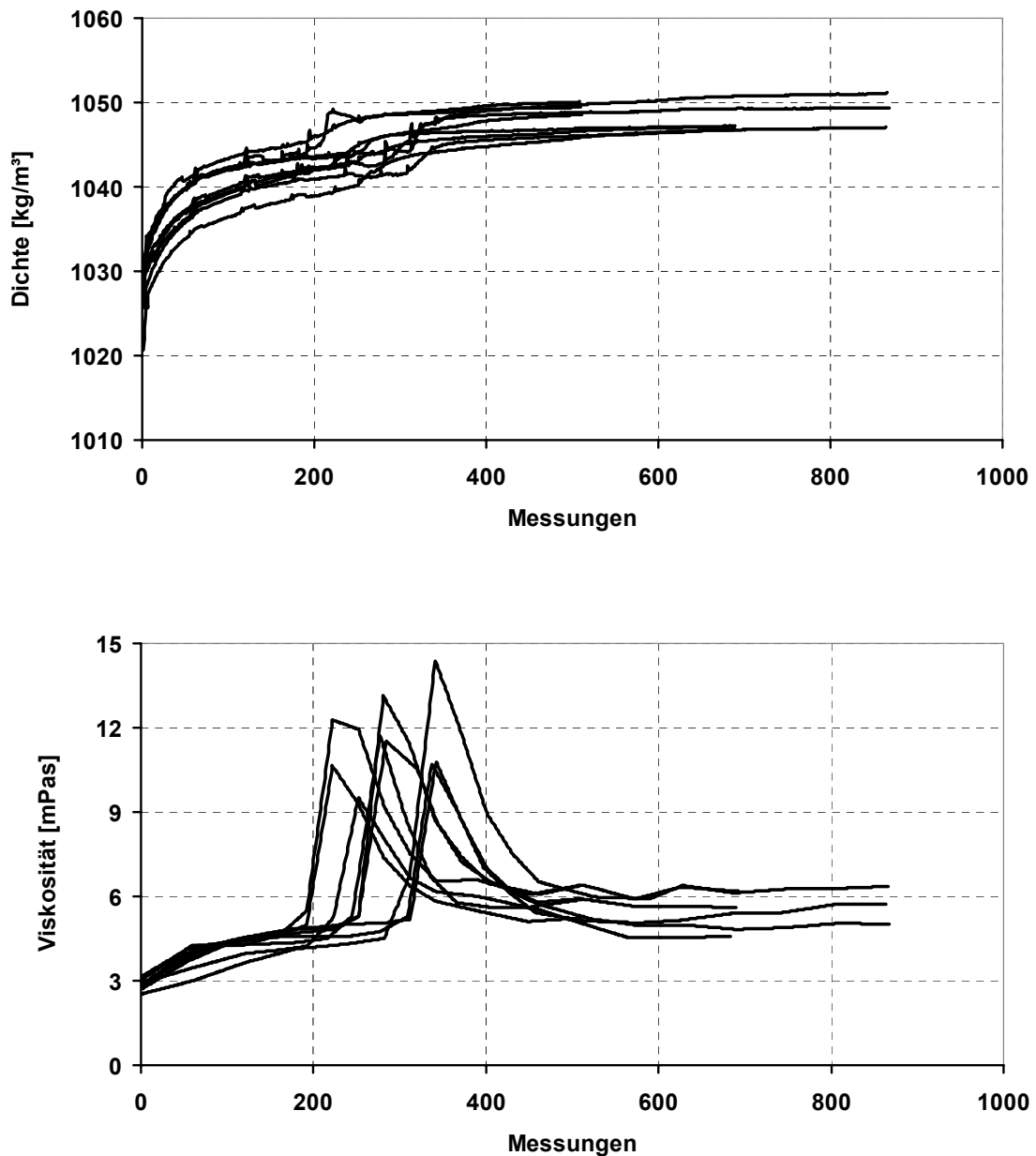


Abbildung 2-52: Nicht synchronisierte Rohwerte am Beispiel von Dichte und Viskosität.

Diese neun Datensätze wurden zunächst mit DTW nach Kassidas et al. [136] synchronisiert. Sie verwenden die lokale Bedingung nach Abbildung 2-50a in Verbindung mit einer globalen Bandbeschränkung. Die Daten des Maischversuchs mit Malz mittlerer Qualität bei normalen Rasten stellten den Referenzdatensatz. Als globale Bandbeschränkung M wurde 250 gewählt. Alle Variablen werden mit ihrem Maximum skaliert, um eine gleichberechtigte Gewichtung der Meßgrößen zu gewährleisten.

Abbildung 2-53 zeigt, daß das Vorgehen, keine lokale Beschränkung der Steigung und nur die globale Bandbeschränkung zu verwenden, zu großen Verzerrungen in den Datensätzen führt. Diese Verzerrungen entstehen auf Grund von langen waagerechten oder senkrechten Abschnitten im Suchraster.

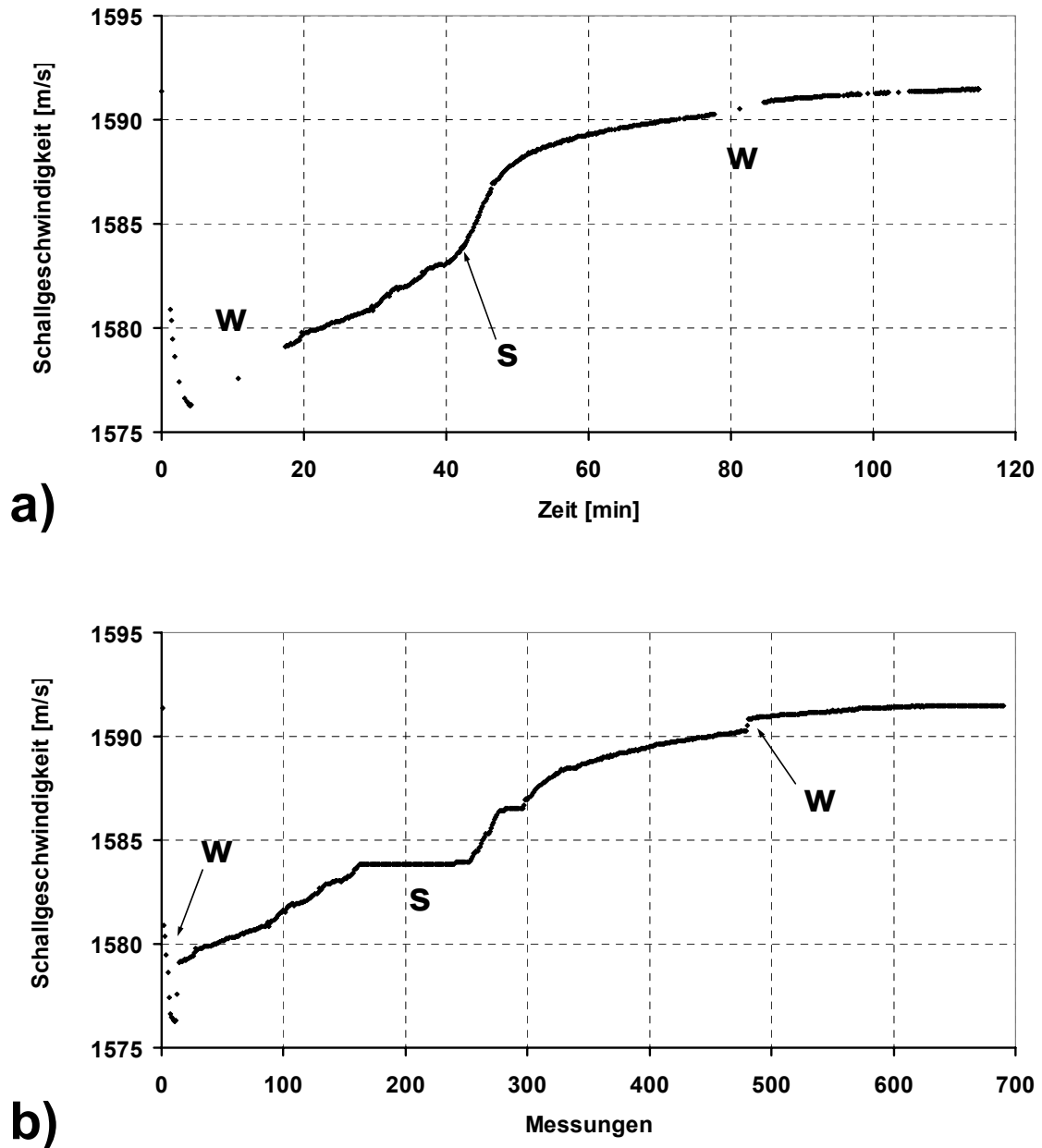


Abbildung 2-53: Verzerrungen beim DTW mit den Randbedingungen nach Kassidas et al. [136]. Lange waagrecht (w) oder senkrechte (s) Abschnitte im Suchraster äußern sich durch Lücken in der zeitbezogenen Darstellung (links) bzw. durch konstante Abschnitte in der sequentiellen Darstellung (rechts).

Unter der Voraussetzung, daß die Ordinate die Zeitachse des Referenzdatensatzes darstellt und die Abzisse die des anzupassenden Datensatzes, bedeutet ein waagerechter Verlauf im Raster, daß mehrere Punkte einem Referenzpunkt gegenüberstehen und als Mittelwert in den angepaßten Datensatz eingehen. In der zeitlichen Darstellung der Meßpunkte können so große Lücken im Verlauf entstehen („w“ in Abbildung 2-53a). In der sequentiellen Darstellung (Abbildung 2-53b) wirken sich diese Lücken als drastische Steigungsänderungen im Verlauf aus.

Senkrechte Passagen dagegen bewirken, daß mehrere Punkte im Neuberechneten Verlauf denselben Wert besitzen. In der sequentiellen Darstellung äußert sich dies durch einen konstanten waagerechten Verlauf. Die zeitliche Darstellung läßt diese Stellen nicht erkennen, weil hier diese Punkte aufeinander liegen.

Kassidas et al. [136] schlagen für solche Fälle vor, die Randbedingungen bei der Berechnung der lokalen Sprünge beizubehalten (Schritt 1, oben), andererseits aber die Zahl der aufeinanderfolgenden waagerechten und senkrechten Schritte beim anschließenden Bestimmen des optimalen Weges (Schritt 3, oben) zu begrenzen. Dies führt in der Tat zu besseren Ergebnissen, allerdings verstößt dieses Vorgehen gegen die Grundsätze des DTW, da durch die eingeführte Beschränkung der zuvor berechnete Weg der kleinsten Distanz verlassen wird.

Aus diesem Grund findet in dieser Arbeit die lokale Randbedingung nach Sakoe und Chiba [140] Anwendung, die die Zahl von aufeinander folgenden waagerechten oder senkrechten Schritten schon bei der Berechnung des optimalen Sprungs einschränkt (vgl. Abbildung 2-50b). Nach dieser Bedingung folgt auf einen senkrechten oder waagerechten Schritt mindestens ein diagonaler Sprung, was Verzerrungen wie in Abbildung 2-53 verhindert.

Wenn alle Variablen im ersten Iterationsschritt mit dem gleichen Gewicht in die Distanzberechnung nach Gleichung 2-53 eingehen, konzentriert sich das Anfangswertproblem auf die Wahl einer geeigneten Skalierungsmethode. Das Skalieren der Meßgrößen mit ihrem Maximalwert bringt den Nachteil mit sich, daß die so ermittelten Gewichte nicht miteinander vergleichbar sind. So besitzt die Schallgeschwindigkeit zwar einen hohen Wert (ca. 1590 m/s), die Schwankungsbreite des Signals (ca. 30 m/s) ist aber relativ klein. Im Vergleich zu den anderen Meßgrößen trägt die Schallgeschwindigkeit damit unverhältnismäßig wenig zum Gesamtfehler bei. Das Modell begünstigt einige Variablen von vornherein stärker als andere.

Es erscheint daher sinnvoll, durch Autoskalieren die Variablen nicht nur auf eine Größenordnung zu bringen, sondern auch noch die Schwankungsbreite zu berücksichtigen.

Um neue Batches vor dem Synchronisieren nicht skalieren zu müssen, können die Gewichte unter der Voraussetzung, daß Mittelwert und Standardabweichung für eine Variable mit den Daten aus allen Batches berechnet wurde, folgendermaßen umgerechnet werden:

\mathbf{T}^* und \mathbf{R}^* seien die autoskalierten Matrizen \mathbf{T} und \mathbf{R} :

$$\mathbf{T}^* = (\mathbf{T} - \mathbf{1m})\mathbf{S}^{-1} \quad \mathbf{R}^* = (\mathbf{R} - \mathbf{1m})\mathbf{S}^{-1}. \quad (2-55)$$

$\mathbf{1}$ ist ein $(t \times 1)$ Spaltenvektor mit Einsen, \mathbf{m} ein $(1 \times N)$ Zeilenvektor mit den Mittelwerten der N Variablen und \mathbf{S} eine $(N \times N)$ Diagonalmatrix mit der Standardabweichung der N -ten Spalte in \mathbf{S} (N, N). Gleichung 2-55 in 2-54 eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned} d(i, j) &= \left((\mathbf{t}_i - \mathbf{m}) \cdot \mathbf{S}^{-1} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{m}) \cdot \mathbf{S}^{-1} \right) \cdot \mathbf{W} \cdot \left((\mathbf{t}_i - \mathbf{m}) \cdot \mathbf{S}^{-1} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{m}) \cdot \mathbf{S}^{-1} \right)^T \\ &= (\mathbf{t}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{W} \left((\mathbf{t}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{S}^{-1} \right)^T \\ &= (\mathbf{t}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot (\mathbf{t}_i - \mathbf{r}_j)^T \end{aligned} \quad (2-56)$$

mit $\mathbf{S} = \mathbf{S}^T$ bei Diagonalmatrizen und $(\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T \mathbf{A}^T$. Die neuen Gewichte \mathbf{W}^* für nicht skalierte Datensätze lauten:

$$\mathbf{W}^* = \mathbf{W} \cdot \mathbf{S}^{-2} \quad \text{oder} \quad w_{n,n}^* = \frac{w_{n,n}}{s_{n,n}^2}. \quad (2-57)$$

Bei Verwendung der umgerechneten Gewichte \mathbf{W}^* ergeben sich für einen neuen unskalierten Datensatz dieselben Distanzen nach Gleichung 2-53 und folglich auch derselbe optimale Weg durch das Raster.

In Abbildung 2-54 sind die Gewichte der einzelnen Variablen bei zehn Iterationsschritten mit autoskalierten Daten aufgeführt. Nach Gleichung 2-54 berechnen sie sich aus dem Kehrwert des Fehlers zum Referenzverlauf und drücken damit aus, wie gut sich die entsprechende Variable zum Synchronisieren der Batches eignet. Besonders die Leitfähigkeit, die Dichte und die Schallgeschwindigkeit besitzen hohe Gewichte. Diese Kurven haben einen weitgehend monotonen Kurvenverlauf gemeinsam. Der pH-Wert dagegen, mit seiner großen Streuung, ist zur Synchronisierung nicht geeignet.

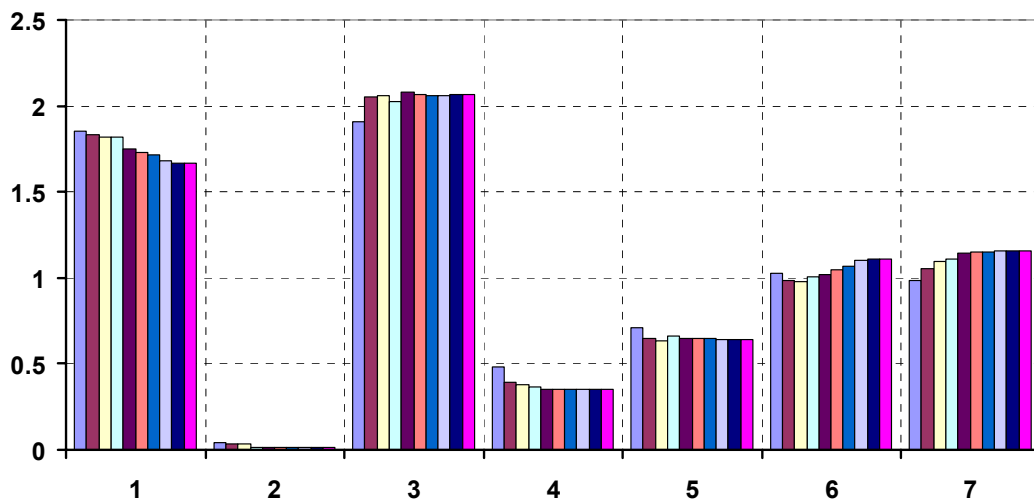


Abbildung 2-54: Entwicklung der Gewichtungen bei zehn Iterationsschritten für die Variablen 1: Leitfähigkeit; 2: pH; 3: Dichte; 4: Viskosität I; 5: Viskosität II; 6: Schallgeschwindigkeit; 7: Jodwert.

Wie aus Abbildung 2-55 ersichtlich lassen sich die Daten mit DTW sehr gut angleichen. Alle Datensätze besitzen die gleiche Länge, und charakteristische Signalabschnitte (z.B. während der Verkleisterung) hat der Algorithmus gut zur Deckung gebracht. Erst mit diesem Vorverarbeitungsschritt ist es möglich, die im folgenden behandelten bi- und trilinearen Verfahren zur Analyse von Chargendaten einzusetzen. Da in diesem Zusammenhang die strukturellen Abweichungen zwischen den Chargen von Interesse sind, erweist es sich besonders wichtig, die Daten zu synchronisieren, damit kleinere und unbedeutende zeitliche Schwankungen im Prozeß das Ergebnis nicht negativ beeinflussen.

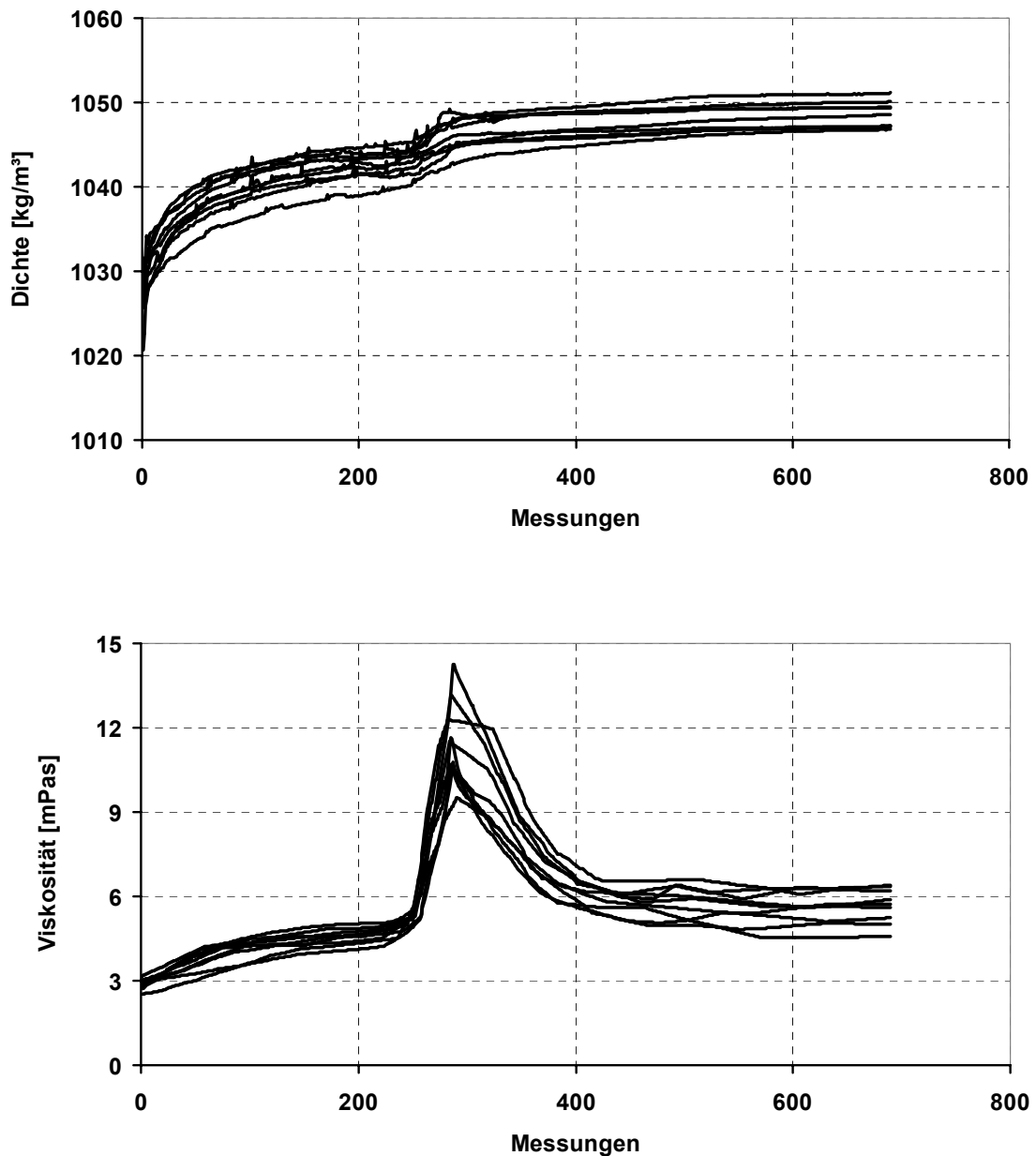


Abbildung 2-55: Synchronisierte Batches mit den Gewichten aus dem 10. Iterationsschritten.

2.4.2 Überwachung von Batchprozessen mit unfold-PCA

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 Daten-

sätze stammen aus $i=1,2,\dots,I$ Chargen. Diese Daten bilden zusammengefaßt das dreidimensionale Datenfeld $\underline{\mathbf{X}} (I \times J \times K)$ in Abbildung 2-50.

Eine anschauliche Art und Weise, mit einem solchen Feld umzugehen, stellt die Umgestaltung des dreidimensionalen Datenfeldes in ein zweidimensionales dar. Theoretisch existieren sechs Möglichkeiten, dies durchzuführen, von denen jeweils zwei das gleiche Resultat zur Folge haben. Eine Länge des dreidimensionalen Feldes bleibt erhalten, während das Produkt der anderen beiden Längen die zweite Dimension der Matrix angibt ($I \times JK$ und $I \times KJ$, $J \times IK$ und $J \times KI$ sowie $K \times IJ$ und $K \times JI$).

Als Wold et al. [51] diese Zerlegung von dreidimensionalen Datenfeldern zum Zwecke der Datenanalyse vorstellen, verwendeten sie den Namen „Multi-way PCA“. Da jedoch lediglich die Ursprungsdaten die mehrdimensionale Datenstruktur aufweisen und die Hauptkomponentenanalyse, im Gegensatz zu echten Mehrwegemethoden wie PARAFAC und Tucker3, ein bilineares Modell der entfalteten Matrix erstellt, hat sich der Name „unfold-PCA“ eingebürgert.

Für die Beobachtung von Chargenprozessen werden in der Literatur zwei Entfaltungsformen diskutiert. Wold et al. [46] sowie Wise et al. [142] entfalten $\underline{\mathbf{X}}$ entlang der J Variablen. Neuere Veröffentlichungen [105, 143] kritisieren jedoch dieses Vorgehen und befürchten, daß diese Anordnung die dreidimensionale Struktur der Daten auf unvorhersehbare Art und Weise verfälscht. Westerhuis et al [144] weisen darauf hin, daß sie nur dann sinnvoll ist, wenn die Messungen unabhängige Objekte darstellen sollen (vgl. Kapitel 2.3).

Die heute anerkannte Art der Entfaltung für Batchdaten schlagen Nomikos und MacGregor [41] vor. Sie ordnen wie in Abbildung 2-56 dargestellt die Daten entlang der Chargen an. Die senkrechten Teilmatrizen ($I \times J$) aus $\underline{\mathbf{X}}$ werden nebeneinander gesetzt. Es resultiert die zweidimensionale 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.

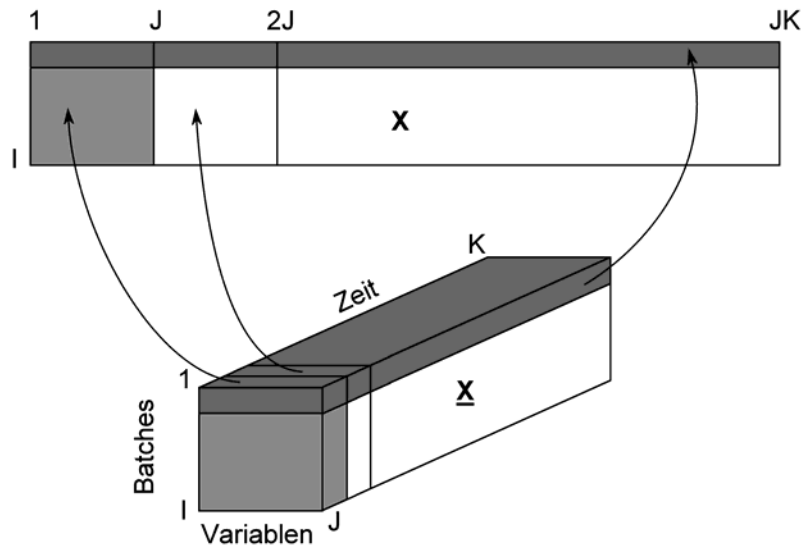


Abbildung 2-56: Anordnung von Batchdaten bei unfold-PCA. Das Datenfeld \underline{X} mit dreidimensionaler Struktur entfaltet sich zur Matrix X .

Wie im Abschnitt 2.4.1 bereits angeschnitten besitzen Datensätze in der Praxis häufig nicht die gleiche Anzahl an Meßpunkten. In der Regel ist dies die Folge von schwankenden Prozeßdauern. Abbildung 2-57 zeigt deutlich, daß ein Anordnen der Daten in diesem Fall zwar möglich ist, die Matrix X aber unvollständig bleibt, so daß mit ihr nicht weitergerechnet werden kann. Es ist daher unerlässlich, alle Datensätze auf eine einheitliche Länge zu bringen. Dies geschieht mit Dynamic Time Warping (Kapitel 2.4.1).

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.

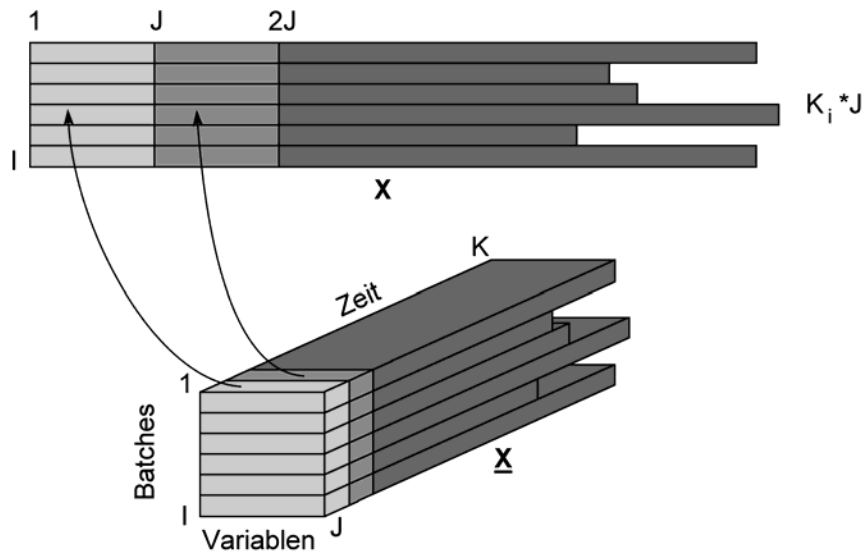


Abbildung 2-57: Entfaltung bei ungleich langen Datensätzen. Es resultiert keine vollständige Matrix X .

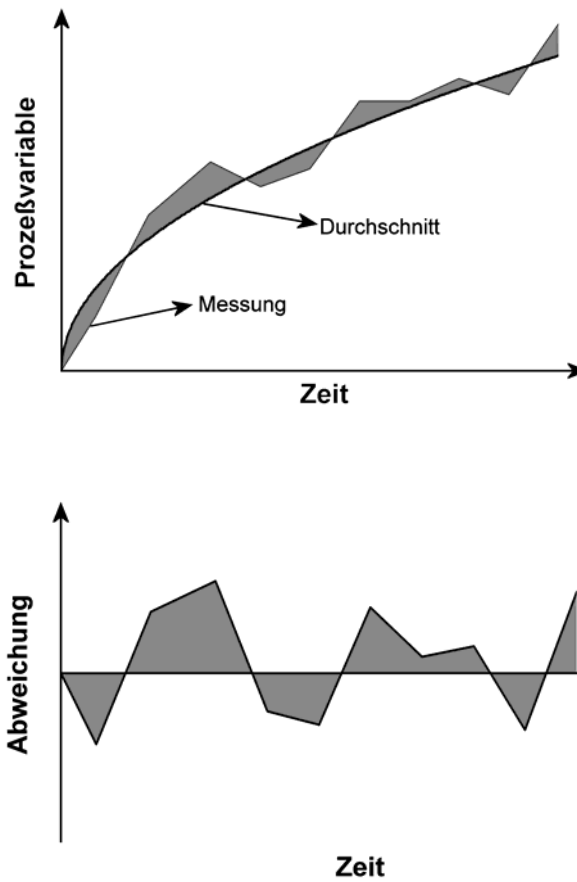


Abbildung 2-58: Geometrische Bedeutung des Zentrierens. Es subtrahiert den durchschnittlichen Verlauf einer Variablen und entfernt damit Nichtlinearitäten.

In Abbildung 2-58 wird deutlich, daß das Zentrieren Nichtlinearitäten eliminiert, und 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} (vgl. Kapitel 2.3.1.3):

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T \quad (2-58)$$

\mathbf{P} ist eine orthonormale Matrix und beschreibt den gleichen Vektorraum wie \mathbf{X} . Allerdings sind die Achsen so gedreht, 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

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_m \cdot \mathbf{P}_m^T + \mathbf{E} = \mathbf{T}_m \cdot \mathbf{P}_m^T + \mathbf{T}_r \cdot \mathbf{P}_r^T = [\mathbf{T}_m \quad \mathbf{T}_r] [\mathbf{P}_m \quad \mathbf{P}_r]^T \quad (2-59)$$

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. Die Zahl der relevanten Hauptkomponenten m bestimmt sich mit den in Kapitel 2.3.1.3 aufgeführten Verfahren.

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. Abbildung 2-59 führt dies als Beispiel für den dreidimensionalen Fall auf. Alle Punkte liegen in einer Ebene und lassen sich mit einem Zweikomponentenmodell darstellen. Diese Punkte stehen für Batches mit akzeptablen Abweichungen vom Durchschnittsverlauf und liegen innerhalb eines zu bestimmenden Toleranzbereichs, der eine Ellipse bildet.

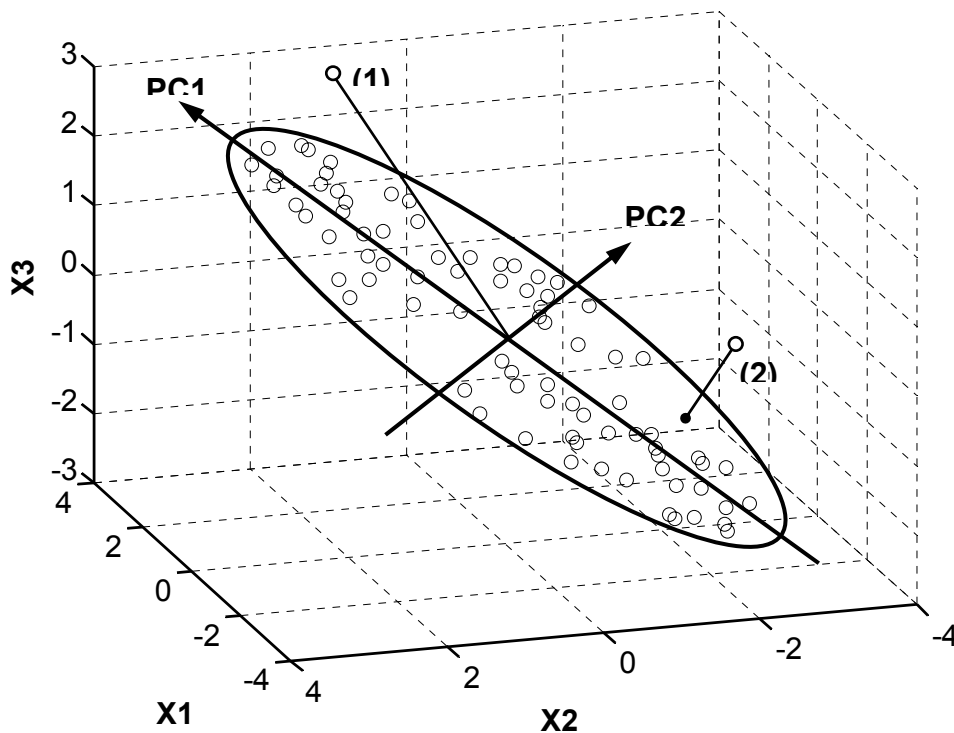


Abbildung 2-59: Hauptkomponentenmodell eines dreidimensionalen Datensatzes, den zwei Hauptkomponenten gut beschreiben. Zwei Arten von Ausreißern lassen sich unterscheiden: Ausreißer (1) befindet sich innerhalb des Modells und außerhalb des Kontrollbereichs; Ausreißer (2) befindet sich innerhalb des Kontrollbereichs, 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

$$\mathbf{t}_{neu} = \mathbf{x}_{neu} \cdot \mathbf{P}_m \quad (2-60)$$

berechnen. Die Beziehung leitet sich aus der rechtsseitigen Multiplikation von Gleichung (2-58) 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 daher mit sinnvollen Daten aufgefüllt werden. Zwei Möglichkeiten bieten sich an:

1. Optimistischer Ansatz: Es wird vorausgesetzt, daß zukünftige Messungen perfekt mit dem mittleren Verlauf der Trainingsdatensätze übereinstimmen. Dieser Ansatz unterstellt, daß der Prozeß bis zum Ende vollständig normal ablaufen wird. Die Matrix wird in diesem Fall mit Nullen aufgefüllt.
2. Pessimistischer Ansatz: Es 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 [145] T^2 -Statistik an. Die Größe T^2 berechnet sich aus der Summe der mit den Eigenwerten skalierten quadrierten Scores:

$$T_j^2 = \mathbf{t}_j \boldsymbol{\lambda}^{-1} \mathbf{t}_j^T = \mathbf{x}_j \mathbf{P}_k \boldsymbol{\lambda}^{-1} \mathbf{P}_k^T \mathbf{x}_j^T. \quad (2-61)$$

Die T^2 -Statistik folgt einer F-Verteilung [145]. Für neu hinzukommende Proben geben Tracy et al. [146] folgenden oberen Grenzwert (UCL: Upper Control Limit) an:

$$UCL = \frac{p(m^2 - 1)}{m(m - p)} \cdot F_{(\alpha; p, m-p)}. \quad (2-62)$$

Hierin bezeichnet p die berücksichtigten Hauptkomponenten, m die Anzahl der Beobachtungen (Batches) und α die Irrtumswahrscheinlichkeit.

Da die T^2 -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 T^2 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

$$l_i = \pm \sqrt{\lambda_i} \sqrt{\frac{p(m^2 - 1)}{m(m - p)} F_{(\alpha; p, m-p)}}. \quad (2-63)$$

in Richtung der Eigenvektoren \mathbf{e}_i besitzen (analog zu Wichern und Johnson [147]).

Punkt 2 befindet sich oberhalb der Ebene, welche 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.

$$Q_j = \mathbf{e}_j \mathbf{e}_j^T = \mathbf{x}_j (\mathbf{I} - \mathbf{P}_k \mathbf{P}_k^T) (\mathbf{I} - \mathbf{P}_k \mathbf{P}_k^T)^T \mathbf{x}_j^T = \mathbf{x}_j (\mathbf{I} - \mathbf{P}_k \mathbf{P}_k^T) \mathbf{x}_j^T \quad (2-64)$$

$(\mathbf{I} - \mathbf{P}_k \mathbf{P}_k^T) = \mathbf{P}_r \mathbf{P}_r^T$ ist die Projektionsmatrix in den Residuenraum und ist damit symmetrisch und idempotent, so daß gilt: $\mathbf{A} \mathbf{A}^T = \mathbf{A}$.

Entwicklung eines MSPC-Modells für den Maischprozeß

Acht unter gleichen Bedingungen durchgeführte Maischversuche (30% Spitzmalz, Eybenmaisverfahren mit 30 min Rastdauer) bilden den Referenzdatensatz für die Hauptkomponentenanalyse. Eine interne Kreuzvalidierung (vgl. Abschnitt 2.3.1.3) ermittelt zwei relevante Komponenten für das MSPC-Modell.

Eine anschließende Leave-one-out-Prozedur dient zur Überprüfung auf Ausreißerchargen. Abbildung 2-60 verdeutlicht das Ergebnis. Ausgehend von den zentralen, großen Punkten, die für die Scores der vollständigen Matrix stehen kennzeichnen die kleinen Punkte diejenigen Scores, die sich unter Auslassung jeweils einer Charge ergeben. Zur Beurteilung der Abweichung sind der 90 %- und der 95 %-Konfidenzbereich angegeben, die sich aus allen Daten berechnen. Obwohl das Auslassen einiger Chargen zu sichtlichen Abweichungen führt, befinden sich dennoch alle Chargen innerhalb der Kontrollgrenzen. Eine größere Datenbasis, die mehr Chargen vereinigt, würde wohl zu engeren Konfidenzintervallen führen und damit die betreffenden Chargen als Ausreißer bewerten. Im vorliegenden Fall finden jedoch für das endgültige Modell alle Chargen Berücksichtigung.

Abbildung 2-61 veranschaulicht 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 Modellebene berechnet wurde, wobei zukünftige, fehlende Werte mit dem aktuellen aufgefüllt wurden (pessimistischer Ansatz). Die Scores der vollständigen Datensätze, d.h. der letzte Punkt einer jeden Reihe, sind durch weiße Quadrate markiert. Die Ellipsen kennzeichnen nach Gleichung (2-63) berechnete Überwachungsbereiche für neue Daten, die einem Sicherheitsniveau von 90 % bzw. 95 % entsprechen.

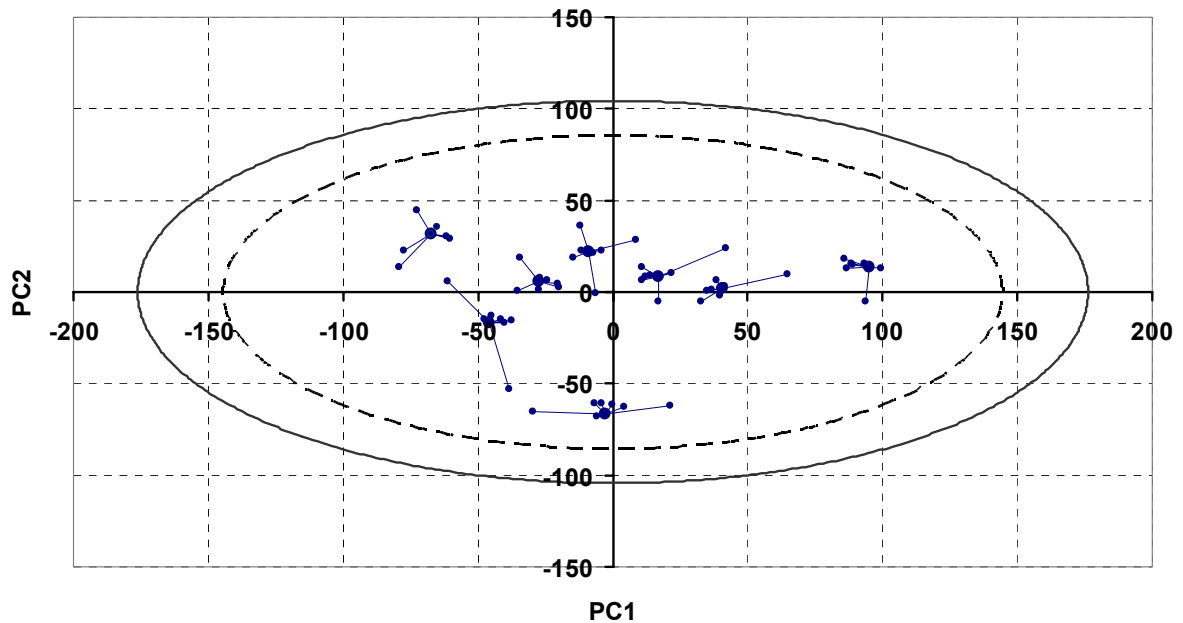


Abbildung 2-60: Leave-one-out Scoreplot der ersten zwei Hauptkomponenten. Die Ellipsen geben das 90 % (.....) und das 95 % (—) Konfidenzintervall an.

Die Scores der vollständigen Datensätze befinden sich alle innerhalb des Überwachungsbereichs 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 ist und sich im Verlauf des Prozesses angleicht.

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 scheint der 30 %ige Spitzmalzanteil in der Referenzmaische keine starke Abweichung von der reinen Pilsener Malz-Maische zu bewirken.

Für andere Rastauern (20 min und 40 min, siehe Anhang C) bei den oben verwendeten drei Malzqualitäten zeigte sich das gleiche Verhalten. Maischen mit reinem Pilsener Malz und der Mischung aus Pilsener Malz und Spitzmalz befinden sich innerhalb der Überwachungs-

grenzen. Maischen aus reinem Spitzmalz liegen insbesondere am Anfang des Prozesses außerhalb und wandern erst gegen Ende in die Ellipse.

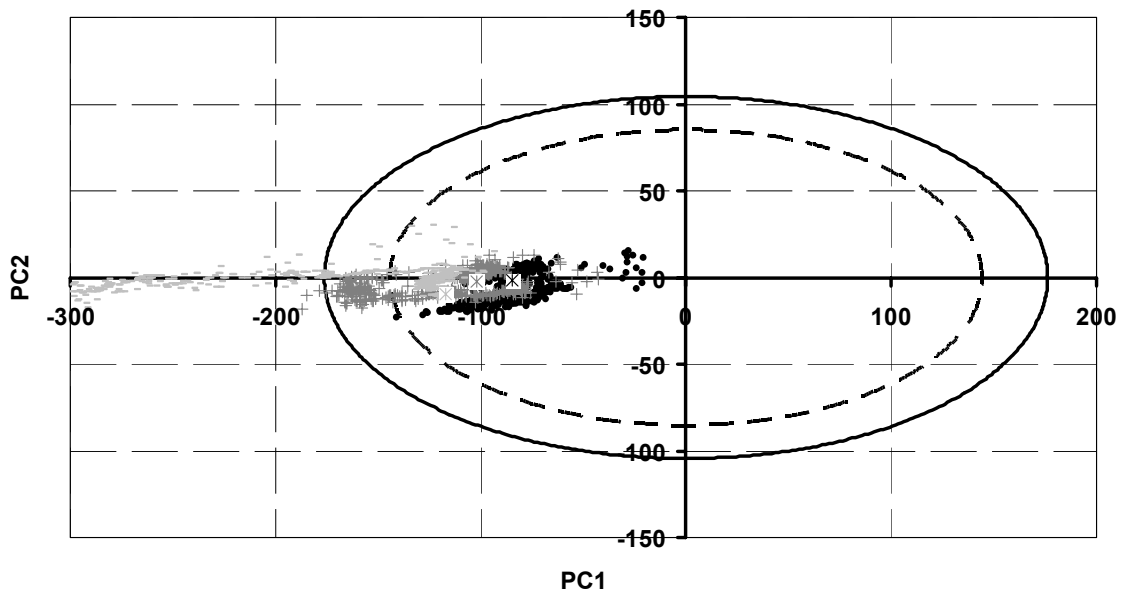


Abbildung 2-61: Online-Projektion in den Modellraum für Eybenmaischen von drei Malzqualitäten (– 100 % Spitzmalz, + 50 % Spitzmalz/50 % Pilsener Malz, ● 100 % Pilsener Malz) mit 30minütigen Rasten. Die Ellipsen geben das 90 % (.....) und das 95 % (—) Konfidenzintervall an. Die weißen Quadrate stehen für den Score des vollständigen Datensatzes.

Mit den Control Charts erhält der Anwender damit eine erste Möglichkeit, Abweichungen, z.B. bedingt durch die Malzqualität, einfach zu erkennen. Eine weiteres Instrument bietet sich in dieser Hinsicht mit der Analyse der Projektion in den Residuenraum: Die Betrachtung der Q-Statistik (vgl. Abbildung 2-62) zeigt sehr hohe Werte für die neun Testmaischen (Nr. 9-17), 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.

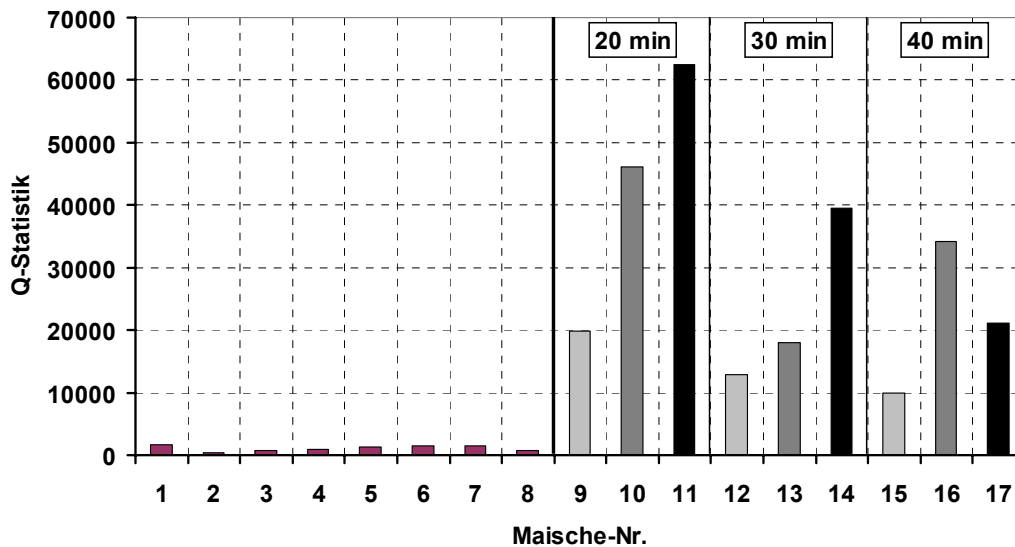


Abbildung 2-62: Q-Statistik (Distanz vom Modellraum) für die Referenzmaischen mit 30% Spitzmalzanteil (1-8) und für die Maischen mit Variation der Malzqualität (9: Pilsener Malz, 10: 50% Pilsener/50% Spitzmalz, 11: Spitzmalz).

MSPC auf der Basis von unfold-PCA stellt eine Möglichkeit dar, die bei der Betrachtung der einzelnen Meßgrößen (vgl. Kapitel 2.2) durch Interpretation der Kurververläufe erkannten Unterschiede zwischen der Malzqualität mathematisch zu fassen. Die Projektion der Daten in einen Modellraum gestattet es dabei, die Meßgrößen auf eine zweidimensionale, übersichtliche Darstellung zu komprimieren. Bedingt durch die Entfaltung des dreidimensionalen Datenfeldes entsteht jedoch eine Loadingmatrix mit unter Umständen sehr vielen Spalten (Anzahl der Meßpunkte multipliziert mit der Zahl der Meßgrößen). Da sie außerdem die Information aus Zeit und Meßgrößen vermischt, ist sie nur schwer zu interpretieren, weswegen hier auch auf eine Darstellung verzichtet wird. Abhilfe bieten in diesem Zusammenhang trilineare Modelle, die dreidimensionale Felder direkt und ohne den Umweg der Entfaltung modellieren. Der folgende Abschnitt 2.5 stellt ein solches trilineares Modell vor.

2.5 Analyse von Batchdaten mit einem trilinearen Modell

Das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene unfold-PCA betrachtet die Daten zweidimensional. Sie ist damit nur eine Hilfskonstruktion bei der Untersuchung dreidimensionaler Daten. Es entstehen Loadingmatrizen, die nur noch schwer zu interpretieren sind. Einerseits sind sie in der Regel bei Batchdaten sehr groß, andererseits vermischen sie Information von Zeit und Variablen.

Da die eigentliche Datenstruktur von Batchdaten aber dreidimensional ist (vgl. Abschnitt 2.4.2), stellt sich die Frage, inwieweit Methoden, die diese Struktur berücksichtigen, geeignet sind, Batchdaten zu analysieren. Diese Verfahren zerlegen das Datenfeld in Faktoren für jede der drei Dimensionen.

Erstmals schlägt Tucker [52] 1963 eine Erweiterung der Hauptkomponentenanalyse für den dreidimensionalen Fall vor. Das nach ihm benannte Modell „Tucker3“ zerlegt ein dreidimensionales Feld $\underline{\mathbf{X}}$ der Dimension $I \times J \times K$ in Loadingmatrizen \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} , die über eine Kernmatrix (core matrix) $\underline{\mathbf{G}}$ miteinander verbunden sind. Jede Loadingmatrix ist einer Dimension zugeordnet.

$$x_{ijk} = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \sum_{r=1}^R a_{ip} b_{jq} c_{kr} g_{pqr} + e_{ijk} \quad (2-65)$$

Die Zerlegung läßt sich auch in Matrixschreibweise für ein entfaltetes $\underline{\mathbf{X}}$ angeben:

$$\mathbf{X}_I = \mathbf{A} \mathbf{G}_I (\mathbf{C}^T \otimes \mathbf{B}^T) + \mathbf{E}_I. \quad (2-66)$$

Dabei bezeichnen \mathbf{X}_I und \mathbf{G}_I die unter Erhalt der Dimension I entfaltenen Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{G} . Der Operator \otimes steht für das Kroneckerprodukt¹⁾. Die Zusammenhänge von Gleichungen (2-65) und (2-66) stellt Abbildung 2-63 schematisch dar.

¹⁾ Gegeben seien zwei Matrizen \mathbf{A} , \mathbf{B} der Ordnung (n,m) bzw. (p,q) . Das Kroneckerprodukt \otimes verknüpft \mathbf{A} , \mathbf{B} folgendermaßen zur neuen Matrix \mathbf{C} (vgl. [33]):

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{B} = \begin{pmatrix} a_{11}\mathbf{B} & a_{12}\mathbf{B} & \dots & a_{1m}\mathbf{B} \\ a_{21}\mathbf{B} & a_{22}\mathbf{B} & \dots & a_{2m}\mathbf{B} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}\mathbf{B} & a_{n2}\mathbf{B} & \dots & a_{nm}\mathbf{B} \end{pmatrix}$$

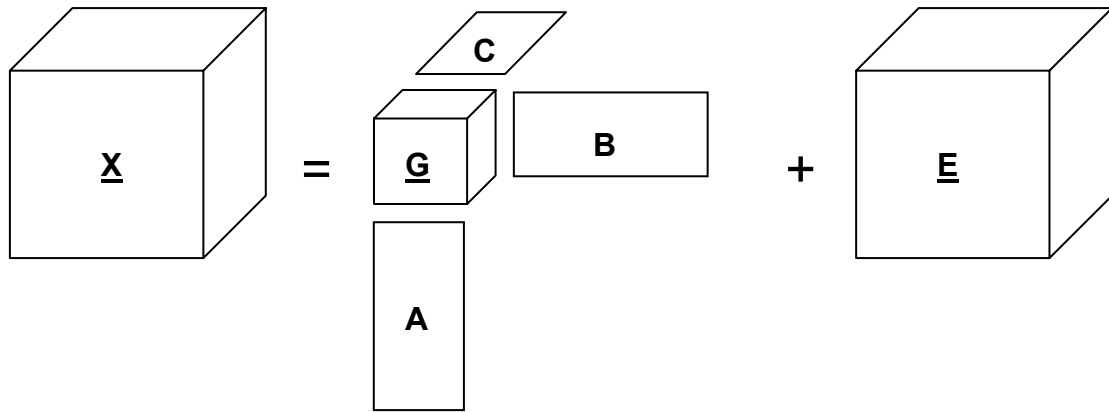


Abbildung 2-63: Graphische Darstellung der Zerlegung von $\underline{\mathbf{X}}$ durch ein Tucker3 Modell.

\mathbf{A} , \mathbf{B} und \mathbf{C} sind orthonormal und stellen in erster Näherung die Scores aus drei Hauptkomponentenanalysen dar, der die in ihre drei Dimensionen entfaltete Matrix $\underline{\mathbf{X}}$ unterworfen wird. \mathbf{A} leitet sich von der zerlegten Matrix \mathbf{X}_I ab, die aus einem entfaltetem $\underline{\mathbf{X}}$ entsteht, wobei die Dimension I erhalten bleibt. Analog dazu berechnen sich \mathbf{B} und \mathbf{C} als die Scores der Hauptkomponentenanalysen von \mathbf{X}_J und \mathbf{X}_K . Bei bekannten \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} gilt für die entfaltete Core-Matrix \mathbf{G} [33]:

$$\mathbf{G}_I = \mathbf{A}^T \mathbf{X}_I (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B}). \quad (2-67)$$

Tatsächlich weichen die so ermittelten \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} von der optimalen Lösung ab, die die Summe aller e_{ijk} aus Gleichung (2-65) minimiert. Nach Kroonenberg und De Leeuw [148] stehen die optimalen Lösungen \mathbf{A}^* , \mathbf{B}^* , \mathbf{C}^* in folgender Beziehung zueinander:

$$\mathbf{A}^* \text{ enthält die Eigenvektoren von } \mathbf{X}_I (\mathbf{B}^* \mathbf{B}^{*T} \otimes \mathbf{C}^* \mathbf{C}^{*T}) \mathbf{X}_I^T, \quad (2-68a)$$

$$\mathbf{B}^* \text{ enthält die Eigenvektoren von } \mathbf{X}_J (\mathbf{C}^* \mathbf{C}^{*T} \otimes \mathbf{A}^* \mathbf{A}^{*T}) \mathbf{X}_J^T, \quad (2-68b)$$

$$\mathbf{C}^* \text{ enthält die Eigenvektoren von } \mathbf{X}_K (\mathbf{A}^* \mathbf{A}^{*T} \otimes \mathbf{B}^* \mathbf{B}^{*T}) \mathbf{X}_K^T. \quad (2-68c)$$

Jede Matrix kann somit bestimmt werden, sofern die anderen beiden bekannt sind. Der von Kroonenberg und De Leeuw [148] vorgeschlagenen *Alternating Least Squares (ALS)* Algorithmus löst das Problem iterativ, indem die Matrizen \mathbf{A}^* , \mathbf{B}^* , \mathbf{C}^* gemäß den Beziehungen (2-68a-c) zyklisch neu berechnet werden, bis ein Konvergenzkriterium erfüllt ist. Die Dissertation von Kroonenberg [149] enthält eine sehr ausführliche Beschreibung von Tucker-Modellen und ihrer Deutung sowie verschiedene Algorithmen für ihre Berechnung.

Die richtige Wahl der Faktorenzahl stellt im trilinearen Fall ein schwierigeres Problem dar als im bilinearen Fall. Im Gegensatz zur Hauptkomponentenanalyse oder der PLS, bei der die Komponenten z.B. mit dem NIPALS-Algorithmus (vgl. Abschnitt 2.3.1.4) nacheinander

extrahiert werden können, berechnet der ALS-Algorithmus das Tucker3-Modell simultan. Jede Änderung der Faktorenzahl führt zu einem neuen Modell, das vollständig neu berechnet werden muß. So besitzt ein (2,2,2) Tucker3-Modell andere erste Faktoren als ein (1,1,1) Modell.

Eine einfache und schnelle Methode ist es, das dreidimensionale Feld entlang seiner drei Dimensionen zu entfalten und jeweils die relevanten Hauptkomponenten zu bestimmen. Wie oben erwähnt, ist ein so erstelltes Modell nur eine Näherung des tatsächlichen Tucker3-Modells. Die z.B. mit den in Abschnitt 2.3.1.3 vorgestellten Methoden bestimmte Anzahl der Faktoren kann damit auch nur eine grobe Schätzung darstellen. Sie ermitteln lediglich die richtige Zahl der Faktoren für den entfalteten Zustand und berücksichtigen damit nicht den dreidimensionalen Charakter des Modells.

Ein anderes Verfahren stellt die Kreuzvalidierung des Tucker3-Modells dar, welche die Fähigkeit des ALS-Algorithmus ausnutzt, fehlende Daten zu approximieren. Dazu werden beispielsweise jeweils 10 % der Daten zufällig aus der Datenmatrix entfernt, das Modell berechnet und die 10 % fehlenden Daten geschätzt. Nach zehn Durchgängen ist jeder Wert x_{ijk} einmal vorhergesagt. Für ein Modell mit P , Q und R Faktoren kann damit PRESS (vgl. Gleichung 2-29) als Maßstab für seine Gültigkeit dienen.

$$\text{PRESS}_{PQR} = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk}^{PQR})^2 \quad (2-69)$$

Dieses Vorgehen erweist sich als sehr rechenintensiv, da für jede Faktorkombination (P , Q , R) zehn Modelle iterativ berechnet werden müssen. Eine gewisse Erleichterung bieten Randbedingungen, die die Kombination der Faktoren einschränken [150]:

$$P \leq Q \cdot R \quad (2-70a)$$

$$Q \leq P \cdot R \quad (2-70b)$$

$$R \leq P \cdot Q \quad (2-70c)$$

Kombinationen, welche die Bedingungen (2-70a-c) verletzen, sind redundant und tragen nicht zur Verbesserung des Modells bei. So paßt sich ein (2, 1, 3)-Modell, das die Bedingungen verletzt, den Daten genauso gut an wie ein (2, 1, 2)-Modell. Damit reduziert sich die Zahl der zu prüfenden Modelle beträchtlich (z.B. 74 statt 125 Durchgänge, wenn jede Dimension auf bis zu 5 Faktoren getestet wird).

Ergebnisse der Datenanalyse mit Tucker3

Die Messungen an neun Maischen, die die Basis für die Kalibriermodelle bilden, dienen als dreidimensionaler Datensatz für eine Analyse nach dem Tucker3-Modell. Die Maisch-

versuche repräsentieren die 3^2 möglichen Kombinationen aus drei Malzqualitäten (100 % Pilsener Malz, 100 % Spitzmalz, beide Sorten zu gleichen Teilen) die nach Eybenmaischverfahren mit drei verschiedenen Rastendauern (20, 30 und 40 Minuten) gemaischt wurden. Zur besseren Übersicht erhalten die Versuche Nummern nach folgendem Schema:

Tabelle 2-10: Indizierung der analysierten Maischversuche.

		Malzqualität		
		100 % Pilsener Malz	50 %/50 %	100 % Spitzmalz
Rasten- dauer	20 Minuten	1	2	3
	30 Minuten	4	5	6
	40 Minuten	7	8	9

Der Dynamic Time Warping Algorithmus gleicht alle Datensätze auf eine gemeinsame Länge an, so daß sich die Meßwerte in einem dreidimensionalen Feld $\underline{\mathbf{X}}$ mit $I = 9$ Batches, $J = 7$ Variablen und $K = 690$ Meßpunkten anordnen lassen. Wie bei der Analyse von Batchdaten üblich, erfolgt vor der Zerlegung ein Autoskalieren in den Spalten, die senkrecht zu den Matrizen der einzelnen Batches stehen. Dies entspricht der Vorverarbeitung, die Abbildung 2-58 skizziert.

Das Feld $\underline{\mathbf{X}}$ wird mittels einer Kreuzvalidierung auf die relevante Kombination an Faktoren getestet. Wie auch schon bei der Erstellung des Kalibriermodells zu beobachten war, durchläuft PRESS kein Minimum. Statt dessen führen immer komplexere Modelle auch zu niedrigeren PRESS. Auch hier muß daher eine konservative, vorsichtige Wahl der Faktorkombination erfolgen. Es zeigt sich, daß ein (4, 4, 2) - Modell einen niedrigen PRESS bei stabilen Loadings besitzt. Im folgenden sind nur Werte für die Faktoren angegeben, die der Text erwähnt. Die fehlenden Werte finden sich in Anhang D.

Die Core-Matrix des Modells führt Tabelle 2-11 auf. Die acht höchsten Absolutwerte sind grau unterlegt dargestellt. Jedes Element der Core-Matrix steht für eine mögliche Kombination aus Batch-, Variablen- und Zeitfaktor und bestimmt das Gewicht, mit dem diese Kombination in die Modellierung von $\underline{\mathbf{X}}$ eingeht.

Tabelle 2-11: Core-Matrix des Tucker3-Modells mit vier Batchfaktoren, vier Variablenfaktoren und zwei Zeitfaktoren. Die acht höchsten Absolutwerte sind grau unterlegt.

	Variable 1	Variable 2	Variable 3	Variable 4	
Batch 1	-100.63	3.72	18.68	-3.79	Zeit 1
Batch 2	0.70	85.41	-6.66	13.58	
Batch 3	-8.03	-22.42	-10.07	50.04	
Batch 4	-8.68	-4.02	-57.37	-12.96	
Batch 1	-9.86	-4.06	3.55	4.59	Zeit 2
Batch 2	11.63	4.50	26.68	-7.36	
Batch 3	45.21	-0.62	24.88	1.66	
Batch 4	-8.40	-4.22	11.22	5.37	

Den höchsten Absolutwert besitzt die (1, 1, 1)-Kombination der Loadingvektoren, für die jedoch keine technologische Interpretation zu finden ist. Insbesondere der erste Batch- und der erste Variablenfaktor besitzen in anderen Kombinationen niedrige Gewichte. Vermutlich haben diese Faktoren wiederum die Eigenschaft eines unspezifischen Größenanteils, während die anderen Faktoren Kontrast in das Modell bringen.

Sechs der acht größten Elemente in der Core-Matrix betreffen den zweiten und den dritten Batchfaktor. Offensichtlich kommt ihnen eine besondere Bedeutung bei der Unterscheidung nach den Batcheigenschaften zu, was Abbildung 2-64 veranschaulicht. Faktor 2 gruppiert die Chargen nach der Dauer der Rasten beim Maischen. Kurze Rasten erhalten hohe Werte, normale Rasten finden sich am unteren Ende wieder und lange Rasten zeigen mit Ausnahme von Versuch 7 kaum Abweichungen vom Ursprung. Eine andere Eigenschaft besitzt der dritte Faktor. Er steht für die Qualität des verwendeten Malzes. Gut gelöstes Malz erhält eher niedrige Werte (Chargen Nr. 1, 4, 7), schlecht gelöstes Malz (Nr. 3, 6, 9) hingegen hohe Werte. Die Höhe der Werte für Maischen mit der gemischten Qualität (Nr. 2, 5, 8) liegen dazwischen.

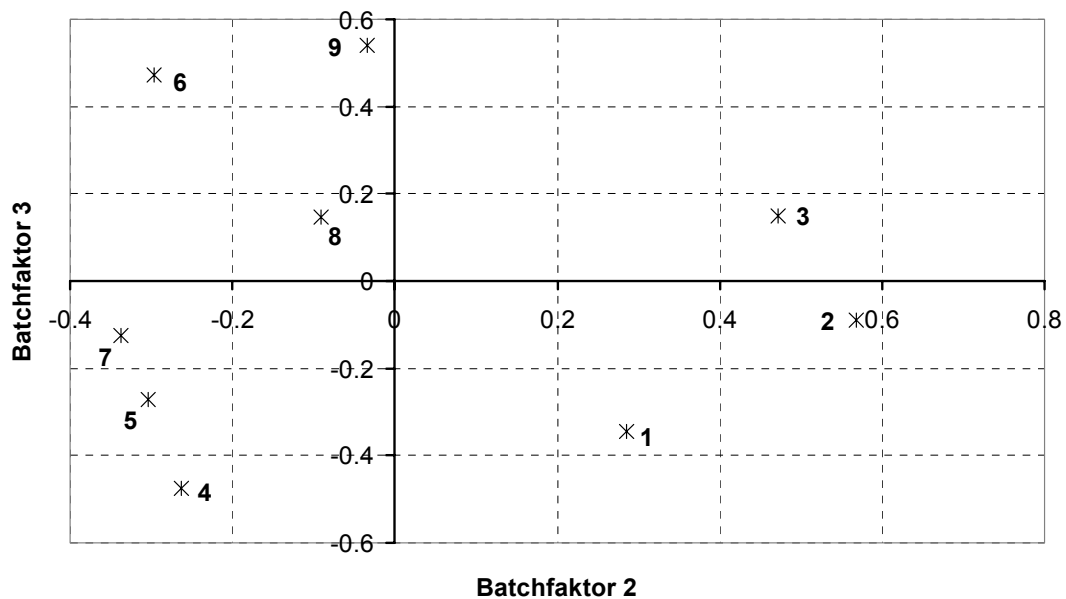


Abbildung 2-64: Plot des zweiten und dritten Batchfaktors.

Die beiden Zeitfaktoren dokumentieren eindrucksvoll den Nutzen der bereits bei der Kalibrierung vermuteten Zweiteilung des Prozesses in eine Phase vor und eine Phase nach der Verkleisterung (vgl. Abbildung 2-65). Der erste Faktor weist keine starke Differenzierung auf, besitzt aber zunächst eher kleinere und gegen Ende höhere Werte auf. Der zweite Faktor schafft dagegen eine klare Trennung. Er besitzt vor der Verkleisterung hohe positive Werte und nach einem kurzen Übergang nach der Verkleisterung negative Werte nahe Null. Der erste Faktor repräsentiert damit die Phase nach der Verkleisterung, während der zweite Faktor für die Phase vor der Verkleisterung steht.

Die Variablenfaktoren besitzen zunächst keine eindeutig zuzuordnenden Eigenschaften. Sie gewinnen jedoch in Verbindung mit den anderen Faktoren und der Core-Matrix an Aussagekraft. Die sei an einem Beispiel ausgehend von Batchfaktor 3 erläutert, der mit hohen Werten für eine schlechte und mit niedrigen für eine gute Malzqualität steht.

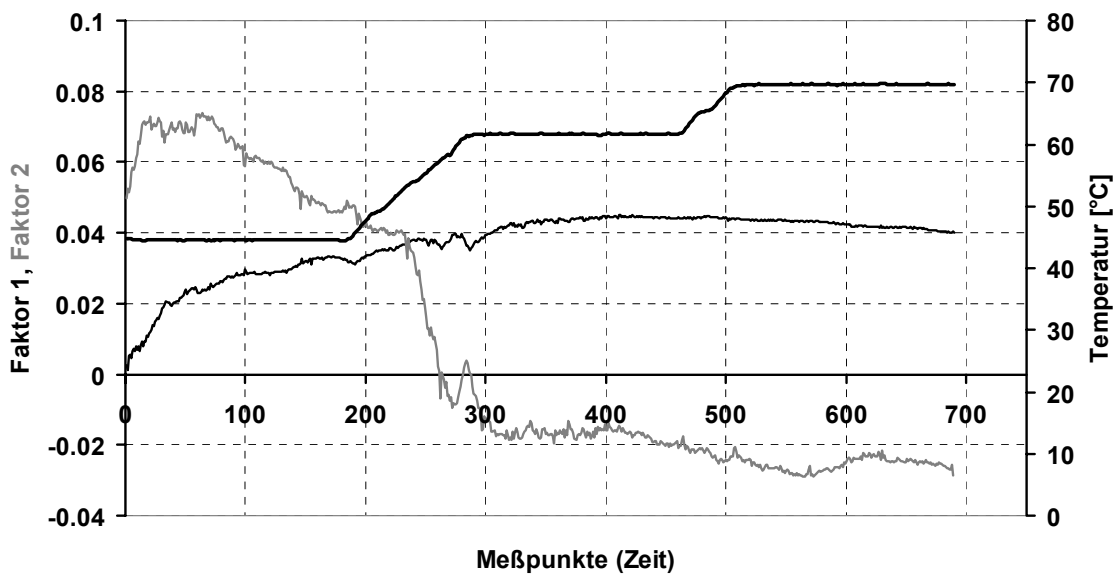


Abbildung 2-65: Darstellung der beiden Zeitfaktoren und zusätzlich zur besseren Zuordnung des Temperaturverlaufs (fette Linie).

Wie Tabelle 2-11 veranschaulicht, hat der dritte Batchfaktor ein hohes Gewicht in der Core-Matrix in Verbindung mit dem ersten Variablenfaktor und dem zweiten Zeitfaktor. Der erste Variablenfaktor besitzt negative Loadings für die meisten Meßgrößen. Der zweite Zeitfaktor weist vor der Verkleisterung hohe positive Werte auf. Ein positiver Batchfaktor 3 trägt damit bei der Berechnung von Werten x_{ijk} nach Gleichung 2-65 vor der Verkleisterung mit einem negativen Term bei. Negative x_{ijk} bedeuten in diesem Zusammenhang auf Grund des vorangegangenen Zentrierens, daß der Wert niedriger liegt als der berechnete Mittelwert. Bei allen Variablen, die hier mit negativen Vorzeichen im ersten Faktor stehen, konnte diese Beobachtung in Abschnitt 2.2 festgestellt werden: Maischen mit schlechter Malzqualität weisen vor der Verkleisterung bei allen Meßgrößen niedrigere Werte auf als Maischen aus gutem Malz. Ähnliche Interpretationen lassen auch andere durch hohe Werte in der Core-Matrix gekennzeichnete Faktorkombinationen zu.

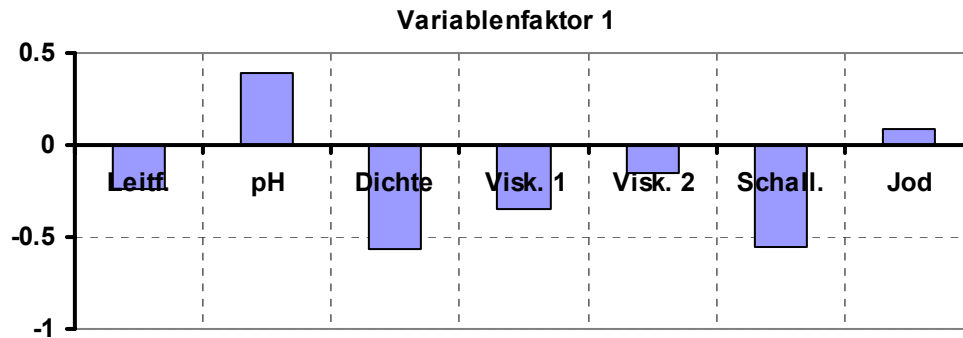


Abbildung 2-66: Einfluß der Meßgrößen auf den ersten Variablenfaktor.

Tucker3 erlaubt es, dreidimensionale Felder ohne ein vorgeschaltetes Entfalten der Daten in Faktoren zerlegen, die direkt einer der drei Dimensionen (hier: Chargen, Variablen, Zeit) zugeordnet sind. Die Zerlegung stellt damit eine Verallgemeinerung der bilinearen Hauptkomponentenanalyse dar. Im Vergleich zur bilinearen Analyse des Datensatzes entsteht jedoch ein Modell mit weniger Parametern, was eine leichtere Interpretation zur Folge hat. Im vorliegenden Fall lassen sich Faktoren des Modells direkt den Variationen im Prozeß zuordnen. Darüber hinaus kann das Modell bestätigen, daß der Maischprozeß sich meßtechnisch in mindestens zwei Phasen aufteilt.

3 Zusammenfassende Schlußbetrachtung und Ausblick

Das entwickelte Meßsystem ermöglichte es erstmals, den Prozeß des Maischens bei der Bierherstellung umfassend zu beobachten. Der Einsatz der vorwiegend unspezifischen Sensoren gestattete es, die Meßtechnik schnell aufzubauen, ohne daß aufwendige und kostenintensive Sensoren zu entwickeln gewesen wären.

Ein wichtiger Bestandteil der Meßstrecke stellt das im Rahme dieser Arbeit entwickelte Kapillarviskosimeter dar, das niedrigviskose Flüssigkeiten bei Scherraten von unter 10/s messen kann. Mit diesem Viskosimeter konnte im Labor gezeigt werden, daß Maischeträgerflüssigkeit leicht nichtnewtonsches Verhalten aufweist. Im Prozeß war das scherratenabhängige Messen der Viskosität mit dem verwendeten Sensor nicht möglich. Zwar ist die Pumpe in der Lage, das Medium mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch die Kapillare zu befördern, der Meßbereich des Drucksensors bleibt aber begrenzt. Eine Lösung könnte eine aufwendigere Konstruktion mit Kapillaren unterschiedlicher Länge bieten.

Physikalische Eigenschaften der Maische konnten mit dem Multisensorsystem erstmals umfassend während des gesamten Prozesses gemessen werden. Die zeitlichen Änderungen der Meßgrößen ließen sich oft an Hand von Referenzgrößen, Partikelgrößenverteilung und bekannten Modellvorstellungen deuten. Diese Interpretationen stützen sich dennoch häufig nur auf Vermutungen. Die ursächlichen Zusammenhänge zwischen Online-Meßgrößen und Referenzwerten (z.B. Leitfähigkeit vs. FAN) bleiben damit aber ungeklärt.

Mit Hilfe von fortgeschrittenen Kalibrierverfahren wie PCR und PLS kann ein Zusammenhang zwischen den Online-Meßgrößen (Leitfähigkeit, pH, Viskosität, Schallgeschwindigkeit, Dichte, photometrischer Jodwert) und den Referenzwerten (Extrakt, FAN, β -Glucan) hergestellt werden. Für den Extrakt gelingt dies mit guter Genauigkeit (0,78 GG%) mit Abstrichen ebenso für den FAN (RMSECV 1,56 mg/100 ml). β -Glucan kann nur mit recht großen Fehlern geschätzt werden (RMSECV 182 mg/l).

Die Grundidee des Meßsystems, sich weitgehend auf unspezifische Prozeßsensoren zu beschränken, bringt naturgemäß Nachteile mit sich. Obwohl sich die Kalibrierung als stabil und auch übertragbar erwiesen hat, bleibt die Genauigkeit, mit der die Konzentrationen der Referenzgrößen vorhergesagt werden, unter derjenigen, die wohl von Praxis gefordert würde. Mehrere Faktoren, die die Genauigkeit beeinträchtigen, konnten ausgemacht werden:

1. Der Filterhydrozyklon, der eine kontinuierliche Probenaufbereitung sicherstellte, konnte die vorhandenen Partikel nicht vollständig abtrennen. Die Partikel beeinträchtigten jedoch so gut wie alle betrachteten Meßgrößen. Mit einer kleineren Bauart, die zu höheren Zentrifugalbeschleunigungen führt, wäre möglicherweise der erfolgreiche Einsatz feinerer Fil-

termaterialien zu erreichen. Wie sich eine Änderung der Geometrie auf den Probenvolumenstrom auswirkt, ist noch unbekannt. Unter Umständen wäre die Sensortechnik dann an das verminderte Volumen anzupassen. Aktuelle Forschungsarbeiten [64] auf diesem Gebiet versprechen ein besseres Verständnis für die Strömungsverhältnisse und die Trennwirkung sowie die Möglichkeiten und die Grenzen dieser noch recht jungen Trenntechnik.

2. Entwicklungsbedarf besteht weiterhin bei Online-Viskosimetern für niedrigviskose Fluide. Kapillarviskosimeter können in diesem Viskositätsbereich messen, sie erweisen sich jedoch als sehr empfindlich gegenüber Partikeln in der Meßflüssigkeit und neigen zum Verstopfen. Das in dieser Arbeit verwendete Viskosimeter war darüber hinaus ohne eine aufwendige Korrekturrechnung nicht in der Lage, bei den geforderten Prozeßtemperaturen zu messen.
3. Das größte Potential, die Genauigkeit zu erhöhen, bergen indessen spezifischere Sensoren in sich. Wilke und Parthey [21] zeigen bereits, daß ein NIR-Verfahren die Maltosekonzentration in der Maische bestimmen kann. Samp et al. [151] messen den Endvergärungsgrad der Würze ebenfalls im nahen Infrarotspektrum. Die NIR-Spektroskopie stellt für die Proteinbestimmung in Lebensmitteln eine seit Jahren etablierte Methode dar [152]. Mit angepaßten optischen Sensoren besteht dann die Möglichkeit, nicht nur Zucker, sondern auch Eiweiße und Aminosäuren mit einem Sensor direkt in der Maische zu messen.

Da bis heute keine Praxisanwendung existiert, die Stoffkonzentrationen während des Maischens mißt, besteht auch nur wenig Erfahrung damit, wie mit den Verläufen umzugehen ist oder wie korrigierend in den Prozeß eingegriffen werden kann. Teilweise hat sich die Forschung dem Thema bereits angenommen [11]. Praxisversuche im Labormaßstab, die den Einfluß der Malzqualität und des Temperaturprogramms untersuchen, erweisen sich in diesem Zusammenhang als sehr zeit- und kostenintensiv. Hier könnten die bestehenden Simulationsmodelle [13, 14, 15] zum Einsatz kommen. Insbesondere in der Kombination mit chemometrischen Methoden zur Online-Schätzung der Modellparameter [132, 133] eröffnen sich für die Simulationsmodelle neue Einsatzgebiete in der Prozeßüberwachung.

Der Dynamic Time Warping Algorithmus von Kassidas et al. [136] zeigte sich in der hier modifizierten Form sehr geeignet, Datensätze aneinander anzugleichen. Daß der Bedarf für die Anwendung solcher Algorithmen sehr hoch ist, dokumentieren eine Reihe von aktuellen Veröffentlichungen, die verschiedene Varianten des DTWs vorschlagen [153, 154, 155]. Hier besteht weiterhin Forschungsbedarf. Insbesondere ist der Einfluß der in Frage kommenden Randbedingungen auf die Qualität der Anpassung von Chargendaten in der Literatur noch nicht systematisch untersucht.

Multivariate Statistical Process Control auf der Basis der Hauptkomponentenanalyse entfalteter Daten erweist sich als leistungsstarkes Instrument zur Überwachung biotechnologischer Prozesse. Explizites Erfahrungswissen z.B. in Form von Erfahrungsregeln wird nicht benötigt. Statt dessen trainieren sorgfältig ausgewählte Datensätze, die erfolgreich verlaufenen Chargen repräsentieren, das Modell und integrieren das Erfahrungswissen implizit. In dieser Arbeit hat sich die Eignung des Verfahrens auch für den Maischprozeß bestätigt. Allerdings muß einschränkend hinzugefügt werden, daß die Zahl der Trainingsdaten für ein abschließendes Urteil wohl zu klein war. Auch für MSPC wären die oben aufgeführten Verbesserungsvorschläge von Vorteil. Sie könnten eine zuverlässigere Trennschärfe zwischen guten und schlechten Chargen bewirken.

Das trilineare Tucker3-Modell erwies sich als sehr nützlich, Chargendaten zu analysieren, da es für jeden Weg (Chargen, Variablen, Zeitpunkte) eigene Faktoren herleitet und insgesamt über weniger Parameter verfügt als eine Hauptkomponentenanalyse der entfalteten Daten. Diese Arbeit hat jedoch keine Strategien verfolgt, echte Dreiwegemodelle im Sinne einer Prozeßüberwachung einzusetzen. Dies kann analog zu unfold-PCA anhand eines historischen Datensatzes erfolgreich verlaufener Chargen geschehen [156] oder mit multilinearen Kalibrierverfahren [157, 158], die anhand der Online-Messungen Endprodukteigenschaften vorhersagen.

4 Material und Methoden

4.1 Pilotbrauerei

Alle Maischversuche fanden in der Pilotbrauerei des Lehrstuhls für Technologie 1 statt. Diese besteht aus

- einer 2-Walzenmühle der Fa. Künzel, Kulmbach.
- einer Sudanlage der Fa. Kamm, Ottershausen. Sie ist auf 60 l Ausschlagwürze ausgelegt und besitzt
 - Maischepfanne,
 - Maischebottichpfanne,
 - Läuterbottich,
 - Würzepfanne,
 - Whirlpool,
 - Plattenkühler.

Die Behälter lassen sich mit Dampf beheizen. Ein Regler hält die Temperatur während der Rasten konstant und sorgt für eine Aufheizrate von 1 °C/min.

Für weitere Einzelheiten siehe Dickel [11].

4.2 Brauverfahren

Für alle Maischen kam ein modifiziertes Kongreßmaisverfahren zur Anwendung. Dieses sogenannte Eybenmaisverfahren verfügt auf Kosten der 70 °C-Rast über eine 30minütige Rast bei 62 °C, der Optimaltemperatur von β -Amylase und β -Glucan-Solubilase. Die Gesamtmaishdauer beträgt damit unverändert 115 Minuten. Die durchgezeichnete Linie in Abbildung 4-1 beschreibt das Eybenmaisverfahren. Ein verlängertes (gestrichelt) und ein verkürztes (Punkt-Strich-Linie) Maischverfahren dienten dazu, die Auswirkungen verschiedener Rastdauern zu untersuchen. Am Ende des Maischens wurde zum Abmaischen auf 78 °C aufgeheizt.

Alle Malze (10 kg Schüttung) wurden bei einem Walzenabstand von 0,8 mm geschrotet und mit 40 l Brauwasser eingemischt.

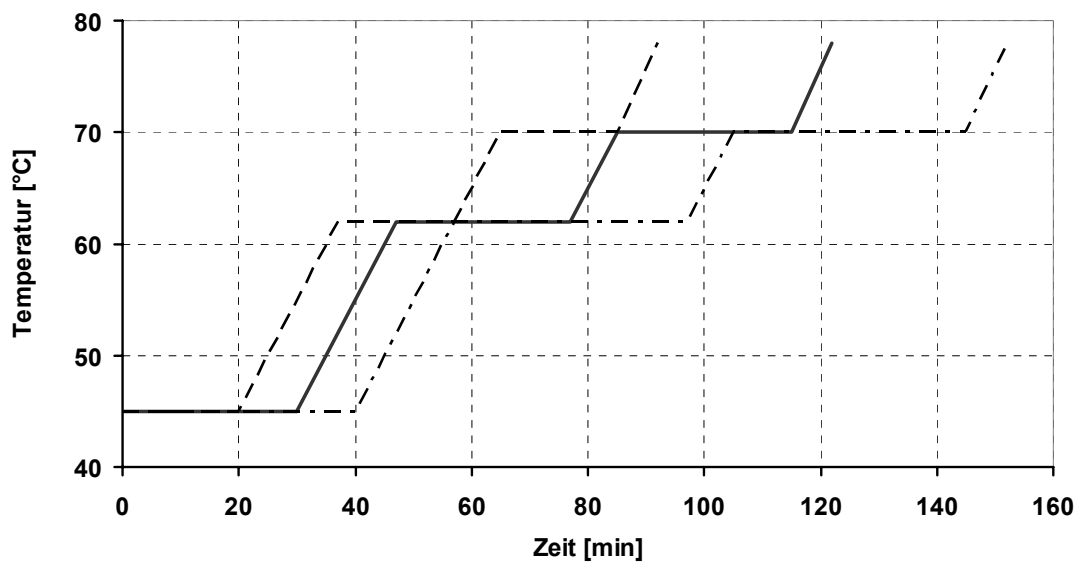


Abbildung 4-1: Verwendete Maischverfahren: Ausgehend vom Eybenmaisungsverfahren (—, Rastdauer jeweils 30 Minuten, Gesamtdauer 115 Minuten) leitet sich ein verkürztes (- - -, Rastdauer jeweils 20 Minuten, Gesamtdauer 85 Minuten) und ein verlängertes (- · - , Rastdauer jeweils 40 Minuten, Gesamtdauer 145 Minuten) Maischverfahren ab.

4.3 Rohstoffe

Wasser

Das verwendete Wasser stammt aus der Wasseraufbereitung der Versuchs- und Lehrbrauerei. Tabelle 4-1 zeigt brautechnologisch wichtige Analysendaten [vgl. 11].

Tabelle 4-1: Brauwasseranalyse nach MEBAK [6]

Calciumhärte/°dH	3,2
Magnesiumhärte/°dH	4,1
Gesamthärte/°dH	7,3
m-Wert/ml	2,0
p-Wert/ml	0,1
Gesamtalkalität/°dH	5,6
Restalkalität/°dH	5,0

Malz

Zur Darstellung verschiedener Malzqualitäten fanden Mischungen aus zwei Malzchargen Verwendung. Es handelte sich zum einen um ein stark unterlöstes Spitzmalz zum anderen um

ein normal gelöstes Pilsner Malz von der Malzfabrik Weyermann, Bamberg. Die beiden Malzsorten verfügen über die in Tabelle 4-2 aufgeführten Analysenergebnisse [vgl. 11]:

Tabelle 4-2: Analyse der verwendeten Malzsorten

	Spitzmalz	Pilsner Malz
Wassergehalt	7,0 %	4,0 %
Extrakt lufttrocken	76,1 %	79,2 %
Extrakt wasserfrei	81,9 %	82,6 %
Mehl-Schrot-Differenz	5,6 %	1,4 %
Farbe (Hellige)	2,5 EBC	3,0 EBC
Farbe (Fotometer)	2,5 EBC	3,0 EBC
pH	6,12	5,89
Vergleichszahl 45 °C	28,2 %	38,2 %
Verzuckerungszeit	10 – 15 Minuten	10 – 15 Minuten
Eiweiß	11,6 %	10,6 %
löslicher Stickstoff	579 mg/l	698 mg/l
Eiweißlösungsgrad	31,2 %	41,0 %
Friabilität	73,9 %	84,3 %
Ganzglasige Körner	5,0 %	1,9 %
Viskosität (ber. auf 8,6 % Extrakt)	2,00 mPas	1,49 mPas
Viskosität (ber. auf 8,6 % Extrakt)	2,72 mPas	1,77 mPas

4.4 Referenzmessungen

Der Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I führte die Referenzmessungen nach folgenden Methoden durch. Für die photometrische Jodprobe wurden die Proben dort lediglich vorbereitet und dann am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozeßautomation mit einem Spektralphotometer gemessen.

Probenahmeschema

Proben wurden während der Rasten im Abstand von zehn Minuten entnommen. Um die Ereignisse um die Verkleisterung besser auflösen zu können, wurden ab zehn Minuten vor dem Erreichen der 62 °C-Rast für 30 die Proben in einem Fünfminutenintervall gezogen.

Tabelle 4-3: Probenahmeschema für Referenzproben

Rastendauer	Zeitpunkte der Probenahme (Versuchszeit in Minuten)
20 Minuten	0, 10, 20, 27, 32, 37, 42, 47, 52, 57, 65, 75, 85
30 Minuten	0, 10, 20, 30, 37, 42, 47, 52, 57, 62, 67, 77, 85, 95, 105, 115
40 Minuten	0, 10, 20, 30, 40, 47, 52, 57, 62, 67, 72, 77, 87, 97, 105, 115, 125, 135, 145

FAN

Freie Aminogruppen, wie sie in Aminosäuren und endständig in Peptiden und Proteinen vorkommen, lassen sich photometrisch mit der Ninhydrinmethode nachweisen, die die EBC als Referenzmethode festgelegt hat. Ninhydrin als Oxidationsmittel bewirkt die oxidative Decarboxylierung der Aminosäure unter Abspaltung von CO_2 , NH_3 . Das reduzierte Ninhydrin reagiert dann mit nicht reduziertem Ninhydrin und freigesetztem NH_3 zu einem blauen Farbstoff, der bei 570 nm gemessen wird. Weitere Einzelheiten finden sich in [7].

 β -Glucan

Die Bestimmung der β -Glucankonzentration geschah ebenfalls nach der EBC-Referenzmethode (beschrieben in [7]). Hochmolekulares β -Glucan (Molekulargewicht über 10000 Dalton) bildet mit dem Fluorochrom Calcofluor eine Komplexverbindung, die die Fluoreszenz erhöht. Die Messung erfolgt bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm und einer Emissionswellenlänge von 425 nm. Die Stabilität der Fluoreszenz erweist sich als gering, so daß die Messung nur in einem automatischen System auf der Basis der Fließinjektions-Analyse reproduzierbar gelingt. Der Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I führt die Analyse mit dem Gerät Skalar SanPlus System SA4000 unter Verwendung des Fluorimeters FL6300-D durch.

Extrakt

Die Dichte –bzw. Extraktmessung erfolgte mit dem Biegeschwinger der DMA 4500 der Firma Anton Paar GmbH, Graz. Extrakt als in der Brauerei verwendetes Dichtemaß bezeichnet die Konzentration einer wäßrigen Saccharoselösung gegebener Dichte und läßt sich über ein Polynom aus der Dichte berechnen [7].

Photometrische Jodprobe

Die Maischeproben werden durch ein Faltenfilter filtriert. Höhermolekulare Dextrine und Stärke werden im Filtrat werden durch Zugabe von Ethanol ausgefällt, abzentrifugiert, in Phosphatpuffer gelöst und mit Jodlösung versetzt. Je nach Molekulargewicht und Verzwei-

gungsgrad der Stärke bildet sich eine rote bis blaue Farbe, deren Intensität man photometrisch mißt [7].

4.5 Durchführung der Berechnungen

Alle Berechnungen wurden auf einem Personal Computer mit einem AMD Athlon® XP 2000+ und 224 MB RAM durchgeführt. Die Kalibrierung und erweiterte Datenauswertung erfolgten unter MATLAB® 6.5 R13 (The MathWorks, Inc.) unter Verwendung von selbstgeschriebenen und standardmäßig vorhandenen Funktionen. Ausnahmen davon bildeten das Tucker3-Modell, das mit Hilfe der *N*-way Toolbox von Andersson und Bro [159] berechnet wurde sowie das „Dynamic Time Warping“-Programm, das mit MS Visual C++ 6.0 erstellt wurde.

4.6 Mathematische Darstellung

Die Notation bei der Darstellung der mathematischen Zusammenhänge in dieser Arbeit richtet sich nach den Vorschlägen von Kiers [160], die sich innerhalb der Chemometrie als Standard etabliert haben.

Skalare werden kursiv geschrieben (*i, j, k, m, n, p*). Kleine fettgedruckte Buchstaben bezeichnen Vektoren (**a, b, c, u, v**). Matrizen werden mit großen fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet (**X, Y**), höherdimensionale Felder zusätzlich unterstrichen (**X**).

Vektorräume und mehrdimensionale Felder

Eine Matrix **X** habe *m* Zeilen und *n* Spalten. Dann repräsentieren die *m* Zeilen ein Muster P^m aus *m* Punkten im Raum R^n . Die Dimension dieses Musters wird als Rang $r(P^m)$ bezeichnet. Geometrisch betrachtet ist der Rang die minimale Anzahl an Dimensionen, die nötig ist, um die *m* Punkte gemeinsam mit dem Ursprung darzustellen. Dies entspricht auch der Dimension des Vektorraumes *S*, den die *m* Zeilenvektoren aufspannen. Offensichtlich kann der Rang nur die kleinere Zahl von *m* oder *n* annehmen. Die *m* Punkte können gemeinsam mit dem Ursprung maximal ein Muster der Dimension *m* bilden. Andererseits ist die Dimension auf R^n beschränkt.

Analog dazu bilden die *n* Spalten ein Muster P^n im Raum R^m . Die Dimension von P^n ist der Rang $r(P^n)$. Es kann gezeigt werden [161], daß gilt:

$$r(P^n) = r(P^m) = r(\mathbf{X}) \leq \min(m, n). \quad (4-1)$$

Der Begriff Dimension hat in der Chemometrie jedoch auch eine andere Bedeutung. Meßwerte können eine mehrdimensionale Datenstruktur besitzen. So bilden die Meßwerte ges-

sen bei $i = 1 \dots I$ Chargen, von $j = 1 \dots J$ Sensoren, zu $k = 1 \dots K$ Zeitpunkten ein dreidimensionales Datenfeld. Zur Abgrenzung von der Dimension von Vektorräumen nennt die englischsprachige Literatur solche Felder „multiway“ oder „multimode“ [160]. Die deutschsprachige Entsprechung lautet „Mehrwegedaten“ [33].

In dieser Arbeit sollen die Begriffe „Rang“ und „mehrdimensionale Felder“ Verwendung finden.

Literatur

- [1] Narziß, L.: Die Bierbrauerei. Bd. 2: Die Technologie der Würzebereitung. 7. Aufl. Stuttgart: Enke Verlag 1992.
- [2] Heyse, K.-U. (Hrsg.): Handbuch der Brauerei-Praxis. 3. Aufl. Nürnberg: Fachverlag Hans Carl 1995.
- [3] Kunze, W.: Technologie Brauer und Mälzer. 7. Auflage. Berlin: VLB Berlin, Verlagsabteilung 1994.
- [4] Schwill-Miedaner, A., Einsiedler, F., Sommer, K.: Untersuchung zur Zeitoptimierung von Maischverfahren. Brauwelt Bd. 138 (1998) Nr. 12, S. 466/471.
- [5] Litzenburger, K.: Rohstoff Malz und Sudhausarbeit – Neue Erkenntnisse im Hinblick auf die Filtration. Brauwelt Bd. 137 (1997) Nr. 45, S. 2038/2044.
- [6] Pfenninger, H. (Hrsg.): Brautechnische Analysenmethoden. Band I Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK). 3. Auflage. Freising: Selbstverlag der MEBAK 1997.
- [7] Pfenninger, H. (Hrsg.): Brautechnische Analysenmethoden, Band II, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK) 3. Auflage. Freising: Selbstverlag der MEBAK 1993.
- [8] Litzenburger, K.: Technologische Erfahrung bei verkürzten Läuterzeiten. Vortrag auf dem 28. Technologischen Seminar 1995, Freising (1995).
- [9] Narziß, L.: Würzekochung und Würzekühlen – ein immer noch kritischer Punkt in etlichen Brauereien. Zusammenfassung des Vortrages auf dem 30. Technologischen Seminar 1998. Brauwelt Bd. 138 (1998) Nr. 31/32, S. 1432/1433.
- [10] Dickel, T., Berngruber, G., Krottenthaler, M., Sacher, B., Back, W.: Einfluss der Temperaturführung auf die Abbauvorgänge beim Maischen. Der Weihenstephaner Bd. 70 (2002) Nr. 1, S. 30/33.
- [11] Dickel, T.: Untersuchungen zu enzymatischen Abbauprodukten beim Maischen im Hinblick auf die Entwicklung eines Prozessführungssystems. Dissertation. Technische Universität München (2003).
- [12] Marc, A., Engasser, J.M., Moll, M., Flayeux, R.: A Kinetic Model of Starch Hydrolysis by α - and β -Amylase during Mashing. Biotechnology and Bioengineering Bd. 25 (1983) Nr. 2, S. 481/496.
- [13] Koljonen, T., Hämäläinen, J. J., Sjöholm, K., Pietilä, K.: A Model for the Prediction of Fermentable Sugar Concentrations During Mashing. J. Food Eng. Bd. 26 (1995) Nr. 3, 329/350.
- [14] Kettunen, A., Hämäläinen, J. J., Stenholm, K., Pietilä, K.: A Model for the Prediction of β -Glucanase Activity and β -Glucan Concentration during Mashing. J. Food Eng. Bd. 29 (1996), Nr. 2, S. 185/200.

-
- [15] Hämäläinen J.J., Koljonen, T., Stenholm, K. Pietilä, K.: A Simulation Model for Planning of the Mashing Process. MBAA TQ Bd. 34 (1997) Nr. 1, S. 313/319.
- [16] Einsiedler, F.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung komplexer biochemischer und technologischer Prozesse am Beispiel des Maischens. Dissertation. Technische Universität München 1997.
- [17] Einsiedler, F., Schwill-Miedaner, A., Sommer, K., Hämäläinen, J.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung komplexer biochemischer und technologischer Prozesse am Beispiel des Maischens – Teil 1 Proteolyse. Brauwissenschaft Bd. 50 (1997) Nr. 9/10, S. 164/171.
- [18] Einsiedler, F., Schwill-Miedaner, A., Sommer, K., Hämäläinen, J.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung komplexer biochemischer und technologischer Prozesse am Beispiel des Maischens – Teil 2 Amylolyse. Brauwissenschaft Bd. 50 (1997) Nr. 11/12, S. 202/209.
- [19] Einsiedler, F., Schwill-Miedaner, A., Sommer, K., Hämäläinen, J.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung komplexer biochemischer und technologischer Prozesse am Beispiel des Maischens – Teil 3 Cytolyse. Brauwissenschaft Bd. 51 (1998) Nr. 1/2, S. 11/21.
- [20] Einsiedler, F., Schwill-Miedaner, A., Sommer, K., Hämäläinen, J.: Reaktionskinetische Untersuchung zur Modellierung der Stärkehydrolyse während des Maischens. Brauwelt Bd. 137 (1997) Nr. 37, S. 1598/1603.
- [21] Wilke, J., Parthey, B.: Prozeßnahe Biermaische-Analytik. Brauwissenschaft Bd. 49 (1996) Nr. 3/4, S. 115/118.
- [22] Schwill-Miedaner, A., Miedaner, H.: Die Viskosität – Ihr Informationswert im Rahmen der Sudhausarbeit. Brauwelt Bd. 139 (1999) Nr. 13/14, S. 593/596.
- [23] Senge, B., Annemüller, G. Schwarzlos, M., Blochwitz, R., Böhm, W.: Rheologische Untersuchungen des Maischprozesses mittels eines Inline/Online-Meßverfahrens. Brauwelt Bd. 136 (1996) Nr. 9, S. 401/422.
- [24] Hoog, D., Annemüller, G., Senge, B.: Rheologische Kontrolle von Labormaischen. Brauwelt Bd.137 (1997) Nr. 37, S. 1606/1610.
- [25] Hoog, D., Annemüller, G., Senge, B.: Rheologische Kontrolle des großtechnischen Maischprozesses. Brauwelt Bd. 138 (1998) Nr. 19, S. 858/864.
- [26] Herrmann, J., Schwill-Miedaner, A., Sommer, K.: Viskositätsmessungen mit dem Physica-Rheoswing RSD 1-1[®]. Brauwelt Bd. 139 (1999) Nr. 28/29, S. 1313/1315.
- [27] Herrmann, J.: Entwicklung von Messmethoden zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Maische. Dissertation. Technische Universität München (2002).
- [28] Werner, F., Mersmann, A.: Zur Rheologie von Polymerlösungen – Teil 1: Eine einfache Methode zur Prüfung der Konsistenz von Datensätzen bei der Beschreibung der Rheologie von Polymerlösungen. Chemie Ingenieur Technik Bd. 70 (1998) Nr. 7, S. 890/894.

-
- [29] Heitmann, T., Mersmann, A.: Determination of the Intrinsic Viscosity of Native Potato Starch Solutions. *Starch/Stärke* Bd. 47 (1995) Nr. 11, S. 426/429.
- [30] Lotz, M.: Neue Maischefiltrationstechnik für das Verarbeiten von Pulverschrot. Dissertation. Technische Universität München (1997).
- [31] Schneider, J.: Dynamische Mikrofiltration von Feinstschrotmaische mit oszillierenden Membranen. Dissertation. Technische Universität München (2001).
- [32] Richter, K.: Kontinuierliche Treberabtrennung aus Maische mit Dekantern unter Verwendung von Pulverschroten. Dissertation. Technische Universität München (1998).
- [33] Henrion, R., Henrion, G.: *Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten*. Berlin: Springer Verlag 1995.
- [34] Pearson, K.: On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine* Bd. 2 (1901) Nr. 6, S. 559/572.
- [35] Wold, S., Esbensen, K., Geladi, P.: *Principal Component Analysis*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 2 (1987) Nr. 1-3, S. 37-52.
- [36] Wold, S.: Personal memories of the early PLS development. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 58 (2001) Nr. 2, S. 83/84.
- [37] Martens, H.: Reliable and relevant modelling of real world data: a personal account of the development of PLS Regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 58 (2001) Nr. 2, S. 85/95.
- [38] Lindberg, W., Persson, J.-Å., Wold, S.: Partial least-squares method for spector-fluorimetric analysis of mixtures of humic acid and ligninsulfonate. *Anal. Chem.* Bd. 55 (1983) Nr. 4, S. 643/648.
- [39] Martens, M., Martens, H., Wold, S.: Preference of cauliflower related to sensory descriptive variables by partial least squares (PLS) regression, *J. Sci. Food Agric.* Bd. 34 (1983) Nr. 7, S. 715/724.
- [40] 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.
- [41] Nomikos, P., MacGregor, J.F.: Monitoring Batch Processes Using Multiway Principal Component Analysis. *AIChE Journal* Bd. 40 (1994) Nr. 8, S. 1361/1375.
- [42] Nomikos, P., MacGregor, J.F.: Multi-way partial least squares in monitoring batch processes. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 30 (1995) Nr. 1, S. 97/108.
- [43] Nomikos, P., MacGregor, J.F.: Multivariate SPC Charts for Monitoring Batch Processes. *Technometrics* Bd. 37 (1995) Nr. 1, S. 41/59.
- [44] Ralston, P., DePuy, G., Graham, J.H.: Computer-based monitoring and fault diagnosis: a chemical process case study. *ISA Transactions* 40 (2001) Nr. 1, S. 85-98.

-
- [45] van Sprang, E.N.M., Ramaker, H.-J., Boelens, H.F.M., Westerhuis, J.A., Whiteman, D., Baines, D., Weaver, I.: Batch process monitoring using on-line MIR spectroscopy. *The Analyst* Bd. 128 (2003), Nr. 1, S. 98-102.
- [46] Wold, S., Kettaneh, N., Fridén, H., Holmberg, A.: Modelling and diagnostics of batch processes and analogous kinetic experiments. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 44 (1998) Nr. 1-2, S. 331/340.
- [47] Martin, E.B., Morris, A.J.: Enhanced bio-manufacturing through advanced multivariate statistical technologies. *Journal of Biotechnology* Bd. 99 (2002) Nr. 3, S. 223/235.
- [48] Cimander, Ch., Mandenius, C.-F.: Online monitoring of a bioprocess based on a multi-analyser system and multivariate statistical process modelling. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* Bd. 77 (2002) Nr. 10, S. 1157-1168.
- [49] Lennox, B., Montague, G.A., Hiden, G.G., Kornfeld, G., Goulding, P.R.: Process Monitoring of an Industrial Fed-Batch Fermentation. *Biotechnology and Bioengineering* Bd. 74 (2001) Nr. 2, S. 125-135.
- [50] Lane, S., Martin, E.B., Kooijmans, R., Morris, A.J.: Performance monitoring of a multi-product semi-batch process. *Journal of Process Control* Bd. 11 (2001) Nr. 1, S. 1-11.
- [51] Wold, S., Geladi, P., Esbensen, K., Öhman, J.: Multi-Way Principle components- and PLS-Analysis. *Journal of Chemometrics* Bd. 1 (1987), S. 41/56.
- [52] Tucker, L.: Implications of factor analysis of three-way matrices for measurement of change: Problems of Measuring Change. Madison: The University of Wisconsin Press 1963, S. 122/137.
- [53] de Ligny, C.L., Spanjer, M.C., von Houwelingen, J.C., Weesie, H.M.: Three-Mode Factor Analysis of Data on Retention in Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, Bd. 301 (1984) Nr. 2, S. 311/324.
- [54] Esbensen, K.H., Wold, S., Geladi, P.: Relationships between higher-order data array configurations and problem formulations in multivariate data analysis. *Journal of Chemometrics* Bd. 3 (1988), S. 33/48.
- [55] Geladi, P.: Analysis of Multi-Way (Multi-Mode) Data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 7 (1989) Nr. 1-2, S. 11/30.
- [56] Smilde, A.K.: Three-way analyses. Problems and prospects. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 15 (1992) Nr.2-3, S. 143/157.
- [57] Martens, H., Næs, T.: *Multivariate calibration*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 1989.
- [58] Fox, G.P., Onley-Watson, K., Osman, A.: Multiple Linear Regression Calibrations for Barley and Malt Protein Based on the Spectra of Hordein. *Journal of the Institute of Brewing* Bd. 108 (2002) Nr. 2, S. 155/159.

- [59] Møller, B.: Near Infrared Transmission Spectra of Barley of Malting Grade Represent a Physical-Chemical Fingerprint of the Sample That Is Able to Predict Germinative Vigour in a Multivariate Data Evaluation Model. *Journal of the Institute of Brewing* Bd. 110 (2004) Nr. 1, S. 18/33.
- [60] Nielsen, J.P., Bro, R., Larsen, J., Munck, L.: Application of Fuzzy Logic and Near Infrared Spectroscopy for Malt Quality Evaluation. *J. Inst. Brew.* Bd. 108 (2002) Nr. 4, S. 444/451.
- [61] Munck, L., Møller, B.: A New Germinative Classification Model of Barley for Prediction of Malt Quality Amplified by a Near Infrared Transmission Spectroscopy Calibration for Vigour “On Line” – Both Implemented by Multivariate Data Analysis. *Journal of the Institute of Brewing* Bd. 110 (2004) Nr. 1, S. 3/17.
- [62] Techakriengkrai, I., Paterson, A., Taidi, B., Piggott, J.R.: Relationships of Sensory Bitterness in Lager Beers to *Iso- α -Acid* Contents. *Journal of the Institute of Brewing* Bd. 110 (2004) Nr. 1, S. 51/56.
- [63] Siebert, Karl J.: Chemometrics in Brewing – A Review. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* Bd. 59 (2001) Nr. 4, S. 147/156.
- [64] Fischer, G.: Dissertation in Anfertigung, Technische Universität München.
- [65] Becker, T.; Hämmerle, M.; Schmidt, R.; Delgado, A.: Entwicklung eines rechnergestützten Analysensystems auf der Basis eines enzymintegrierenden Fließinjektionssystems und dessen Umsetzung in ein modulares Kompaktgerät zur biotechnologischen Prozeßleittechnik, Qualitäts- und Abwasserkontrolle. In: *Innovation durch Sensorik*. S. 57/61. Hrsg. Baselt, J.P., Gerlach, G. Dresden: W.E.B. Verlag 2000.
- [66] Chen, W., Zydek, N., Parma, F.: Evaluation of hydrocyclone models for practical applications. *Chemical Engineering Journal* Bd. 80 (2000) Nr. 1-3, S. 295/303.
- [67] Thorwest, I., Bohnet, M.: Aufkonzentrierung von Biomasse mit Hydrozyklonen. *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 64 (1992) Nr. 12, S. 1123/1125.
- [68] Cilliers, J.J., Harrison, S.T.L.: The application of mini-hydrocyclones in the concentration of yeast suspensions. *The Chemical Engineering Journal* Bd. 65 (1997) Nr. 1, S. 21/26.
- [69] Deublein, D.: Rechenverfahren für Hydrozyklone. Dissertation. Technische Universität München (1980).
- [70] Barrozo, M.A.S., Damasceno, J.J.R., Lanna, A.E.: Estudo do Desempenho de um Hidrociclone Filtrante. *Revista Ciência & Engenharia* Bd.1 (1992), S. 175/186. Zitiert nach: 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* Bd. 107 (2000) Nr. 3, S. 259/267.
- [71] Narziß, L.: Die Bierbrauerei. Bd. 1: Die Technologie der Malzbereitung. 6. Aufl. Stuttgart: Enke Verlag 1976.
- [72] Delgado, A.: Vorlesungsskriptum „Rheologie“. Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozeßautomation. TU München.

- [73] Grundmann, R.: Zur Dimensionierung von Rohrwendeln. Monatschrift für Brauwissenschaft Bd.37 (1984) Nr.12, S.513/516.
- [74] Reindl, M.: Entwicklung und Automatisierung eines Kapillarviskosimeters. Bachelor Thesis. Technische Universität München (2002).
- [75] Seumo Meuleye, B.: Untersuchungen zum Fließverhalten von Maischeträgerflüssigkeit. Bachelor Thesis. Technische Universität München (2003).
- [76] Wunsch, K.-H., Miethchen, R., Ehlers, D.: Grundkurs Organische Chemie. 6. Auflage. Leipzig: Barth 1993.
- [77] Schur, F.,; Anderegg, P.; Pfenninger, H.: Charakterisierung Filtrationshemmender Stoffe, 2. Mitteilung: Photometrische Jodprobe. Brauereirundschau Bd. 89 (1978) Nr. 8, S. 129/132.
- [78] DIN EN 60746: Angabe zum Betriebsverhalten von elektrochemischen Analysatoren. Teil 3: Elektrische Leitfähigkeit. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag.
- [79] Marcotte, M., Piette, J.P.G., Ramaswamy, H.S.: Electrical Conductivities of Hydrocolloid Solutions. Journal of Food Process Engineering Bd. 21 (1998) Nr. 6, S. 503/520.
- [80] Karapantsios, T.D., Sakonidou, E.P., Raphaelides, S.N.: Electrical Conductance Study of Fluid Motion and Heat Transport During Starch Gelatinization. Journal of Food Science Bd. 65 (2000) Nr. 1, S. 144/150.
- [81] Wang, W.-C., Sastry, S.: Starch Gelatinization in Ohmic Heating. Journal of Food Engineering Bd. 34 (1997) Nr. 3, 225/242.
- [82] Chaiwanichsiri, S., Ohnishi, S., Suzuki, T., Rikuo, T., Miyawaki, O.: Measurement of electrical conductivity, differential scanning calorimetry and viscosity of starch and flour suspensions during gelatinisation process. Journal of the Science of Food and Agriculture Bd. 81 (2001) Nr. 15, S. 1586/1591.
- [83] Dworsky, J., Lense, K.: Katechismus der Brauereipraxis. 5. Auflage. München: Selbstverlag 1936.
- [84] Kell, G.S.: Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0 deg. to 150 deg. Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. Journal of Chemical & Engineering Data Bd. 20 (1975) Nr. 1, S. 97/105.
- [85] Emmerich, A.: Dichte von Saccharoselösungen. Zuckerindustrie Bd. 119 (1994) Nr. 2, S. 120/123.
- [86] Brudzynski, A., Opolska, G.: Zusammenhang zwischen Stärkegehalt und Dichte von Weizenstärkemilch. Starch/Stärke Bd. 30 (1978) Nr. 11, S. 385/387.
- [87] Bertoft, E., Manelius, R., Myllärinen, P., Schulman, A.H.: Characterisation of Dextrins Solubilised by α -Amylase from Barley Starch Granules. Starch/Stärke Bd. 52 (2000) Nr. 5, S. 160/163.

- [88] Schwill-Miedaner, A., Flocke, R., Sommer, K.: Zusammenhänge zwischen Malzauflösung und Partikelgrößenverteilung des Schrotes. Brauwelt Bd. 137 (1997) Nr. 12, S. 412/416.
- [89] Stempf, W., Tavera, M., Stabinger, H., Heimel, H., Reichenpfader, S., Zwangsleitner, E.: Eignung eines vollautomatischen Bieranalysators für die Betriebs- und Qualitätskontrolle in der Brauerei. Brauwelt 131 (1991) Nr. 42, 1840/1846.
- [90] Kinsler, L.E., Frey, A.R., Coppens, A.B., Sanders, J.V.: Fundamentals of Acoustics. 3. Auflage. New York: John Wiley & Sons 1982.
- [91] Becker, T.; Mitzscherling, M.; Delgado, A.: Ultrasonic velocity - a non-invasive method for the determination of density during beer fermentation. Engineering in Life Sciences Bd. 1 (2001) Nr. 2, S. 61/67.
- [92] Bindewald, P.: Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit während der Biergärung anhand von gärungsrelevanten (Modell-) Lösungen. Bachelor Thesis. Technische Universität München (2003).
- [93] Marcotte, M., Trigui, M., Tatibouët, J., Ramaswamy, H.S.: An Ultrasonic Method for Assessing the Residence Time Distribution of Particulate Foods During Ohmic Heating. Journal of Food Science Bd. 65 (2000) Nr. 7, S. 1180/1186.
- [94] Oliver-Daumen, B.: Die Biologische Säuerung beim Brauprozess. Brauwelt Bd. 128 (1988) Nr. 18, S. 762/768.
- [95] Gorff, H., Siebert, R., König, S.: Optimale pH-Wert-Einstellung beim Maischeprozess und beim Würzekochen mittels Milchsäure (I). Lebensmittelindustrie Bd. 35 (1988), Nr. 2, S. 78/80.
- [96] Gorff, H., Siebert, R., König, S.: Optimale pH-Wert-Einstellung beim Maischeprozess und beim Würzekochen mittels Milchsäure (II). Lebensmittelindustrie Bd. 35 (1988), Nr. 3, S. 124/126.
- [97] Grützmacher, J.: Biologische Säuerung in der Brauerei. Brauwelt Bd. 131 (1991) Nr. 40, S. 1762/1769.
- [98] Wecker, A., Onken, U.: Prozeßkontrolle in der Biotechnologie mit einem On-line-Viskosimeter am Beispiel der Pullulan-Fermentation. Chemie Ingenieur Technik Bd. 64 (1992) Nr. 6, S. 539/540.
- [99] Benfner, R., Mayer, M., Onken, U.: Prozeßkontrolle in der Biotechnologie mit einem On-line-Viskosimeter am Beispiel der Penicillin-Fermentation. Chemie Ingenieur Technik Bd. 63 (1991) Nr. 10, S. 1011-1012.
- [100] Benfner, R., Onken, U., Werner, U.: Prozeßkontrolle in der Biotechnologie mit einem On-line-Viskosimeter am Beispiel der Xanthan-Fermentation. Chemie Ingenieur Technik Bd. 63 (1991) Nr. 10, S. 1004-1005.
- [101] Neuhaus, O., Langer, G., Werner, U.: In-line-Betriebsviskosimeter zur kontinuierlichen Überwachung von Fermentationsprozessen. Chemie Ingenieur Technik Bd. 54 (1982) Nr. 12, S. 1188/1189.

-
- [102] Pörtner, R., Langer, G., Werner, U.: Untersuchung des Betriebsverhaltens eines Bypass-Schlitzviskosimeters zur kontinuierlichen Messung des Fließverhaltens nichtnewtonscher Fermentationsbrühen. *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 61 (1989) Nr. 11, S. 916/917.
- [103] Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas. 8. Auflage. Berlin: Springer-Verlag 1997.
- [104] Bouchard, C., Grandjean: A Neural Network Correlation for the Variation of Viscosity of Sucrose Aqueous Solutions with Temperature and Concentration. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* Bd. 28 (1995) Nr. 1, S. 157/159.
- [105] Bro, R., Smilde, A.K.: Centering and scaling in component analysis. *Journal of Chemometrics* Bd. 17 (2003) Nr. 1, S. 16/33.
- [106] Massart, D.L. et al.: Data Handling in Science and Technology. Bd. 20A: Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A. Amsterdam: Elsevier Science 1997.
- [107] Schott, J.R.: Matrix Analysis For Statistics. New York: John Wiley & Sons 1997.
- [108] Geladi, P., Kowalski B.R.: Partial Least Squares Regression: A Tutorial. *Analytica Chimica Acta* Bd. 185 (1986), S. 1-17.
- [109] 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.
- [110] Jolliffe, I.T.: Principal component analysis. New York: Springer-Verlag 1986.
- [111] Wold, S.: Cross-Validatory choice of the Number of Components in Factor and Principal Components Models. *Technometrics* Bd. 20 (1978) Nr. 4, S. 397/405.
- [112] Eastment, H.T., Krzanowski, W.J.: Cross-Validatory Choice of the Number of Components From a Principal Component Analysis. *Technometrics* Bd. 24 (1982) Nr. 1, S. 73/77.
- [113] Sutter, J.M., Kalivas, J.H., Lang, P.M.: Which Principal Components to Utilize for Principal Component Regression. *Journal of Chemometrics* Bd. 6 (1992), S. 217-225.
- [114] Leardi, R., Gonzalez, A.L.: Genetic algorithms applied to feature selection in PLS regression: how and when to use them. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 41 (1998) Nr. 2; S. 195-207.
- [115] Baumann, K., Albert, H., von Korff, M.: A systematic evaluation of the benefits and hazards of variable selection in latent variable regression. Part I. Search algorithm, theory and simulations. *Journal of Chemometrics* Bd. 16 (2002) Nr. 7, 339/350.
- [116] Baumann, K., Albert, H., von Korff, M.: A systematic evaluation of the benefits and hazards of variable selection in latent variable regression. Part II. Practical applications. *Journal of Chemometrics* Bd. 16 (2002) Nr. 7, 351/360.
- [117] Xie, Y.-L., Kalivas, J.H.: Evaluation of principal component selection methods to form a global prediction model by principal component regression. *Analytica Chimica Acta* Bd. 348 (1997) Nr. 1-3, S. 19-27.

-
- [118] Jolliffe, I.T.: A note on the use of principal components in regression. *Applied Statistics*. Bd. 31 (1982), Nr. 3, S. 300-303.
- [119] Höskuldsson, A.: PLS regression methods. *Journal of Chemometrics* Bd. 2 (1988), S. 211-228.
- [120] Martens, H., Næs, T.: Multivariate calibration by data compression. In: *Near-Infrared Technology for the Agricultural and Food Industries*. Hrsg. Williams, P., Norris, K. St. Paul: American Association of Cereal Chemists 1987.
- [121] Næs, T., Isaksson, T.: Locally Weighted Regression and Scatter Correction for Near-Infrared Reflectance Data. *Analytical Chemistry* Bd. 62 (1990) Nr. 7, S. 664/673.
- [122] Robertsson, G.: Contributions to the problem of approximation of non-linear data with linear PLS in an absorption spectroscopic context. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 47 (1999) Nr. 1, S. 99/106.
- [123] 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.
- [124] Frank, I.E.: Modern nonlinear regression methods. Tutorial. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 27 (1995) Nr. 1, S. 1-9.
- [125] Dong, D., McAvoy, T.J.: Nonlinear Principal Component Analysis – Based on Principal Curves and Neural Networks. *Computers & Chemical Engineering* Bd. 20 (1996) Nr. 1, S. 65/78.
- [126] Wold, S.: Nonlinear partial least squares modeling II. Spline inner relation. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 14 (1992) Nr. 1-3, S. 71-84.
- [127] Seasholtz, M.B., Kowalski, B.R.: The parsimony principle applied to multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta* Bd. 277 (1993), S. 165/177.
- [128] Berglund, A., Wold, S.: INLR, Implicit Non-linear Latent Variable Regression. *Journal of Chemometrics* Bd. 11 (1997) Nr. 2, S. 141/156.
- [129] Kruskal, J.B., Wish, M.: *Multidimensional scaling*, 15. Aufl., Newbury Park: Sage Publ. 1990.
- [130] Enfors, S.-O., Hedenberg, J., Olsson, K.: Simulation of the Dynamics in the Baker's Yeast Process. *Bioprocess Engineering* Bd. 5 (1990) Nr. 5, S. 191/198.
- [131] Kurz, T.: Mathematically based management of *Saccharomyces* sp. batch propagations and fermentations. Dissertation. Technische Universität München 2002.
- [132] Bijlsma, S., Louwse, D.J., Smilde, A.K.: Rapid Estimation of Rate Constants of Batch Processes Using On-Line SW-NIR. *AiChE Journal* Bd. 44 (1998) Nr. 12, S. 2713/2723.
- [133] Geißler, D., Solle, D., Stärk, E., Scheper, T., Märkl, H., Hitzmann, B.: Berechnung chemometrischer Modelle basierend auf theoretischen Modellen und 2D-Fluoreszenzspektren. *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 74 (2002) Nr. 8, S. 1167/1170.

- [134] Zacharias, J.B.: Automatische Schadenserkenkung an Getrankekasten mittels Neuronumerik. Dissertation. Technische Universität München 2003.
- [135] Rothwell, S.G., Martin, E.B., Morris, A.J.: Comparison of Methods for Dealing with Uneven Length Batches.
- [136] 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.
- [137] Kourti, J., Lee, J., MacGregor, J.F.: Experiences with Industrial Applications of Projection Methods for Multivariate Statistical Process Control. *Computers & Chemical Engineering* Bd. 20 (1996) Suppl. A, S. 745/750.
- [138] Itakura, F.: Minimum Prediction Residual Principle Applied to Speech Recognition. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing* Bd. ASSP-23 (1975) Nr. 1, S. 67/72.
- [139] Gollmer, K., Posten, C.: Supervision of Bioprocesses using a Dynamic Time Warping Algorithm. *Control Engineering Practice* Bd. 4 (1996) Nr. 9, S. 1287/1295.
- [140] Sakoe, H., Chiba, S.: Dynamic Programming Algorithm Optimization for spoken Word Recognition. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing* Bd. ASSP-26 (1978) Nr. 1, 43/49.
- [141] Myers, C., Rabiner, L.R., Rosenberg, A.E.: Performance Tradeoffs in Dynamic Time Warping Algorithms for Isolated Word Recognition. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing* Bd. ASSP-28 (1980) Nr. 6, 623/635.
- [142] Wise, B.M., Gallagher, N.B., Butler, S.W., White Jr., D.D., Barna, G.G.: A Comparison of Principal Component Analysis, Multiway Principal Component Analysis, Trilinear Decomposition and Parallel Factor Analysis for Fault Detection in a Semiconductor Etch Process. *Journal of Chemometrics* Bd. 13 (1999) Nr. 3-4, S. 379/396.
- [143] Smilde, A.K.: Comments on three-way analyses used for batch process data. *Journal of Chemometrics* Bd. 15 (2001) Nr. 1, S. 19/27.
- [144] Westerhuis, J.A., Kourti, Th., MacGregor, J.F.: Comparing Alternative Approaches for Multivariate Statistical Analysis of Batch Process Data. *Journal of Chemometrics* Bd. 13 (1999) Nr. 3-4, S. 397/413.
- [145] Hotelling, H.: Multivariate Quality Control, Illustrated by the Air Testing of Sample Bombsights. In: *Techniques of Statistical Analysis*. S.111/184. Hrsg. Eisenhart, Hastay, Wallis. New York: MacGraw Hill 1947.
- [146] 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.
- [147] Johnson, R.A., Wichern, D.W.: *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall 1992.
- [148] Kroonenberg, P.M., De Leeuw, J.: Principal Component Analysis of three-mode data by means of alternating least squares algorithms. *Psychometrika* Bd. 45 (1980), S. 69-97.

-
- [149] Kroonenberg, P.M.: Three-Mode Principal component analysis. Leiden: DSWO Press 1983.
- [150] Louwerse, D.J., Smilde, A.K., Kiers, H.A.L.: Cross-Validation of Multiway Component Models. *Journal of Chemometrics* Bd. 13 (1999) Nr. 5, S. 491-510.
- [151] Samp, E.J., Sedin, D., Foster, A.: Enhanced NIR Calibration for Wort Fermentability Using Orthogonal Signal Correction. *Journal of the Institute of Brewing* Bd. 109 (2003) Nr. 1, S. 16/26.
- [152] Osborne, B.G., Fearn, T., Hindle, P.H.: Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis. Harlow: Longman 1993.
- [153] Ramaker, H.-J., van Sprang, E.N.M., Westerhuis, J.A., Smilde, A.K.: Dynamic time warping of spectroscopic BATCH data. *Analytica Chimica Acta* Bd. 498 (2003) Nr. 1-2, S. 133-153.
- [154] Eilers, P.H.C.: Parametric Time Warping. *Analytical Chemistry* Bd. 76 (2004) Nr. 2, S. 404/411.
- [155] Torgrip, R.J.O., Åberg, M., Karlberg, B., Jacobsson, S.P.: Peak alignment using reduced set mapping. *Journal of Chemometrics* Bd. 17 (2003) Nr. 11, S. 573-582.
- [156] Louwerse, D.J., Smilde, A.K.: Multivariate statistical process control of batch processes based on three-way models. *Chemical Engineering Science* Bd. 55 (2000), Nr. 7, S. 1225/1235.
- [157] Bro, R.: Multiway Calibration. Multilinear PLS. *Journal of Chemometrics* Bd. 10 (1996) Nr. 1, S. 47/61.
- [158] Smilde, A.K.: Comments on Multilinear PLS. *Journal of Chemometrics* Bd. 11 (1997) Nr. 5, S. 367/377.
- [159] Andersson, C.A., Bro, R.: The *N*-way Toolbox for MATLAB. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Bd. 52 (2000) Nr. 1, S.1/4.
- [160] Kiers, H.A.L.: Towards a standardized notation and terminology in multiway analysis. *Journal of Chemometrics* Bd. 14 (2000), Nr. 3, S. 105/122.
- [161] Kreyszig, Erwin: *Advanced Engineering Mathematics*. 8. Aufl. New York: John Wiley & Sons 1999.

Anhänge

A Parity-Plots der linearen Kalibrierverfahren

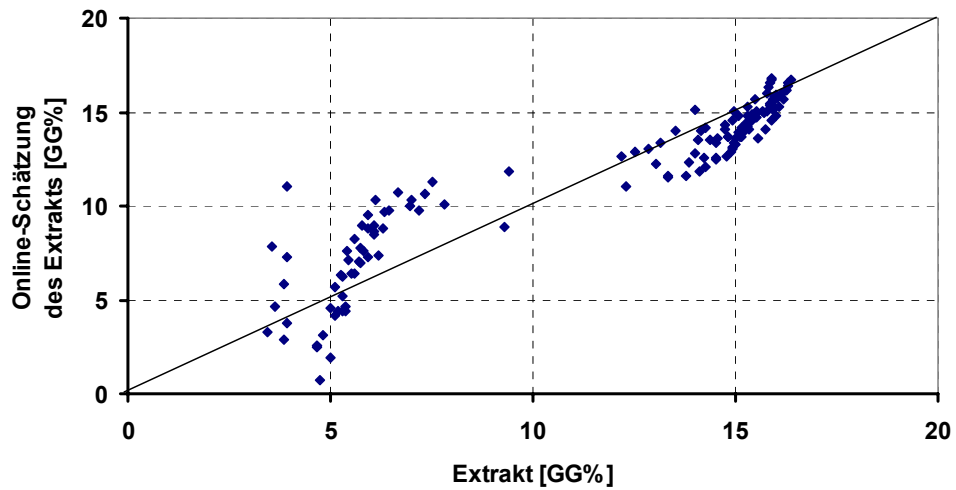


Abbildung A-1: Extraktsschätzung mit CPCR und vier Hauptkomponenten.

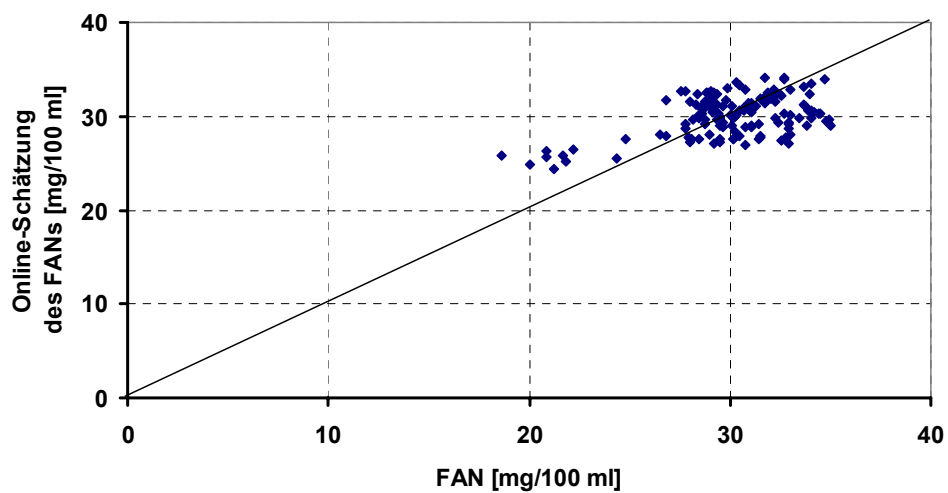


Abbildung A-2: Schätzung von FAN mit CPCR und vier Hauptkomponenten.

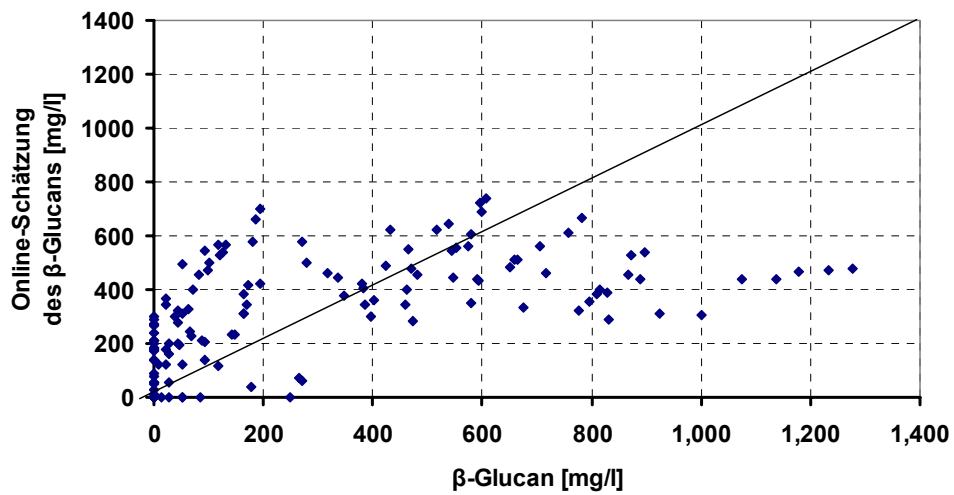


Abbildung A-3: β -Glucan-Schätzung mit CPCR und vier Hauptkomponenten.

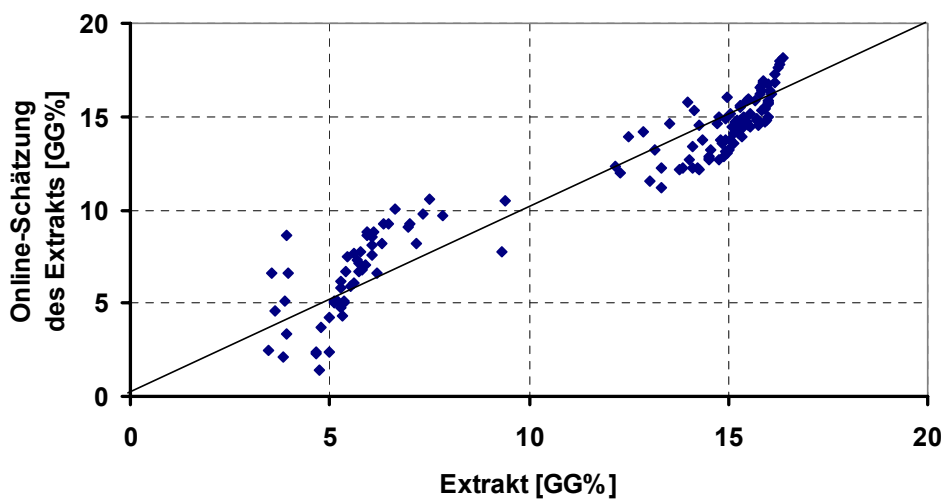


Abbildung A-4: Extraktschätzung mit PLS und drei Faktoren.

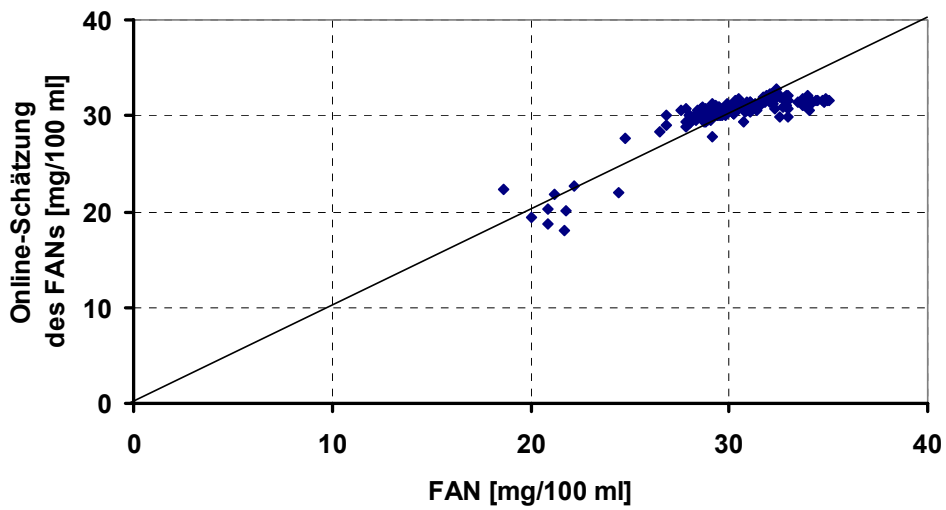


Abbildung A-5: Schätzung von FAN mit PLS und drei Faktoren.

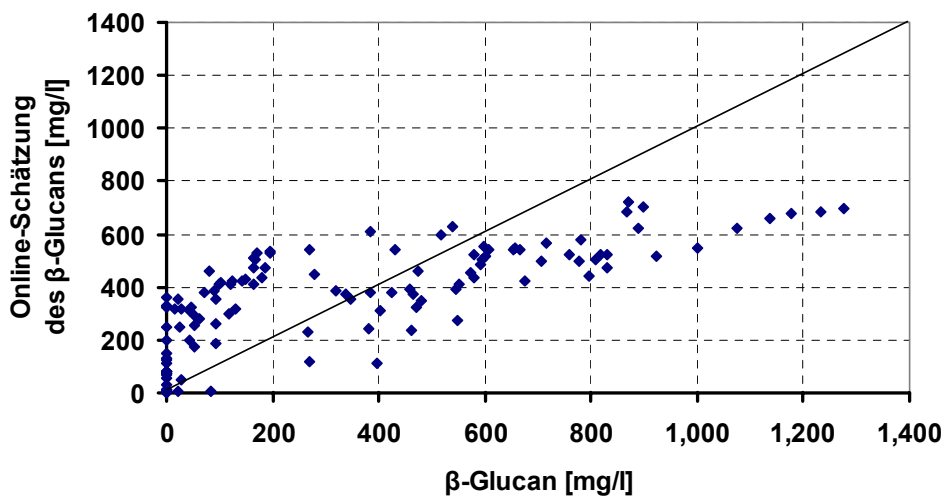


Abbildung A-6: Schätzung von β-Glucan mit PLS und drei Faktoren.

B Parity-Plots der zweigeteilten Kalibrierverfahren

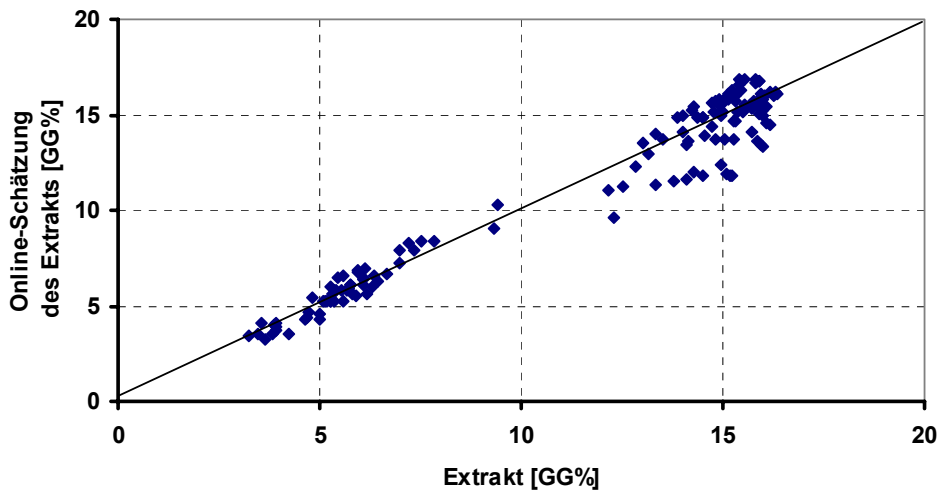


Abbildung B-1: Schätzung des Extrakts mit einer zweigeteilten CPCR. Jeweils vier Hauptkomponenten vor und nach der Verkleisterung dienten der Modellbildung.

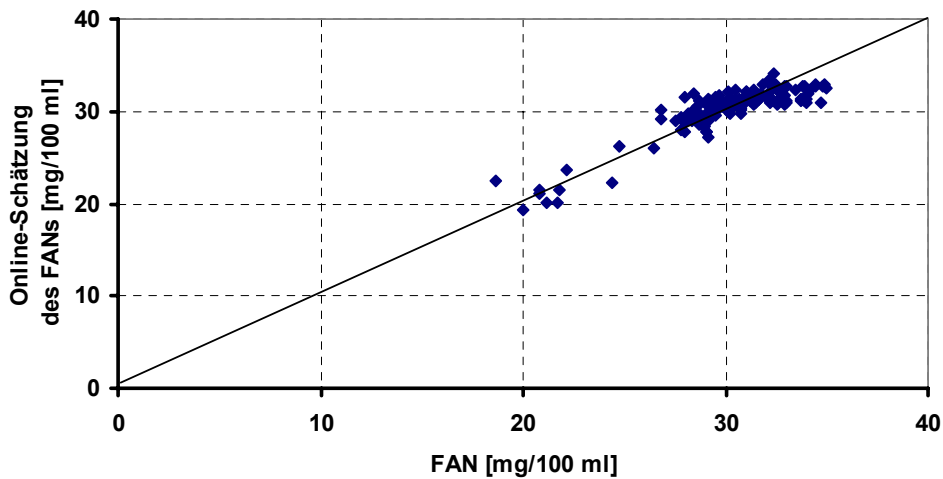


Abbildung B-2: Schätzung von FAN mit einer zweigeteilten CPCR. Jeweils vier Hauptkomponenten vor und nach der Verkleisterung dienten der Modellbildung.

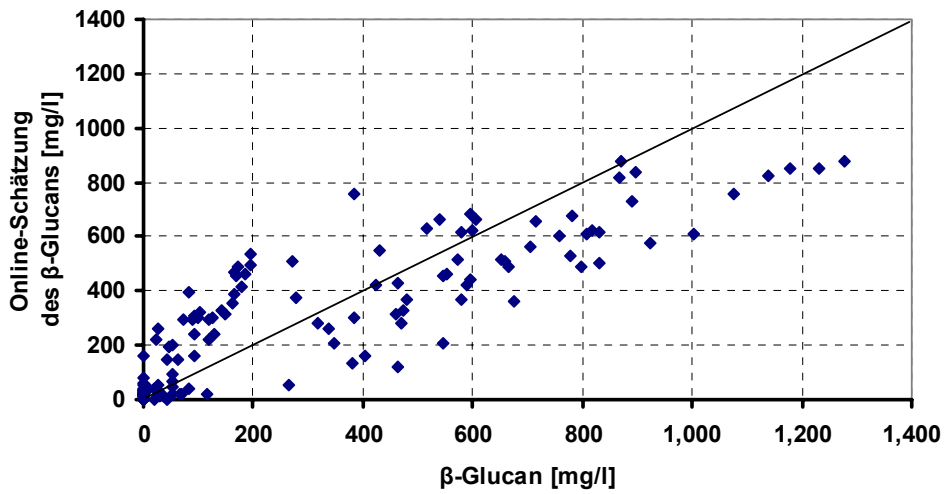


Abbildung B-3: Schätzung des β -Glucans mit einer zweigeteilten PCR. Jeweils vier Hauptkomponenten vor und nach der Verkleisterung dienen der Modellbildung.

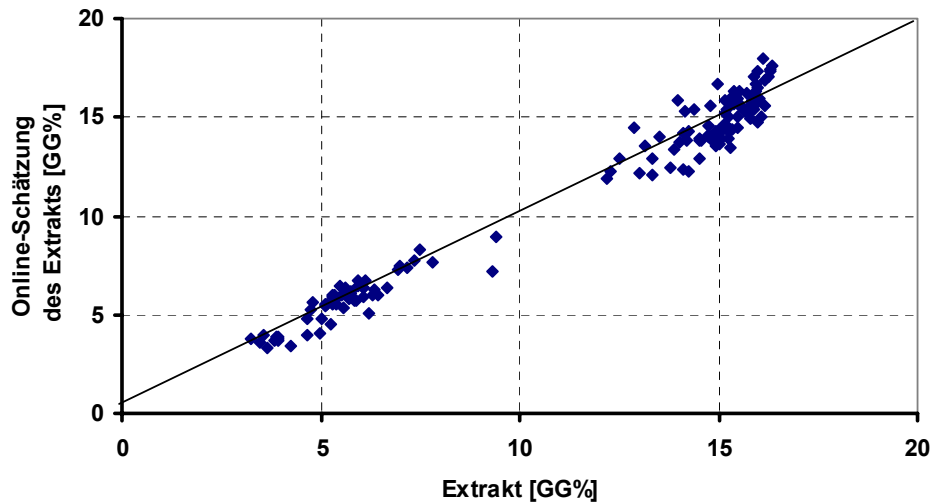


Abbildung B-4: Schätzung des Extrakts mit zweigeteilter PLS. Vor der Verkleisterung wurden drei, nach der Verkleisterung vier Faktoren berücksichtigt.

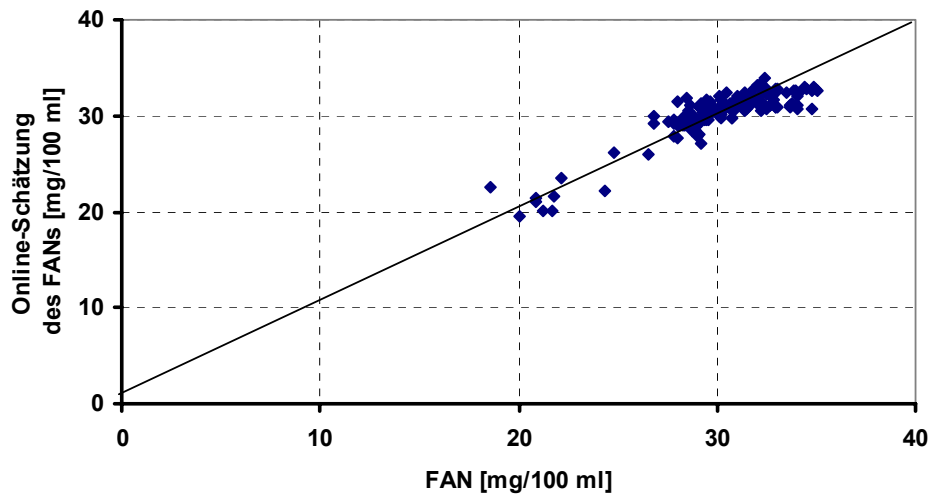


Abbildung B-5: Schätzung des FANs mit zweigeteilter PLS. Vor der Verkleisterung wurden drei, nach der Verkleisterung vier Faktoren berücksichtigt.

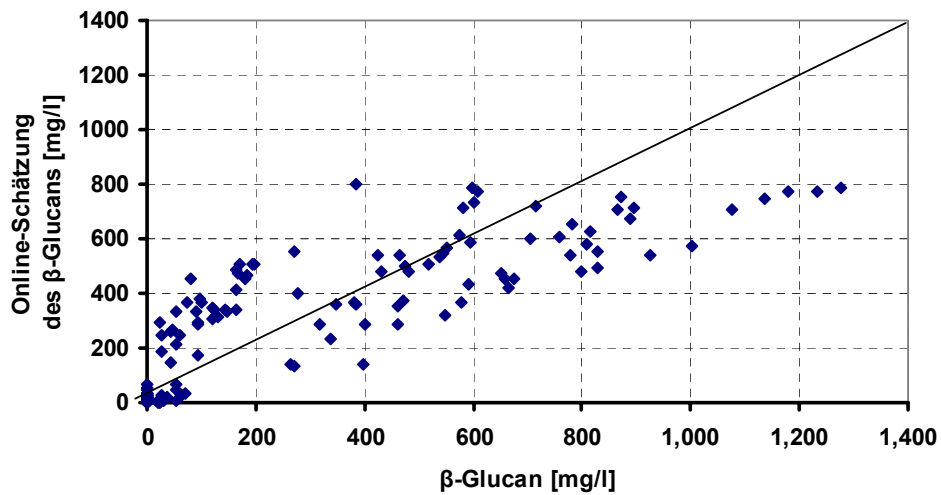


Abbildung B-6: Schätzung von β-Glucan mit zweigeteilter PLS. Vor der Verkleisterung wurden drei, nach der Verkleisterung vier Faktoren berücksichtigt.

C MSPC Charts für kurze und lange Rasten

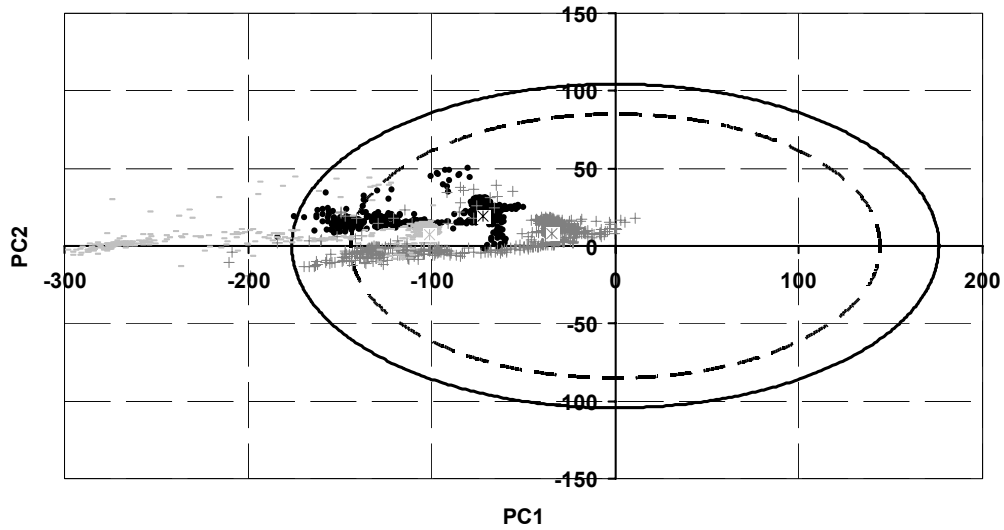


Abbildung C-1: Online-Projektion in den Modellraum für Eybenmaischen von drei Malzqualitäten (-100 % Spitzmalz, + 50 % Spitzmalz/50 % Pilsener Malz, ●100 % Pilsener Malz) bei 20minütiger Rastdauer. Die Ellipsen geben das 90 % (.....) und das 95 % (—) Konfidenzintervall an. Die weißen Quadrate stehen für den Score des vollständigen Datensatzes.

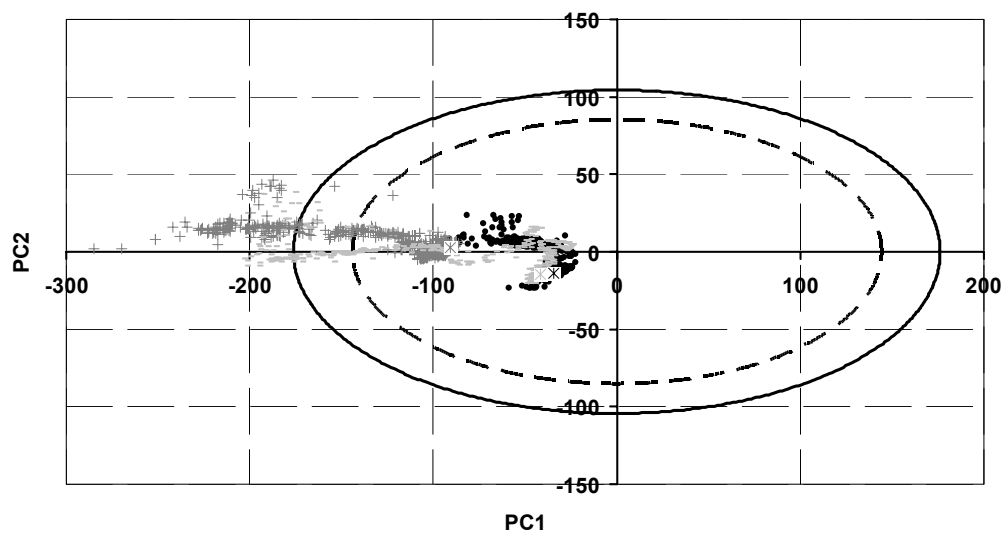


Abbildung C-2: Online-Projektion in den Modellraum für Eybenmaischen von drei Malzqualitäten (-100 % Spitzmalz, + 50 % Spitzmalz/50 % Pilsener Malz, ●100 % Pilsener Malz) mit 40minütigen Rasten. Die Ellipsen geben das 90 % (.....) und das 95 % (—) Konfidenzintervall an. Die weißen Quadrate stehen für den Score des vollständigen Datensatzes.

D Ergebnis der Tucker3-Zerlegung

Tabelle D-1: Batchfaktoren

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
Batch 1	0.036	0.286	-0.344	-0.094
Batch 2	0.193	0.568	-0.090	0.435
Batch 3	-0.333	0.472	0.149	-0.280
Batch 4	-0.033	-0.263	-0.476	-0.099
Batch 5	-0.249	-0.304	-0.272	0.453
Batch 6	-0.409	-0.297	0.471	0.334
Batch 7	0.515	-0.338	-0.124	-0.208
Batch 8	-0.257	-0.090	0.146	-0.592
Batch 9	0.538	-0.033	0.540	0.051

Tabelle D-2: Variablenfaktoren

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
Leitf.	-0.239	-0.634	0.259	-0.193
pH	0.390	0.026	-0.229	-0.855
Dichte	-0.571	0.345	0.034	-0.177
Visk. 1	-0.352	-0.516	-0.438	-0.167
Visk. 2	-0.157	0.026	-0.770	0.252
Schall.	-0.557	0.307	0.147	-0.315
Jod	0.083	0.344	-0.272	-0.101

Die Core-Matrix und die Zeitfaktoren befinden sich vollständig in Tabelle 2-11 bzw. Abbildung 2-65.