

Technische Universität München
Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I und Getränketechnologie

**Betrachtung moderner Würzekochsysteme bezüglich ihres Einflusses auf
technologisch und physiologisch bedeutende Würzeinhaltsstoffe**

Ralf Mezger

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

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. Werner Back
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. agr. habil.,
Dr.h.c. (Zonguldak Univ./Türkei) Harun Parlar
3. apl. Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. Thomas Hackensellner

Die Dissertation wurde am 19.12.2005 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum für Ernährung,
Landnutzung und Umwelt am 03.02.2006 angenommen.

Meinen Eltern und Geschwistern gewidmet.

**„Lebe so, dass Du die Taten Deines Lebens nicht zu verheimlichen brauchst,
aber auch kein Verlangen hast, sie zur Schau zu tragen.“**

Leo Tolstoi

Danksagung

Die Arbeit wurde unter Betreuung meines Doktorvaters Univ.-Prof. Dr.-Ing. Werner Back von Mitte 2001 bis Mitte 2005 am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I in Freising/Weihenstephan angefertigt.

Für sein Vertrauen, mir das Thema zu überlassen und für seine Unterstützung bei der Durchführung und Gestaltung der Arbeit möchte ich Ihm ganz besonders danken.

Für die finanzielle Förderung der Arbeit bedanke ich mich bei der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München e. V.

Ausdrücklich danken möchte ich apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hackensellner, der mir stets geduldig und hilfreich bei Fragestellungen über die Brautechnologie hinaus zur Seite stand und so maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Besonders möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing (FH) Martin Zarnkow, Johanna Biechele und Monika Braasch im Bierlabor bedanken. Diese gut zwei Jahre dauernde Zeit als Laborleiter hat meine Arbeit in analytischer Hinsicht bereichert und mir persönlich sehr viel Spaß gemacht.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Institutes, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnt seien hier Dipl.-Ing. Martina Schütz und Dr.-Ing. Christina Schönberger, die mich bei der Durchführung der HPLC-Analysen unterstützt haben. Außerdem danke ich Michaela Marschmann, die mir immer eine fleißige Helferin im GC-Labor war und so manche Analyse durchgeführt hat. Grundsätzlich danke ich allen Laborleitern für Ihre Unterstützung und Dr.-Ing. Martin Krottenthaler für seine fachlichen Ratschläge.

Jörg Binkert (Kaspar Schulz Maschinenfabrik), Stephan Birzele und Konrad Dasch (Brauerei Pöllinger/Pfeffenhausen) sowie Ralph Zimmermann (Brauerei Göller/Zeil

am Main) danke ich für Ihr Vertrauen und Ihre große Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Versuche im Praxismaßstab.

Meinen Semester- und Diplomarbeitern, Hannes Havliza, Markus Kampf, Steffen Pawlak, Andreas Leikeim, Dominik Lissek, Axel Krauß, Christian Benetka-Uher, Andreas Zeller, Hideaki Matsuo, Tobias Brauer und Dimo Brandt danke ich für die interessante Zeiten, in denen ich sie betreut habe und die Mühe, die sie sich bei der Erstellung ihrer Arbeiten gegeben haben. Auch sie trugen zum Gelingen der Arbeit bei.

Meiner Freundin Barbara Rosenberger danke ich besonders für die seelische Unterstützung, die Diskussionen und ihr Verständnis, wenn wieder einmal ein Wochenende dem Schreibtisch oder Labor geopfert wurde.

Meinen Geschwistern, ihren Familien und im Besonderen meinen Eltern danke ich für die finanzielle Unterstützung und für die vielen Gespräche, in denen sie immer ein offenes Ohr für meine Belange hatten und mir mit gutem Rat zur Seite standen.

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
TABELLENVERZEICHNIS	VIII
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IX
1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT	3
2.1 Arbeiten zum Thema Würzekochsysteme	3
2.2 Aktuelle Würzekochsysteme, Stand der Technik	6
2.2.1 Innenkocher	9
2.2.2 Außenkocher	9
2.2.3 Hochtemperaturwürzekochung	10
2.2.4 Dynamische Niederdruckkochung	11
2.2.5 Schonkochverfahren SchoKo	12
2.2.6 Wort Stripping	12
2.2.7 Vakuumverdampfung	13
2.2.8 Entspannungsverdampfung Varioboil	13
2.2.9 Dünnschichtverdampfer Merlin®	14
2.2.10 Zwangsangeströmter Innenkocher Ecotherm	15
2.2.11 Optimierter Innenkocher Stromboli	15
2.3 Aufgaben der Würzekochung	16
2.4 Grundlagen zur Reaktionskinetik	17
2.4.1 Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung	17
2.5 Würze- und Bierinhaltsstoffe	20
2.5.1 Stickstoffverbindungen bei der Würzekochung	20
2.5.2 Aminosäure L-Glutamin und deren physiologische Bedeutung	20
2.5.3 Thiobarbitursäurezahl	23
2.5.4 Dimethylsulfid bei der Würzekochung	24
2.5.5 Vitamine	25
2.5.5.1 Vitamine im Brauprozess	26
2.5.5.1.1 Eigenschaften des Thiamin (Vitamin B ₁)	27

2.5.5.1.2	Eigenschaften des Riboflavin (Vitamin B ₂)	28
2.5.5.2	Physiologische Bedeutung des Thiamin und Riboflavin	29
2.5.6	Würzearomastoffe	30
2.5.6.1	Lipidabbauprodukte	30
2.5.6.2	Produkte aus der Maillardreaktion	32
2.6	Energietechnische Grundlagen zur Würzekochung	35
2.6.1	Atmosphärische Würzekochung	38
2.6.2	Vakuumkochung bei 90 °C	38
2.6.3	Heißhalteverfahren bei 90 °C	39
3	MATERIAL UND METHODEN	40
3.1	Laborversuche	40
3.1.1	Versuchsaufbau	40
3.2	Würzekochsysteme für die Praxisversuche	41
3.2.1	SchoKo	41
3.2.2	Varioboil	43
3.3	Analysenvorschriften	44
3.3.1	Würzeanalysen	44
3.3.2	Bieranalysen und Verkostungsmethoden	45
3.3.3	Übertragung einer klinischen Applikation zur Analyse der Vitamine B ₁ und B ₂ mittels HPLC	48
3.4	Statistische Methoden	51
3.4.1	Vertrauensbereich des Mittelwertes	51
3.4.2	Variationskoeffizient	52
4	ERGEBNISSE	54
4.1	Allgemeines	54
4.2	Würzeanalysen der Laborversuche	56
4.2.1	Thermische Belastung der Würze	56
4.2.1.1	L-Glutamin	56
4.2.1.2	Thiobarbitursäurezahl	61
4.2.1.3	Thiamin und Riboflavin	61
4.2.1.4	Koagulierbarer Stickstoff	63
4.2.2	Ausdampfindikatoren	63

4.2.2.1	Konzentrationsänderung von Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol bei 90 °C Heißhaltetemperatur	64
4.2.2.2	Konzentrationsänderung von 1-Hexanol, 1-Pentanol und Hexanal in Abhängigkeit der Verdampfung	66
4.3	Bieranalysen der Laborversuche	69
4.3.1	Kochversuche bei 80 °C und 100 °C	69
4.3.1.1	Ergebnisse der Verkostungen	69
4.3.1.2	Alterungsindikatoren der 80 °C- und 100 °C-Biere	73
4.3.2	Zusammenfassung der Laborergebnisse	74
4.4	Würzeanalysen der Praxisversuche	76
4.4.1	Thermische Belastung der Würze	76
4.4.1.1	L-Glutamin	76
4.4.1.2	Thiobarbitursäurezahl	77
4.4.1.3	Koagulierbarer Stickstoff	79
4.4.2	Ausdampfindikatoren	82
4.4.2.1	Konzentrationsänderung des Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol in Abhängigkeit der Verdampfung	83
4.4.2.2	Dimethylsulfid	85
4.4.3	Ausdampfeffizienz	89
4.4.4	Zusammenfassung der Würzeanalysergebnisse	95
4.5	Bieranalysen der Praxisversuche	97
4.5.1	Schaum	97
4.5.2	Kolloidale Stabilität	98
4.5.3	Verkostung nach DLG und EICHORN frischer und forcierter Biere	100
4.5.4	Alterungsindikatoren der verkosteten Biere	101
4.5.5	Beschreibende Verkostung der frischen und forcierten Biere	102
4.5.6	Zusammenfassung der Bieranalysergebnisse	106
4.6	Energietechnische Betrachtung der 90 °C-Praxisversuche	108
4.6.1	Vakuumkochung bei 90 °C mit dem Würzekochsystem Varioboil	108
4.6.2	Heißhalteverfahren bei 90 °C mit dem Würzekochsystem SchoK o	109
5	DISKUSSION UND AUSBLICK	111
5.1	Entwicklungen und Erkenntnisse im Bereich Analytik	111

5.1.1	L-Glutamin als thermischer Indikator	111
5.1.2	Bestimmung wasserlöslicher B-Vitamine mittels HPLC	112
5.2	Kochversuche im Labormaßstab	113
5.3	Kochversuche im Praxismaßstab	114
5.4	Die Beurteilung der Ausdampfeffizienz	116
6	ZUSAMMENFASSUNG	118
7	LITERATURVERZEICHNIS	121
8	ANHANG	128

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Entwicklungen von Würzekochsystemen in den letzten 100 Jahren	3
Abbildung 2: Einteilung aktueller Würzekochsysteme nach Verfahrensweise	7
Abbildung 3: Strukturformel von L-Glutamin	22
Abbildung 4: Einteilung der Vitamine	26
Abbildung 5: Strukturformel von Thiamin	27
Abbildung 6: Strukturformel von Riboflavin	29
Abbildung 7: Laborversuchsaufbau	40
Abbildung 8: Verfahrensschema des Würzekochsystems SchoKo	42
Abbildung 9: Verfahrensschema des Würzekochsystems Varioboil	43
Abbildung 10: DLG-Verkostungsschema und Alterungsverkostung	47
Abbildung 11: Kalibriergerade für die Bestimmung der Thiamin-Konzentration	50
Abbildung 12: Kalibriergerade für die Bestimmung der Riboflavin-Konzentration	51
Abbildung 13: Experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung für L-Glutamin	57
Abbildung 14: Berechnung der Aktivierungsenergie und der Geschwindigkeitskonstanten für die Abbaureaktion des L-Glutamins	58
Abbildung 15: Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme des L-Glutamins von der Verdampfung	60
Abbildung 16: Relative Konzentrationsänderung zum Ausgangswert von Vitamin B ₁ und B ₂ während des Kochprozesses	62
Abbildung 17: Konzentrationsverlauf des Hexanals während einer 90 °C-Heißhaltung	64
Abbildung 18: Konzentrationsverlauf des 1-Hexanols während einer 90 °C-Heißhaltung	65
Abbildung 19: Konzentrationsverlauf des 1-Pentanol während einer 90 °C-Heißhaltung	66
Abbildung 20: Konzentrationsabnahmen des Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol in Abhängigkeit der Verdampfung [%/h]	68
Abbildung 21: Geschmacksprofil der frischen und forcierten Biere aus 80 °C-Vakuumkochung mit 2,3 % Gesamtverdampfung	71

Abbildung 22: Geschmacksprofil der frischen und forcierten Biere aus 80 °C-Vakuumkochung mit 6,5 % Gesamtverdampfung	72
Abbildung 23: Geschmacksprofil der frischen und forcierten Biere aus 100 °C-Kochung mit 6,7 % Gesamtverdampfung	73
Abbildung 24: Korrelation zwischen der Konzentrationsabnahme des L-Glutamins und der Zunahme der TBZ während der Kochung	77
Abbildung 25: Unterschiede in der TBZ-Zunahme durch verschiedene Würzekochverfahren	78
Abbildung 26: Konzentrationen des koagulierbaren Stickstoffs in der Anstellwürze in Abhängigkeit vom Kochverfahren	80
Abbildung 27: Trubkegel nach Vakuumkochung bei 90 °C für 60 Minuten (System Varioboil)	81
Abbildung 28: Trubkegel nach Heißhaltung bei 90 °C für 60 Minuten (System SchoKo)	82
Abbildung 29: Konzentrationsabnahmen des Hexanals, 1-Hexanols und 1-Pentanol in Abhängigkeit der Gesamtverdampfung (System SchoKo)	84
Abbildung 30: Konzentrationsabnahmen des Hexanals, 1-Hexanols und 1-Pentanol in Abhängigkeit der Gesamtverdampfung (System Varioboil)	85
Abbildung 31: Unterschiede in der Konzentrationsabnahme des freien DMS in Abhängigkeit der Gesamtverdampfung (System SchoKo)	86
Abbildung 32: Konzentrationsverlauf des freien DMS zwischen Heißhaltebeginn und Ende der Verdampfung (System SchoKo)	87
Abbildung 33: Konzentrationsverlauf des freien DMS zwischen Kochbeginn und Kühlmitte (System Varioboil)	88
Abbildung 34: Auswirkungen einer 90 °C-Würzekochung auf den Konzentrationsverlauf des DMS-P	89
Abbildung 35: Bestimmung der prozentualen Konzentrationsabnahme eines Stoffes bei einer bestimmten Gesamtverdampfung	92
Abbildung 36: Würzekochsystem-spezifische Ausdampfeffizienz für Hexanal	94
Abbildung 37: Würzekochsystem-spezifische Ausdampfeffizienz für 1-Hexanol	94

Abbildung 38: Würzekochsystem-spezifische Ausdampfeffizienz für 1-Pentanol	95
Abbildung 39: Warmtage in Abhängigkeit des Kochverfahrens	99
Abbildung 40: Verkostungsergebnisse der frischen und forcierten Biere	101
Abbildung 41: Zunahmen der Alterungsindikatoren nach forcierter Alterung der Biere	102
Abbildung 42: Geschmacksprofile der frischen Versuchsbiere (System Varioboil)	104
Abbildung 43: Geschmacksprofile der forcierten Versuchsbiere (System Varioboil)	104
Abbildung 44: Geschmacksprofile der frischen Versuchsbiere (System SchoKo)	105
Abbildung 45: Geschmacksprofile der forcierten Versuchsbiere (System SchoKo)	106

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Grundlegende Verfahrensparameter aktueller Würzekochsystem	8
Tabelle 2: Einteilung verschiedener Aminosäuren nach Verwertbarkeit und Aufnahmegeschwindigkeit der Hefe'	22
Tabelle 3: Siedepunkte von Aromastoffen aus dem Lipidabbau	32
Tabelle 4: Siedepunkte verschiedener Maillardprodukte	33
Tabelle 5: Siedepunkte verschiedener Streckerabbauprodukte	34
Tabelle 6: Formeln für die energietechnischen Modellrechnungen	36
Tabelle 7: Berechnungswerte für die energietechnischen Modellrechnungen	37
Tabelle 8: Würzekochparametrierung beim System SchoKo	55
Tabelle 9: Würzekochparametrierung beim System Varioboil	55
Tabelle 10: Halbwertszeiten des L-Glutaminabbaus in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur	59
Tabelle 11: TBZ-Zunahme im Labormaßstab	61
Tabelle 12: Ergebnisse der DLG-Verkostungen	69
Tabelle 13: Ergebnisse der Verkostungen mit dem Eichhorn-Schema	70
Tabelle 14: Konzentrationsunterschiede der Alterungsindikatoren	74
Tabelle 15: Wertetabelle zur Bestimmung der Ausdampfeffizienz	92
Tabelle 16: Schaumstabilität in Abhängigkeit des Kochverfahrens	97
Tabelle 17: Ergebnisse der energietechnischen Berechnungen der 90 °C-Vakuumkochung	109
Tabelle 18: Ergebnisse der energietechnischen Berechnungen der 90 °C-Heißhaltung	110

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AK = Außenkocher

CO₂ = Kohlendioxid

°C = Temperatur in Grad Celsius

DIN = Deutsche Industrienorm

DLG = Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e. V

DMS-P = Dimethylsulfid-Precursor

DMS = Dimethylsulfid

EBC = European Brewing Convention

EX = Extinktion

g = Erdbeschleunigung

Gl. = Gleichung

GC = Gaschromatographie

GG-% = Gewichts-/Gewichts-Prozent

GV-% = Gewichts-/Volumen-Prozent

h = Stunde

hl = Hektoliter

HPLC = High Pressure Liquid Chromatography

HTW = Hochtemperatur-Würzekochung

IK = Innenkocher

K = Temperatur in Grad Kelvin

l = Liter

lat. = lateinisch

min = Minute

ml = Milliliter

µl = Mikroliter

MEBAK = Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission

n = Anzahl

NH₃ = Ammoniak

NH₄⁺ = Ammonium

nm = Nanometer

Nr. = Nummer

® = Registriert

r = Korrelationskoeffizient

s = Sekunde

TBZ = Thiobarbitursäurezahl

VZ = Verhältniszahl

WVK = Würzevorkühlung (durch Entspannungsverdampfer)

1 Einleitung

„Während in England und Amerika die Maischen und Würzen allgemein mittelst Dampf gekocht werden, wird in Brauereien des Kontinents meist noch Feuerkochung angewendet. Die Versuche, mit Dampf zu kochen, reichen in Deutschland und Österreich weit zurück. Man hat diese Methode an vielen Orten verworfen, da man durch sie schlechte Resultate in Betreff der Qualität des Bieres (Geschmack und Haltbarkeit) erhalten zu haben meinte und diese angeblichen Misserfolge wirkten abschreckend. Zu einer Zeit, in welcher man in der Kenntnis der Brauprozesse noch viel weniger weit war, konnte es leicht vorkommen, dass man die Ursache von Abnormitäten, die ganz anderswo zu suchen war, der Dampfkochung zuschrieb und der Sicherheit wegen vorschrieb, das bewährte beizubehalten.“¹

Schon vor etwa 100 Jahren, war es schwierig, den Brauern ein neues Kochsystem nahe zu bringen. In diesen 100 Jahren bis heute haben sich solche Vorgänge mehrfach und in derselben Art wiederholt. Die Nutzung der Entspannungsverdampfung für die Würzekochung ist beispielsweise schon seit über 20 Jahren bekannt. Aber erst in den letzten fünf Jahren haben sich Würzekochsysteme mit integriertem Entspannungsverdampfer, wie die in dieser Arbeit für die Praxisversuche genutzten Systeme Schoko und Varioboil, etabliert.

Die Innen- und Außenkocher sind mit Gesamtverdampfungen von 7–8 % und Energierückgewinnungssystemen seit vielen Jahren bewährte Würzekochsysteme, mit denen qualitativ hochwertige Würzen hergestellt werden können. Dennoch traten immer wieder Probleme mit Schaum, Geschmack und Geschmacksstabilität aufgrund zu hoher thermischer Belastungen für die Würze auf, die eine neuerliche Bearbeitung des Themas „Würzekochung/ Würzebehandlung“ erforderten.

Darüber hinaus waren Energieeinsparungen auch schon in den siebziger und achtziger Jahren ein Thema, das einige Brauer und Brau-Wissenschaftler dazu brachte, Versuche zur Reduzierung der Gesamtverdampfungen auf bis zu 2 %, zu

¹ THAUSING, J. E.: *Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation*. 5. Aufl. Leipzig : J. M. Gebhardt's Verlag, 1898.

durchzuführen.^{2, 3, 4} Die steigenden Energiekosten sind gerade heute ein Ansporn, mittels neuer Verfahren und Gerätschaften Energieeinsparungen zu erreichen. Durch die Steuerung der einzelnen Parameter, wie Heizmitteltemperatur, Würzetemperatur, Würzeumlauf, Koch- und Heißhaltezeiten sowie der Ausdampfeffizienz gelingt es nunmehr, die Würzebeschaffenheit für die individuellen Biertypen gezielt herzustellen. Dabei lassen sich die Gesamtverdampfungen ohne Nachteil auf 4–5 % reduzieren. Diese geringen Gesamtverdampfungen und die flexiblen Verfahrensweisen zur Würzekochung sind dadurch möglich, dass die in den letzten zehn Jahren entwickelten Würzekochsysteme und damit auch die Würzekochverfahren unter anderem verstärkt die Vakuumtechnik nutzen. Auch andere Bereiche der Lebensmittelherstellung nutzen diese Technik, da hierdurch grundsätzlich die Verdampfung auf einem niedrigen Temperaturniveau möglich ist und somit entsprechende Inhaltsstoffe, wie zum Beispiel Vitamine oder Aminosäuren geschont werden können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit modernen Würzekochsystemen, die entweder einen Teil ihrer Verdampfung oder ihre gesamte Verdampfung mittels Vakuum durchführen. Durch eine besondere Verfahrensweise zur Würzekochung mittels Entspannungsverdampfer wurden im Rahmen dieser Arbeit neue energiesparende Würzekochverfahren entwickelt und im industriellen Maßstab getestet. Diese zeichnen sich durch eine sehr geringe Zunahme der thermischen Belastung während der Kochung aus. Die bisher übliche Kennzahl zur Beurteilung der thermischen Belastung ist die Thiobarbitursäurezahl. Als neue Kennzahl beziehungsweise als neuer Indikator zur Beurteilung der thermischen Belastung wird erstmals in dieser Arbeit die Aminosäure L-Glutamin beschrieben, deren Konzentrationsabnahme von den Parametern Zeit und Temperatur abhängig ist.

² HUG, H., ANDEREGG, P., PFENNINGER, H. B.. *Zur Frage der minimal notwendigen Gesamtverdampfung beim Würzekochen mit und ohne Überdruck (Proceedings of the 20th Congress Helsinki 1985)*. Oxford : IRL, 1985, S. 371–378.

³ RENNIE, H.: Is Wort Boiling Necessary? In: *J. Inst. Brew.* (1972), Vol. 78, S. 162–164.

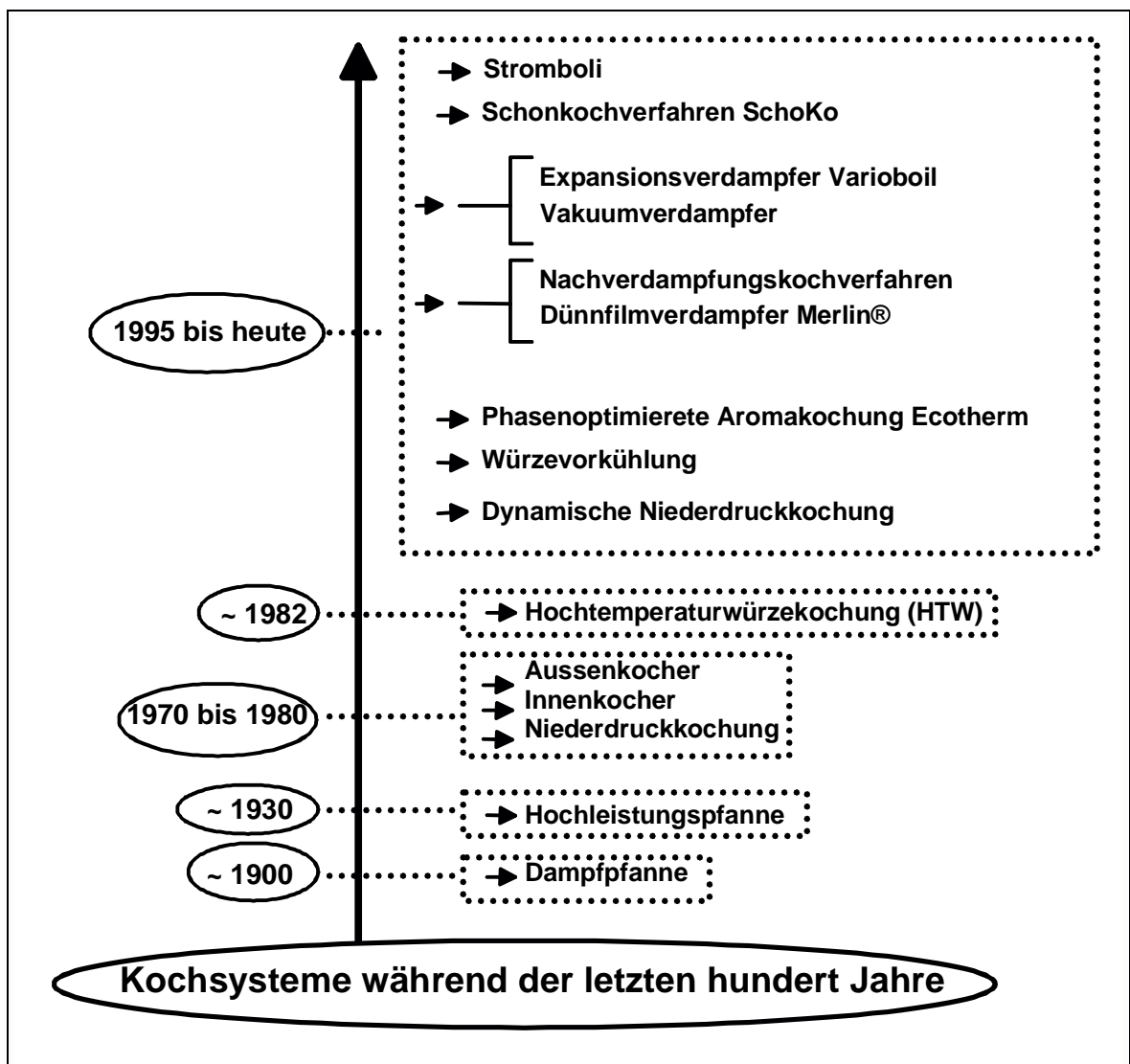
⁴ BUCKEE, G. K., BARRETT, J.: Effect of Wort-Evaporation on Flavour and other Beer Qualities. In: *J. Inst. Brew.* (1982), September-October, Vol. 88, pp. 329–331.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Arbeiten zum Thema Würzekochsysteme

Ein Überblick zu wichtigen Arbeiten im Bereich der Würzekochsysteme erfolgt am besten durch eine geschichtliche Betrachtung über die Entwicklungen der verschiedenen Systeme in den letzten hundert Jahren (Abb. 1).⁵

Abbildung 1: Entwicklungen von Würzekochsystemen in den letzten 100 Jahren



⁵ MEZGER, R., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Moderne Würzekochsysteme – ein Überblick. In: *Brauwelt* (2003), Nr. 4-5, S. 93–99.

Die erste Ölkrise in den Jahren 1973/74 und besonders die zweite in den Jahren 1978/79 waren die Auslöser, sich auch im Brauereibereich Gedanken über Energieeinsparungen innerhalb der verschiedenen Prozessschritte zur Bierherstellung zu machen und neue Systeme und Verfahrensweisen zu entwickeln. Besonders von Interesse ist in diesem Zusammenhang der Bereich Sudhaus und im Sudhaus die Würzekochung, da hierfür etwa 40 % des gesamten Wärmebedarfs für die Brauerei benötigt werden^{6, 7}. So wurden in den Jahren 1975 bis 1985 Würzekochsysteme entwickelt, durch die geringere Gesamtverdampfungen möglich wurden, und sich der Energieverbrauch senken lassen konnte.⁸ Die in diesem Zeitraum entwickelten Systeme wie der Innenkocher, der Außenkocher, die Hochtemperatur-Würzekochung sowie Verfahrensvarianten dieser Systeme, wie zum Beispiel die Niederdruckkochung sind bis heute in Verwendung oder Bestandteil moderner Würzekochsysteme. Auch ein in diesem Zeitraum entwickeltes bedeutendes System zur Wärmerückgewinnung, die mechanische Brüdenverdichtung, ist bis heute Stand der Technik.^{9, 10}

Zwei angewandte Techniken für Würzekochsysteme wurden im Laufe der letzten 25 Jahre ständig weiterentwickelt, der Innenkocher und die Entspannungsverdampfung.

Aus dem „einfachen“ Innenkocher wurde etwa 1979 die Niederdruckkochung¹¹, 1996 die dynamische Niederdruckkochung (Kap. 2.2.4), 1997 das Kochsystem Ecotherm (Kap. 2.2.10) und 2004 das System Stromboli (Kap. 2.2.11). Vom Grundprinzip des Naturumlaufverdampfers wurde bei all diesen Entwicklungen nicht abgewichen.

Für die Niederdruckkochung wird konstant unter einem leichten Überdruck und damit bei einer etwas höheren als der unter atmosphärischem Druck möglichen Kochtemperatur gekocht. Bei der dynamischen Niederdruckkochung erfolgt dieses

⁶ O'ROURKE, T.: The function of wort boiling. In: *The Brewer International* (2003), Volume 3, Issue 9, September, S. 33–38.

⁷ PARSONS, M.: New brewing technologies. In: *The Brewer International* (2002), February, S. 17–19

⁸ KANTELBERG, B., HACKENSELLNER, TH.: Zeitgemäße Würzekochung. In: *Brauindustrie* (2001), Nr. 9, S. 18–22.

⁹ STIPPLER, K., FELGENTRAEGER, J.: Vergleich energiesparender Würzekochsysteme mit dem Merlin-System. In: *Brauwelt* (1999), Nr. 35, S. 1556–1559.

¹⁰ ENGLMANN, J.: Stand der Entwicklung beim Würzekochen. In: *Brauwelt* (2004), Nr. 3, S. 49.

¹¹ HACKENSELLNER, TH.: Dynamische Niederdruckkochung – Optimierte Energie- Verfahrenstechnik. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 1/2, S. 17–29.

Kochen unter leichtem Überdruck periodisch, durch mehrmaligen Druckaufbau und Druckentlastung. So können höhere Reaktionstemperaturen erreicht werden, wodurch schnellere chemische Umsetzungen wie zum Beispiel die Hopfenisomerisierung möglich sind. Außerdem ergibt sich durch die mehrmaligen Druckentlastungen ein Siedeverzug in der Würzpfanne, durch dessen Blasenbildung im gesamten Würzevolumen eine gute Durchmischung des Pfanneninhalts erreicht wird.

Die Systeme Ecotherm und Stromboli nutzen zusätzlich zum Naturumlauf, die Zwangsanströmung des Innenkochers durch eine Pumpe. Dadurch konnte das ansonsten übliche und aus technologischer Sicht negative Pulsieren des Innenkochers ausgeschaltet werden. Durch das Pulsieren reduziert sich die Standzeit des Innenkochers bis zur nächsten Reinigung. Außerdem wird die Würze ungleichmäßig gekocht und thermisch stärker belastet.

Der Grundstein für die heute weit verbreiteten Würzekochsysteme mit einem integrierten Entspannungsverdampfer zur Nachverdampfung oder zur Würzevorkühlung wurde durch die Hochtemperaturwürzekochung (Kap. 2.2.3) gelegt. Die Arbeit von SCHWILL¹² befasste sich mit der Optimierung dieser Art der Würzekochung. Das Integrieren eines Entspannungsverdampfers in ein Außenkochersystem wurde von BREYWISCH¹³ 1987 berichtet. SCHNEIDER¹⁴ beschreibt in seiner Dissertation sowohl technologische Vorteile durch die Nutzung eines Entspannungsverdampfers, als auch Möglichkeiten der Energieeinsparung. Bisher wurde die Entspannungsverdampfung zur Würzevorkühlung vor der Heißtrubabtrennung durch das Würzekochsystem Varioboil (Kap. 2.2.8) realisiert. Dadurch wurde eine Senkung der thermischen Belastung während der Heißtrubabtrennung erreicht und somit eine Verringerung der Nachbildung unerwünschter Aromastoffe aufgrund der geringeren Reaktionstemperatur. Andererseits erfolgte die Entspannung als Nachverdampfung nach der Heißtrubabtrennung. Die Nachverdampfung wird bei dem 2001 eingeführten

¹² SCHWILL, A.: *Untersuchung der Hochtemperaturwürzekochung unter besonderer Berücksichtigung der flüchtigen Würzeinhaltsstoffe*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1983.

¹³ BREYWISCH, D.: Entspannungsverdampfung. In: *Brauwelt* (1987), Nr. 4, Sonderdruck.

¹⁴ SCHNEIDER, F. P.: *Weiterführende Untersuchungen zur Technologie der Würzekochung unter besonderer Berücksichtigung energiesparender Maßnahmen*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1989.

System Schoko (Kap. 2.2.5) und dem 2000 vorgestellten System Vakuumverdampfung (Kap. 2.2.7) angewandt. Hierdurch können vor der Würzekühlung, die während der Heißtrubabtrennung nachgebildeten unerwünschten Aromastoffe ausgedampft werden.

In den Jahren 2004 und 2005 wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals bei 90 °C „gekocht“. Das heißt es wurde über die gesamte Kochzeit kontinuierlich mittels eines Entspannungsverdampfers verdampft, wodurch eine Kochtemperatur von 90 °C möglich wurde.¹⁵

2.2 Aktuelle Würzekochsysteme, Stand der Technik

Als aktuelle Würzekochsysteme werden nachfolgend die im Zeitraum 1999 bis 2004 entwickelten und in der Praxis, das heißt im industriellen Maßstab eingesetzten, relevanten Systeme beschrieben. Des Weiteren wird auch auf die Funktionsweise des Innen- und Außenkochers und der Hochtemperaturwürzekochung eingegangen, da diese für die meisten im oben genannten Zeitraum entwickelten Würzekochsysteme als Grundlage zur Weiterentwicklung dienten. Die Systeme werden in Abbildung 2 nach ihren Verfahrensweisen eingeteilt. Die Kürzel IK für Innenkocher und AK für Außenkocher hinter den jeweiligen Systemnamen zeigen, wie viele der modernen Würzekochsysteme mit Innen- beziehungsweise Außenkochern betrieben werden.

¹⁵ MEZGER, R., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Vakuumkochung – eine neue Möglichkeit zur schonenden Würzebehandlung im Sudhaus. In: *Brauwelt* (2005), Nr. 12/13, S. 950–954.

Abbildung 2: Einteilung aktueller Würzekochsysteme nach Verfahrensweise

Würzekochsysteme	Schonkochverfahren SchoKo HTW Varioboil (AK) Vakuumverdampfung (AK) Dynamische Niederdruckkochung (IK)	Stromboli (IK) Ecotherm (IK)	Merlin®	Wort Stripping (atmosphärisch)
	Verdampfung durch Druckänderung	Innenkocher-/Aussenkochersysteme	Dünnschichtverdampfer	Stripping durch Stripppgas

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass bei den meisten der aktuellen Würzekochsysteme nach der Heißtrubabtrennung nachverdampft wird. Diese so genannte Nachverdampfung erfolgt durch Erhitzung der Flüssigkeit Würze auf Siedetemperatur oder darüber beziehungsweise oder durch die Absenkung des Absolutdruckes in einem Entspannungsgefäß, woraus eine Verringerung der Siedetemperatur resultiert. Dies wird in der Praxis auf verschiedene Arten realisiert. Einerseits unter atmosphärischen Bedingungen durch ein Nachkochen vor dem Würzekühlen^{16, 17}, andererseits kann im Vakuum nachverdampft werden^{18, 19, 20, 21}

¹⁶ WEINZIERL, M., STIPPLER, K., WASMUHT, K., MIEDANER, H., ENGLMANN, J.: Ein neues Würzekochsystem – Teil 1: Erste Ergebnisse aus Pilotversuchen. In: *Brauwelt* (1999), Nr. 5, S. 185–189.

¹⁷ JACOB, F., KRIEGER, R., WAHL, R.: „Würze-Stripping“ – Auswirkungen auf die Würze- und Bierqualität. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 5, S. 166–170.

¹⁸ N. N.: Sudhaustechnologie – Messlatten deutlich höher gelegt. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 43/44, S. 1873–1876.

¹⁹ BINKERT, J., HAERTL, D.: Neues Würzekochsystem mittels Expansionsverdampfung. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 37, S. 1494–1503.

²⁰ LUSTIG, S., KUNST, TH., HILL, P.: *Einfluss einer Vakuumverdampfung vor der Würzekühlung auf Bierqualität und Geschmacksstabilität (Proceedings of the 26th Congress Maastricht 1997)*. Oxford : IRL, 1997, S. 341–348.

²¹ DIEREN VAN, B., PIETERS, W., BREKELMANS, M., MEERSMAN, E., SENGE, I.: Würzekochen, flexibel und effizient. In: *Brauindustrie* (2003), Nr. 10, S. 18–21.

und schließlich durch Stripping mittels Wasserdampf als Strippgas²². Dieses Stripping mit Wasserdampf bzw. Sattdampf verläuft nach dem Prinzip der Wasserdampfdestillation. Das heißt, es wird Sattdampf eingeblasen, wodurch sich die Siedetemperatur des Gemisches verringert. Der grundsätzliche Vorteil einer Nachverdampfung ergibt sich durch eine nach der Kochung und Heißtrubabtrennung stattfindenden Ausdampfung unerwünschter und bis dahin nachgebildeter Würzearomastoffe, die im fertigen Bier zu Fehleraromen führen können. Beispielsweise kann dadurch, im Whirlpool nachgebildetes, freies DMS auf ein Konzentrationsniveau unterhalb des Geschmacksschwellenwertes reduziert werden.

Tabelle 1: Grundlegende Verfahrensparameter aktueller Würzekochsystem²³

	Kochen		Nachverdampfen vor Heißtrubabscheidung	Nachverdampfen nach Heißtrubabscheidung
	Kochdauer	Kochtemp.		
Innenkocher/Aussenkocher	50–100 min	atmosph.	-	-
Hochtemperaturwürzekochung	bei T_{max} , 2–3 min	128–135 °C	X	-
Dynamische Niederdruckkochung	40–60 min	100–103 °C	-	-
Schonkochverfahren	40–60 min heißhalten	97–99 °C	-	X
Wort stripping	ca. 40 min + Stripping	atmosph.	-	X
Vakuumverdampfung	40–50 min + Vakuum	atmosph.	-	X
Varioboil	40 min + Vakuum	atmosph.	X	-
Merlin®	35–40 min + Stripping	atmosph.	-	X
Stromboli	60 min	atmosph.	-	-
Ecotherm	70 min	atmosph.	-	-

Eine weitere Möglichkeit, die Konzentration unerwünschter Aromastoffe gering zu halten stellt die Würzevorkühlung dar. Dabei wird die Würze vor der Heißtrubabtrennung von 96–99 °C auf Temperaturen unter 90 °C abgekühlt. Diese Abkühlung kann entweder durch einen Wärmeübertrager²⁴ oder durch einen

²² SELDESCHLACHTS, D.: Wort stripping – the practical experience. In: *Brewers' Guardian* (1999), March, S. 26–30.

²³ MEZGER, R., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Moderne Würzekochsysteme – ein Überblick. In: *Brauwelt* (2003), Nr. 4-5, S. 93–99.

²⁴ COORS, G., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Auswirkungen einer Würzevorkühlung beim Ausschlagen. In: *Brauwelt* (2000), Nr. 42/43, S. 1696–1699.

Entspannungsverdampfer²⁵ erreicht werden. Durch das niedrigere Temperaturniveau während der Heißtrubabtrennung resultiert eine vergleichsweise geringe thermische Belastung der Würze. Diese geringere thermische Belastung der Würze wirkt sich positiv auf die Geschmacksstabilität des Bieres aus^{26, 27} und führt zu einer geringeren Nachbildung von freiem DMS aus der Vorläufersubstanz, dem DMS-Precursor.

2.2.1 Innenkocher

Mitte bis Ende der siebziger Jahre wurden erstmals Innenkocher eingesetzt. Diese Kocher sind meist als senkrecht stehende Rohrbündelwärmeübertrager ausgeführt und funktionieren nach dem Naturumlaufprinzip. Das heißt, die Würze wird in den Rohrbündeln mit Dampf oder Heißwasser aufgeheizt. Zwischen Kochereinlauf und Kocherauslauf tritt eine Temperaturdifferenz auf, wie auch eine Verdampfung durch Blasenbildung in den Rohren. Aus dem resultierenden Temperatur- und Dichteunterschied ergibt sich ein Auftrieb, welcher den Naturumlauf ermöglicht. Ein Problem beim Innenkocher ist das beim Aufheizen auftretende Pulsieren der Würzeströmung, das normalerweise mit Erreichen der Kochtemperatur beendet sein sollte. Dieser Nachteil kann durch den Einsatz einer Umwälzpumpe reduziert oder sogar behoben werden²⁸. Je kleiner die Temperaturdifferenz der Würze zwischen Innenkocherauslauf und Kochereinlauf ist, desto geringer ist die Neigung zum Pulsieren des Innenkochers.

2.2.2 Außenkocher

Auch Außenkocher werden meist als Rohrbündelwärmeübertrager ausgeführt. Hierbei wird die Würze ständig aus der Würzepfanne abgezogen und der

²⁵ KROTTENTHALER, M., HARTMANN, K., BACK, W.: Einsatz eines Entspannungsverdampfers zur Würzebehandlung. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 39, S. 1690–1693.

²⁶ LUSTIG S., MIEDANER, H., NARZIß, L., BACK, W.: Untersuchungen flüchtiger Aromastoffe bei der Bieralterung mittels multidimensionaler Gaschromatographie. In: *Proceedings of the European Brewery Convention Congress* (1993), S. 445–452.

²⁷ Back, W., FORSTER, C., KROTTENTHALER, M., LEHMANN, J., SACHER, B., THUM, B.: Neue Forschungserkenntnisse zur Verbesserung der Geschmacksstabilität. In: *Brauwelt* (1997), Nr. 38, S. 1677–1692.

²⁸ KUNZE, W.: *Technologie Brauer und Mälzer*. 8. Aufl. Berlin : VLB Berlin, Verlagsabteilung, 1998.

Pfanneninhalt 6-8mal/Stunde oder öfter durch den Außenkocher gepumpt. Die Würzetemperatur ist durch ein Drosselventil nach dem Außenkocher einstellbar. In der Pfanne prallt die eingepumpte Würze auf einen Verteilerschirm, durch den sich ein kegelförmiges Sprühbild ergibt und die Oberfläche zur Ausdampfung unerwünschter Aromastoffe und Wasser vergrößert wird. Dies stellt eine mögliche und häufig anzutreffende Art der Außenkochung dar. Ein Nachteil dieser Kocherausführung ist der größere Platzbedarf. Die technologischen Vorteile, wie eine gute Durchmischung des Pfanneninhalts, große Variabilität bei der Installation der Heizflächengröße sowie eine definierte Heißhaltezeit im Kocher durch Anpassen des Würzevolumenstroms über die Pumpenleistung, ermöglichen eine gezielte Würzebehandlung.¹⁸ Auch können bis zu drei Würzefannen mit einem Außenkocher beschickt werden.

2.2.3 Hochtemperaturwürzekochung

Bei der Hochtemperaturwürzekochung wird die Würze üblicher Weise durch drei Würzeerhitzer auf Temperaturen von 128–135 °C erhitzt. Anschließend findet in meist zwei Entspannungsstufen eine Absenkung der Würzetemperatur statt. Durch die Entspannung der Würze ergibt sich die notwendige Aromastoffausdampfung. Die Wärme der dabei anfallenden Schwaden wird zurückgewonnen und dient der stufenweisen Würzeerhitzung.

Eine mögliche Prozessdurchführung gestaltet sich folgendermaßen: Die Würze an den ersten zwei Würzeerhitzern wird über die bei der Entspannung anfallenden Brüden auf 87 °C bzw. 107 °C erhitzt. Das Aufheizen auf 130 °C erfolgt mit einem zusätzlichen Wärmeübertrager. Dieses Temperaturniveau wird für 2,5–3,0 min gehalten und anschließend in zwei Ausdampfgefäßen auf 117 °C und schließlich 100 °C durch Entspannung abgekühlt. Der Heißtrub kann in einem Whirlpool abgetrennt werden. Die Verdampfungsrate liegt hier bei 6–8 %.²⁹ Bei diesem Prozessablauf wird ein Großteil der Energie zurückgewonnen, sodass dieses Kochsystem zu den energiesparendsten Systemen gehört. Nach NARZIß et al. ergaben sich bei 130 °C und einer Heißhaltezeit von 3 min geschmacklich die am

²⁹ NARZIß, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.

besten bewerteten Biere, gefolgt von 140 °C für 2 min. Bei dunklen Bieren kann sich aufgrund der hohen Temperatur durch die vielfältig gebildeten Maillardprodukte eine unangenehme Kochnote ergeben.³⁰ Die ersten Systeme zeigten im Betrieb zu Beginn der Sudwoche Produktansatz (Fouling) an den Heizflächen der dritten Erhitzerstufe, wodurch sich eine ungleichmäßige thermische Belastung der Würze ergab. Dies konnte durch ein zweites, parallel geschaltetes Erhitzersystem, das eine Reinigung alle 3–6 Stunden – ohne Abstellen der Anlage – ermöglichte, behoben werden.

2.2.4 Dynamische Niederdruckkochung

Die konventionelle Niederdruckkochung wird seit 1979 weltweit angeboten. Hierbei wird die Würze unter leichtem Überdruck gekocht, wodurch Kochtemperaturen von 102 –105 °C erreicht werden. Eine Weiterentwicklung dieses Kochverfahrens stellt die dynamische Niederdruckkochung³¹ dar, bei der im Wechsel mehrmals ein Druckaufbau und Druckabbau stattfindet. Diese Systeme werden mit einem Innenkocher und einem Pfannendunstkondensator ausgeführt. Die Gesamtverdampfung kann hier auf Werte um 4–5 % (bezogen auf das Ausschlagwürzevolumen) und die Kochzeit auf 40–50 min reduziert werden.³² Eine effektive Aromastoffausdampfung wird hierbei durch mehrmalige Expansionsverdampfung erreicht, d. h. bei Druckentlastung zum Beispiel von 103 °C auf 101 °C ergibt sich eine heftige Siedebewegung in der Würzefanne, da sich Dampfblasen in der Würze bilden und aufsteigen. Um diese Art der Würzekochung durchführen zu können, müssen die Würzefannen druckfest auf einen Absolutdruck von etwa 1,5 bar ausgelegt sein.

³⁰ NARZIß L., MIEDANER H., SCHNEIDER, F. P.: Weiterführende Untersuchungen zur Technologie der Würzekochung unter besonderer Berücksichtigung energiesparender Maßnahmen (Teil 3). In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* (1991), Heft 9, S. 304.

³¹ MICHEL, R. A., VOLLHALS, B.: Dynamic Wort Boiling. In: *MBAA Technical Quarterly* (2003), vol. 40, no. 1, S. 25–29.

³² HACKENSELLNER, TH.: Würzebereitung mit dynamischer Niederdruckkochung: Energie- und Anlagentechnik – Teil 1. In: *Brauindustrie*, Nr. 3, S. 14–16.

2.2.5 Schonkochverfahren SchoKo

Beim Schonkochverfahren (SchoKo) wird die Kochung in zwei Phasen unterteilt, erstens das Heißhalten der Würze und zweitens die Verdampfung zwischen Whirlpool und Plattenkühler. Die Würze wird während der ersten Phase bei 97 °–99 °C für 40–60 min heißgehalten, wodurch sich in der Praxis eine Verdampfung von weniger 1 % ergibt. Bei entsprechender Ausstattung des Heißhaltegefäßes, z. B. mit einem Innenkocher, könnte auch zeitweise konventionell gekocht werden. Während der zweiten Phase werden noch ungefähr 5 % in einem Entspannungsverdampfer bei einem Absolutdruck von ca. 400 mbar verdampft. Um diese Vakuumverdampfung durchführen zu können, wird die Würze in ein „evakuiertes“, speziell konstruiertes Gefäß tangential eingeleitet, sodass eine Rotationsbewegung der Flüssigkeit sowie ein dünner Würzefilm an der Wandung resultieren. Infolgedessen wird eine große Oberfläche zur Aromastoff- und Wasserausdampfung geschaffen. Aufgrund des speziellen Systemaufbaus ergibt sich eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Parametrierung und Gestaltung des Kochprozesses. Der Entspannungsverdampfer kann einfach nachgerüstet werden.^{33, 34, 35}

2.2.6 Wort Stripping

Dieses System ermöglicht eine Nachverdampfung durch eine Stripping – Kolonne, die sich zwischen Heißtrubabscheidung und Würzekühlung befindet. Das System besteht aus einer Würzepfanne, einem Heißtrubabsetztank oder Whirlpool, der Stripping – Kolonne und im Anschluss daran einem Plattenkühler. Nach Erreichen der Kochtemperatur steht die Würze 30–50 min bei dieser Temperatur unter leichtem Rühren. Danach wird der Pfanneninhalt in ein Absetzgefäß oder einen Whirlpool gepumpt. Sobald die Absetzzeit bzw. die Whirlpoolrast beendet ist, beginnt der Vorgang des Strippens. Dazu wird die Würze durch die gepackte

³³ 6. Energietechnisches Seminar (2002). Thema: Würzekochung. Vortrag: Das Würzekochsystem SchoKo in der Praxis. Veranstalter: IGS Ingenieurbüro Dr. Georg F. Schu. Schirmherrschaft: Bayerischer Brauerbund e. V..

³⁴ BINKERT, J., HAERTL, D.: Neues Würzekochsystem mittels Expansionsverdampfung. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 37, S. 1494–1503.

³⁵ MEZGER, R., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Die Aufteilung des Prozessschrittes Würzekochung in zwei Phasen. In: *Brauwelt* (2003), Nr. 33, S. 1055–1061.

Kolonne von oben nach unten geleitet und im Gegenstrom Dampf eingeblasen. Hierfür muss die Würze vor dem Strippen wieder auf Kochtemperatur gebracht werden. Das im oberen Bereich der Kolonne entstehende Kondensat wird seitlich neben der Kolonne abgeführt.³⁶

2.2.7 Vakuumverdampfung

Eine weitere Möglichkeit der Nachverdampfung nach dem Whirlpool bietet das System Vakuumverdampfung. Dabei wird zuerst konventionell gekocht. Es folgt die Heißtrubabtrennung im Whirlpool mit anschließender Nachverdampfung in einem Entspannungsverdampfer bei einem Absolutdruck von ca. 600 mbar. Die konventionelle Kochung dauert normalerweise 40–50 min bei einer Gesamtverdampfung von etwa 4 %. Im Expansionsverdampfer werden nochmals etwa 2 % verdampft. Auch dieses System erlaubt eine flexible Parametrierung und ist einfach nachrüstbar beziehungsweise kombinierbar.^{37, 38}

2.2.8 Entspannungsverdampfung Varioboil

Die Hauptkomponenten dieses Systems sind ein Außenkocher, ein Entspannungsverdampfer und eine Whirlpoolpfanne. Beim System Varioboil wird in der ersten Phase (Würzekochung) konventionell, für normalerweise 40 min, gekocht. Im Entspannungsverdampfer erfolgt die Verdampfung von Wasser und Aromastoffen. Die entstandenen Brüden werden über einen Pfannendunstkondensator niedergeschlagen. In der zweiten Phase wird der Entspannungsverdampfer unter Vakuum gesetzt, wodurch sich eine Verdampfung auf unter 100 °C und damit eine Abkühlung der Würze (Würzevorkühlung) ergibt. Nach diesen zwei Abschnitten der Kochung wird der Heißtrub konventionell über einen Whirlpool ausgeschieden. Bei der Vakuumverdampfung ist darauf zu achten, dass die Würze nicht unter 85 °C abgekühlt wird, da sonst ein Auseinanderlaufen

³⁶ Meura: Meura – Traditionally Pioneers since 1845. Tournai/Belgien, 2001. CD-ROM.

³⁷ 6. Energietechnisches Seminar (2002). Thema: Würzekochung. Vortrag: Ziemann – Vakuumverdampfung. Veranstalter: IGS Ingenieurbüro Dr. Georg F. Schu. Schirmherrschaft: Bayrischer Brauerbund e. V..

³⁸ FOHR, M.: Höhepunkte der Sudhaustechnik auf der Brau 2000. In: *Brauwelt* (2000), Nr. 48, S. 2090–2092.

des Trubkegels im Whirlpool resultieren kann³⁹. Außerdem besteht so die Möglichkeit bei der Würzekühlung Brauwasser mit einer Temperatur von mindestens 80 °C herzustellen.

Auch mit diesem System ist eine Um- beziehungsweise Aufrüstung relativ einfach möglich, das heißt vorhandene Gefäße können teilweise weiterverwendet werden. Des Weiteren kann wie auch schon bei anderen Systemen die Kochparametrierung flexibel variiert werden.⁴⁰

2.2.9 Dünnschichtverdampfer Merlin®

Das Kochsystem Merlin® besteht aus einem Gefäß mit konischem Heizboden und einem Whirlpool, der sowohl als Sammelgefäß für die Würze als auch im eigentlichen Sinn als Gefäß zur Heißtrubabtrennung eingesetzt wird. Die Würze wird in den Whirlpool abgeläutert und am Ende des Läuterns mittels einer Umwälzpumpe über die konische Heizfläche zum Aufheizen auf Kochtemperatur gebracht. Durch die vorliegende dünne und turbulente Schicht ergibt sich ein guter Wärmeübergang. Der gesamte Inhalt wird im Verlauf der 35–40 min dauernden Kochung 4–6mal umgewälzt. Die Heißtrubabscheidung erfolgt bereits beim Umlaufvorgang, da tangential in den Whirlpool eingepumpt wird. Aufgrund des frühzeitigen Beginns der Heißtrubabtrennung kann die Whirlpoolrast auf ca. 10 min verkürzt werden. Anschließend wird die Würze vor dem Plattenkühler erneut über den Konus geleitet, um eine Nachverdampfung unter atmosphärischen Bedingungen zu erreichen.^{41, 42}

³⁹ COORS, G., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Auswirkungen einer Würzevorkühlung beim Ausschlagen. In: *Brauwelt* (2000), Nr. 42/43, S. 1696–1699.

⁴⁰ KROTTENTHALER, M., HARTMANN, K., BACK, W.: Einsatz eines Entspannungsverdampfers zur Würzebehandlung. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 39, S. 1690–1693.

⁴¹ WEINZIERL, M., STIPPLER, K., WASMUHT, K., MIEDANER, H., ENGLMANN, J.: Ein neues Würzekochsystem – Teil 1: Erste Ergebnisse aus Pilotversuchen. In: *Brauwelt* (1999), Nr. 5, S. 185–189.

⁴² WASMUHT, K., WEINZIERL, M., VASEL, B.: Neue Ergebnisse zum Kochsystem Merlin®. In: *Brauwelt* (2000), Nr. 26, S. 1057–1059.

2.2.10 Zwangsangeströmter Innenkocher Ecotherm

Durch eine Zwangsanströmung des Innenkochers und damit einer Erhöhung des Volumenstroms im Innenkocher kann die Heizmitteltemperatur deutlich verringert und in Verbindung mit einer Variation der Pumpenleistung flexibel gestaltet werden. Besonders günstig ist die Auswirkung der Pumpe beim Aufheizen der Läuterwürze zum Kochen, sie verhindert das Pulsieren und Temperaturschichtungen werden vermieden, wodurch sich homogenere Würzen ergeben. Das Kochen wird zweckmäßig in die folgenden Phasen eingeteilt: etwa 20 min mit 135 °C Heizmitteltemperatur, wobei die Pumpenleistung auf 3–4-fache Umwälzleistung je Stunde zurückgenommen werden kann. Anschließend erfolgt eine Phase von 20 min mit 130 °C Heizmitteltemperatur, wobei hier die Wärmezufuhr zur „Schonung“ des koagulierbaren Stickstoffs unterbrochen werden kann. Die letzte Phase von 20–30 min verläuft mit 133–135 °C Heizmitteltemperatur. Die Verdampfung kann im Vergleich zu einer Anlage ohne Zwangsanströmung von beispielsweise 8 % Gesamtverdampfung auf 6 % verringert werden. Das Fouling an den Heizflächen wird unter den geschilderten Bedingungen verlangsamt, sodass eine Reinigung des Kochers erst nach 20–40 Suden erforderlich ist.^{43, 44}

2.2.11 Optimierter Innenkocher Stromboli

Das Innenkochersystem Stromboli stellt eine Weiterentwicklung und Optimierung des Kochsystems Ecotherm dar. Durch eine frequenzgeregelte Pumpe wird ein Zentralrohr im Innenkocher mit Würze zwangsdurchströmt, wobei sich oberhalb der Rohrbündel durch die spezielle Konstruktion des Zentralrohrs in diesem Bereich, ähnlich einer Düse, ein Unterdruck aufbaut. Durch diesen Unterdruck entsteht oberhalb der Rohrbündel des Innenkochers ein Sog, vergleichbar mit der Funktionsweise einer Wasserstrahlpumpe. Dadurch wird ein Teilstrom der Würze in den Innenkocherrohren nach oben gefördert und zusammen mit der durch das Zentralrohr gepumpten Würze auf der Würzeoberfläche verteilt.

⁴³ STIPLER, K., WASMUHT, K., GATTERMEYER, P.: Generationswechsel beim Innenkocher, Teil I. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 31/32, S. 1265–1267.

⁴⁴ STIPLER, K., WASMUHT, K., GATTERMEYER, P.: Generationswechsel beim Innenkocher, Teil II. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 35/36, S. 1386–1397.

Durch die Zwanganströmung wird ein Pulsieren der Würze während der Aufheizphase verhindert. Außerdem kann bei bestehender Umwälzung durch Reduktion der Heizmitteltemperatur die thermische Belastung der Würze reduziert und eine Schonung des noch koagulierbaren Stickstoffes erreichen werden. Die Zwanganströmung und die vermehrt angebrachten Anstiche (vier, symmetrisch) im Pfannenboden gewährleisten eine gute Durchmischung des Pfanneninhaltes über die Aufheizphase und die gesamte Kochzeit. So wird trotz geringer Gesamtverdampfungen eine ausreichende Ausdampfung der unerwünschten Aromastoffe erreicht und zusätzlich ist eine Reduzierung des Wärmebedarfs für die Würzekochung möglich.⁴⁵

2.3 Aufgaben der Würzekochung

Die wichtigsten Aufgaben des Würzekochens sollen hier kurz aufgezählt werden, für eine detaillierte Ausführung sei auf die entsprechende Literatur verwiesen^{46, 47}:

- a) Verdampfung des überflüssigen Wassers
- b) Zerstörung der Enzyme des Malzes
- c) Sterilisierung der Würze
- d) Erhöhung der Acidität und Zufärbung der Würze
- e) Bildung und Ausscheidung von Eiweiß- und Gerbstoffverbindungen
- f) Lösung und Umwandlung der Hopfenbestandteile
- g) Bildung von reduzierenden Stoffen
- h) Ausdampfung unerwünschter Aromastoffe

⁴⁵ WASMUHT, K., WEINZIERS, M., GATTERMEYER, P., BAUMGÄRTNER, Y.: Stromboli – ein „Vulkan“ auf der Überholspur. In: *Brauwelt* (2004), Nr. 30/31, S. 925–927.

⁴⁶ SCHUSTER, K., WEINFURTNER, F., NARZIß, L.: *Die Bierbrauerei – Die Technologie der Würzebereitung*. Bd. 2, 7. Aufl. Stuttgart : Ferdinand Enke, 1992.

⁴⁷ KUNZE, W.: *Technologie Brauer und Mälzer*. 8. Aufl. Berlin : VLB Berlin, Verlagsabteilung, 1998.

2.4 Grundlagen zur Reaktionskinetik

Bei der Lebensmittelherstellung spielen thermische Prozesse eine wichtige Rolle. Oftmals besteht die Gefahr, dass durch eine zu starke thermische Einwirkung ein Zwischen- oder Endprodukt geschädigt wird und sich dadurch ungewollte geschmackliche und farbliche Veränderungen ergeben können oder Substanzen gebildet werden, welche die Alterung während der Lagerung des Lebensmittels negativ beeinflussen. Jedoch sind thermische Prozesse auch notwendig zur gezielten und sicheren Abtötung von Mikroorganismen oder erwünscht für die Farbbildung bei verschiedenen Prozessen (z. B. Würzekochung).

Um die Abtötung von Mikroorganismen oder den Reaktions- und Konzentrationsverlauf, das heißt die Bildungs- und Abbaureaktionen von Lebensmittelinhaltsstoffen durch thermische Verfahren optimiert steuern zu können, werden reaktionskinetische Zusammenhänge erarbeitet. Hierbei sind Temperatur und Einwirkzeit wichtige Parameter. Veränderungen, die aus der Variation von Temperatur und Einwirkzeit resultieren, werden empirisch erfasst und formalkinetisch beschrieben. Dadurch ergeben sich Hinweise auf den wirklichen chemischen molekularen Ablauf.⁴⁸

2.4.1 Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit stellt ein Maß für den zeitlichen Ablauf einer Reaktion dar. Sie ist von: „der Temperatur, eventuell vorhandenen Katalysatoren und von der Konzentration und Zahl der reagierenden Stoffe sowie von der Zeit selbst abhängig.“⁴⁹

⁴⁸ WESTPHAL, G., BUHR, H., OTTO, H.: *Reaktionskinetik in Lebensmitteln*. Berlin : Springer, 1996.

⁴⁹ KESSLER, H.-G.: *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik*. München : A. Kessler 1996.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wie folgt definiert:

$$v = \frac{-dC}{dt} \quad (\text{Gl. 2.4.1})$$

dC : Konzentrationsänderung

dt : Zeitintervall

Die Reaktionsordnung^{50, 51, 52} ist abhängig von der Zahl der reagierenden Stoffe und der Konzentration.

Für eine Reaktion 0. Ordnung gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{n=0} \quad (\text{Gl. 2.4.2})$$

k : Geschwindigkeitskonstante

für eine Reaktion 1. Ordnung folgender:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{n=1} \cdot C_A \quad (\text{Gl. 2.4.3})$$

C_A : Konzentration Stoff A

und für eine Reaktion 2. Ordnung:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{n=2} \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{Gl. 2.4.4})$$

C_B : Konzentration Stoff B

Reaktionen 0. Ordnung sind von der Konzentration der Reaktionspartner unabhängig. Jedoch lassen sich Bildungsreaktionen mit kleineren Umsetzungen hierdurch auch beschreiben. Reaktionen 1. Ordnung sind zur Beschreibung von

⁵⁰ WESTPHAL, G., BUHR, H., OTTO, H.: *Reaktionskinetik in Lebensmitteln*. Berlin : Springer, 1996.

⁵¹ STEINFELD, J. I., FRANCISCO, J. S., HASE, W. L.: *Chemical Kinetics and Dynamics*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall Inc., 1989.

⁵² FITZER, E., FRITZ, W., EMIG, G.: *Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 4. Auflg. Berlin : Springer, 1995.

Zerfallsreaktionen nützlich und Reaktionen 2. Ordnung für chemische Umsetzungen.

Um nun den Einfluss der absoluten Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auf die Geschwindigkeitskonstanten k_n zu bestimmen, wird die von ARRHENIUS stammende folgende Gleichung angewandt:

$$\ln \frac{k_n}{k_0} = - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 2.4.5})$$

E_a : Aktivierungsenergie [J/mol]

R : universelle Gaskonstante = 8,314 J/(mol K)

k_0 : Geschwindigkeitskonstante [s^{-1}], für $1/T = 0$

Die graphische Bestimmung erfolgt anhand des Arrhenius-Diagramms. Damit können über den y-Achsenabschnitt der konstruierten Geraden die Geschwindigkeitskonstante k_0 und die Aktivierungsenergie E_a bestimmt werden.

2.5 Würze- und Bierinhaltsstoffe

2.5.1 Stickstoffverbindungen bei der Würzekochung

„In Würze und Bier sind an Stickstoffverbindungen enthalten:

Aminosäuren, Peptide, Proteine (Proteide), Nucleinsäuren und -derivate, Ammoniumsalze, Nitrat, aliphatische und aromatische Amine und Heterocyclen. In der Praxis sind besonders die Aminosäuren, Peptide, Proteine und Ammoniumsalze von Interesse. ... Die mittel- und höhermolekularen N-Verbindungen (Peptide, Proteine) sind besonders für die kolloidale Stabilität (Haltbarkeit), Vollmundigkeit und Schaumhaltbarkeit von Bedeutung. ...⁵³

Während der Würzekochung werden hochmolekulare Stickstoffverbindungen als sogenannter Bruch ausgeschieden. Dieser Ausscheidung liegt der Mechanismus der Koagulation zu Grunde. In der ersten Phase denaturieren die Eiweißverbindungen und in der zweiten Phase dieses Vorgangs findet die Koagulation der denaturierten Eiweißverbindungen statt.⁵⁴

2.5.2 Aminosäure L-Glutamin und deren physiologische Bedeutung

Aminosäuren sind als Bausteine von Proteinen an allen Lebensvorgängen beteiligt und wichtige Bestandteile von Lebensmitteln. Sie tragen zum Geschmack verschiedener Lebensmittel bei und sind Vorläufersubstanzen von Aromastoffen. Somit hat diese Stoffgruppe besonders für die Gewinnung, Verarbeitung und auch Lagerung von Lebensmitteln eine große Bedeutung. Hierbei spielen thermische und enzymatische Reaktionen eine Rolle.⁵⁵

„Es handelt sich bei den Aminosäuren um relativ einfach gebaute organische Verbindungen, deren physikalisch-chemisches Verhalten ebenso wie ihr mannigfaltiges Reaktionsvermögen auf die gleichzeitige Anwesenheit von basischer Aminogruppe NH_2 - und saurerer Carboxygruppe $-\text{COOH}$ zurückzuführen

⁵³ MIEDANER, H. (Hrsg.): *Brautechnische Analysenmethoden (MEBAK)*. Band II, 4. Aufl., 2002.

⁵⁴ SCHUSTER, K., WEINFURTNER, F., NARZIß, L.: *Die Bierbrauerei – Die Technologie der Würzebereitung*. Bd. 2, 7. Aufl. Stuttgart : Ferdinand Enke, 1992.

⁵⁵ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

ist.⁵⁶ Da alle Aminosäuren mindestens ein chirales Zentrum besitzen, ergeben sich optisch aktive Enantiomere sowie optisch inaktive Formen. „Die natürlich vorkommenden α -Aminosäuren haben L-Konfiguration, wenn man von den im Stoffwechsel verschiedener Mikroorganismen auftretenden D-Aminosäuren absehen will.“⁵⁸

Während der Würzekochung spielt die Maillardreaktion eine bedeutende Rolle. Hierbei reagieren Aminosäuren mit reduzierenden Zuckern, wobei L-Lysin (Lys) als besonders reaktiv gilt^{57, 57, 58}.

L-Glutamin (Gln) gehört zu den Aminosäuren mit ungeladenen, polaren Seitenketten. Es geht unter Ammoniakabspaltung in Pyrrolidoncarbonsäure (PCS) und Glutaminsäure (Glu) über.^{59, 60} In der Lebensmittelindustrie ist der Abbau von L-Glutamin ein, schon seit längerer Zeit, intensiv betrachteter Prozess. Besonders bei der Zuckerherstellung aus Zuckerrüben spielt das aus dem Abbau entstehende Ammoniak eine Rolle sowohl hinsichtlich der Umweltbelastung in Luft wie auch in Wasser.⁶¹

⁵⁶ JAKUBKE, H.-D., JESCHKEIT, H.: *Aminosäuren, Peptide, Proteine*. Weinheim : Chemie, 1982.

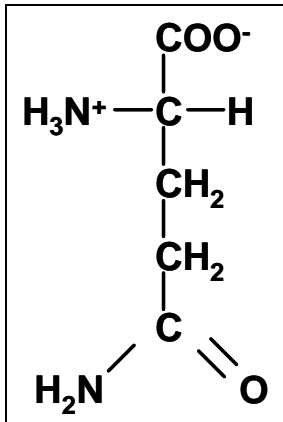
⁵⁷ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

⁵⁸ KARLSON, P., DOENECKE, D., KOOLMAN, J.: *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*. Stuttgart : Georg Thieme, 1994.

⁵⁹ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

⁶⁰ BUCZYS, R.: *Untersuchung zur Beeinflussung der Ammoniakbildung bei der technischen Zuckergewinnung*. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Diss., 1993.

Abbildung 3: Strukturformel von L-Glutamin



Im Zusammenhang mit der Würzebereitung war L-Glutamin bisher ein wenig beachteter Stoff. Lediglich bei Bierlagerungsversuchen anderer Autoren hatte sich gezeigt, dass die L-Glutaminkonzentration mit steigender Lagertemperatur (Temperaturbereich 20 °C/30 °C) abnimmt⁶¹. Bei der Gärung jedoch ist für die Hefephysiologie grundsätzlich die Wirkung der Aminosäuren von Bedeutung. Bezüglich ihrer Auswirkung auf den Hefestoffwechsel werden die Aminosäuren in vier Gruppen eingeteilt (Tab. 2):

Tabelle 2: Einteilung verschiedener Aminosäuren nach Verwertbarkeit und Aufnahmegeschwindigkeit der Hefe^{62, 63}

Gruppe A	Gruppe B	Gruppe C	Gruppe D
Glutaminsäure Asparaginsäure Asparagin Glutamin Serin Threonin Lysin Arginin	Valin Methionin Leucin Isoleucin Histidin	Glycin Phenylalanin Thyrosin Tryptophan Alanin Ammoniak	Prolin

⁶¹ HILL, P., LUSTIG, S., SAWATZKI, V.: The amino acid Glutamine as a parameter for the determination of the extent of staling in beer. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* (1998), 51, No. 3/4, S. 36–38.

⁶² BOULTON, C., QUAIN, D.: *Brewing Yeast and Fermentation*. Oxford : Blackwell Science Ltd., 2001.

⁶³ NARZIB, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.

Diese Einteilung besagt, dass die unter Gruppe A zusammengefassten Aminosäuren am schnellsten von der Hefe aufgenommen und verwertet werden, die in Gruppe D am langsamsten.

Ein Einfluss auf das Geschmacksprofil des Bieres aufgrund entsprechender Konzentrationen an L-Glutamin konnte bisher nicht nachgewiesen werden. In Wasser beispielsweise wird der Geschmack als neutral⁶⁴ angegeben und in Bier konnte bei den darin durchschnittlich vorkommenden Konzentrationen von 20–50 mg/l⁶⁵ keine geschmackliche Beeinflussung festgestellt werden.⁶⁶

Für den menschlichen Organismus spielt L-Glutamin eine bedeutende Rolle. So verwendet die menschliche Leber vor allem glucogene Aminosäuren zur Gluconeogenese. Dabei wird unter anderem Glutamin aus der Muskulatur freigesetzt und vor allem von den Zellen des Darms und der Niere aufgenommen.⁶⁷ Außerdem wird aus dem Aminosäurestoffwechsel NH_3 beziehungsweise NH_4^+ gebildet. Vor allem NH_3 muss abgebaut werden, da es als Zellgift wirkt. Dies geschieht durch die Bildung von Glutamin, das die Transportform des Ammoniaks darstellt.⁶⁸

2.5.3 Thiobarbitursäurezahl

„Die TBZ wurde in der Licher Privatbrauerei formuliert und im Jahre 1982 publiziert.“⁶⁹

Sie ist ein Summenparameter, durch die alle Substanzen erfasst werden, die mit essigsaurer Thiobarbitursäure eine Gelbfärbung ergeben, welche bei 448 nm gemessen wird. Durch die Thiobarbitursäurezahl werden vor allem Substanzen aus

⁶⁴ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

⁶⁵ KRÜGER, E., ANGER, H.-M.: *Kennzahlen zur Betriebskontrolle und Qualitätsbeschreibung in der Brauwirtschaft*. Berlin : Behr's, 1992.

⁶⁶ SCHÖNBERGER, C.: *Bedeutung nicht-flüchtiger Geschmacksstoffe in Bier*. München, Technische Universität München/Weihenstephan, Diss., 2003.

⁶⁷ RECHNER, G., DANIEL, H.: *Biochemie der Ernährung*. Heidelberg : Spektrum, 1999.

⁶⁸ KARLSON, P., DOENECKE, D., KOOLMAN, J.: *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*. Stuttgart : Georg Thieme, 1994.

⁶⁹ THALACKER, R., BÖSENDÖRFER, G.: Die Thiobarbitursäurezahl (TBZ). In: *Brauwelt* (2001), Nr. 44, S. 1441–1445.

der Maillardreaktion erfasst, möglicherweise aber auch andere organische Verbindungen.⁷⁰

Versuche von BÖßENDÖRFER et al.⁷¹ ergaben Korrelationen zwischen der TBZ im Malz und der Kolbachzahl, der VZ 45, dem FAN, dem löslichen Stickstoff und der Kochfarbe. Außerdem kann durch die TBZ-Bestimmung in Würze eine Aussage bezüglich einer zu erwartenden Geschmacksstabilität des Bieres getroffen werden. Die TBZ ist aufgrund ihrer Anwendbarkeit und der einfachen Analysendurchführung sowohl in die MEBAK-Richtlinien⁷² zur Sudwerkkontrolle als auch in die DIN 8777⁷³ mit Richtwerten für Maximalwerte in Würze aufgenommen worden.

SCHWILL-MIEDANER⁷⁴ beschreibt Heißhalteversuche im Labormaßstab und deren Auswertung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktionen, die eine Zunahme des TBZ-Wertes im Laufe des Würzekochprozesses bewirken. Die Zunahme der TBZ wurde als Reaktion 0. Ordnung beschrieben und die Aktivierungsenergie für diese Reaktion mit 107 kJ/mol angegeben.

2.5.4 Dimethylsulfid bei der Würzekochung

Die Schwefelverbindung Dimethylsulfid und insbesondere das so genannte freie Dimethylsulfid (DMS) wird üblicherweise zur Beurteilung der Ausdampfung unerwünschter flüchtiger Aromastoff beim Würzkochen verwendet.

Das freie DMS entsteht aus der Aminosäure S-Methyl-Methionin (DMS-P) und siedet ab einer Temperatur von etwa 37 °C⁷⁵. Die Bildung von freiem DMS aus DMS-P wird vor allem von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit, jedoch nicht von der Kochintensität und der Verdampfungsziffer, beeinflusst. Ab einer Temperatur von etwa 80 °C beginnt die Bildungsreaktion zu freiem DMS und die Bildungsgeschwindigkeit nimmt je 10 K höherer Reaktionstemperatur um etwa das 3-fache zu. Die Abbaureaktion des DMS-P verläuft als eine Reaktion 1. Ordnung

⁷⁰ THALACKER, R., BIRKENSTOCK, B.: Eine neue Kennzahl in der brautechnischen Analyse – die Thiobarbitursäurezahl (TBZ). In: *Brauwissenschaft* (1982), Jahrgang 35/Heft 6, S. 133–137.

⁷¹ BÖßENDÖRFER, G., BIRKENSTOCK, B., THALACKER, R.: Ein Beitrag zur Geschmacksstabilität des Bieres. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 27/28, S. 1042–1047.

⁷² MIEDANER, H. (Hrsg.): *Brautechnische Analysenmethoden (MEBAK)*. Band II, 4. Aufl., 2002.

⁷³ Norm DIN 8777: *Sudhausanlagen in Brauereien*. 1996.

⁷⁴ SCHWILL-MIEDANER, A.: Würzekochung heute – gibt es Alternativen? In: *Brauwelt* (2002), Nr. 17, S. 603–615.

⁷⁵ RÖMPP, H.: *Chemie Lexikon*. 9. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme, 1993.

und hängt vom pH-Wert der Würze ab. In der Literatur werden für den Geschmacksschwellenwert des freien DMS in Bier Werte angegeben, die von 30 µg/l bis 100 µg/l reichen. Die gesammelten Erfahrungen im Rahmen dieser Arbeit ergaben, dass der Geschmacksschwellenwert des freien DMS stark vom Biertyp abhängt und sich in einem Bereich von 100-130 µg/l bei Allmalzbieren bewegen kann. Sollte der Geschmacksschwellenwert überschritten werden, tritt ein Fehl aroma nach gekochtem Gemüse beziehungsweise gekochtem Sellerie auf.^{76, 77, 78}

Eine Aufgabe der Würzekochung ist es daher, die Konzentration des freien DMS auf ein Niveau zu reduzieren, das dieses Fehl aroma verhindert. Die Ausdampfung des freien DMS ist von der Verdampfungsleistung abhängig⁷⁹. Das heißt, die Verdampfungsleistung während der Würzekochung muss so eingestellt werden, dass nachgebildetes freies DMS möglichst vollständig ausgedampft wird. Dies ist auch deshalb wichtig, da im Laufe der Heißtrubabtrennung weiterhin freies DMS aus DMS-P nachgebildet wird und ohne eine Nachverdampfung nicht mehr ausgedampft werden kann.

2.5.5 Vitamine

Der Begriff „Vitamin“ (lat. *vita* für Leben und *amin* für stickstoffhaltig) wurde erstmals von dem polnischen Biochemiker Kazimierz Funk im Jahr 1912 genannt.⁷⁹ Unter Vitaminen werden essentielle, organische Nahrungsbestandteile verstanden, welche der Mensch nicht oder in nicht ausreichendem Maße selbst synthetisieren kann. In Abbildung 4 wird die übliche Einteilung der Vitamine in zwei Gruppen dargestellt.⁸⁰ In Bier sind hinsichtlich der möglichen vorkommenden Konzentrationen besonders die wasserlöslichen B-Vitamine von Bedeutung.

⁷⁶ ZÜRCHER, CH., GRUSS, R., KLEBER, K.: Technologische Maßnahmen zur Reduzierung des Dimethylsulfidgehaltes im Bier. In: *EBC-Proceedings* (1979), S. 175–187.

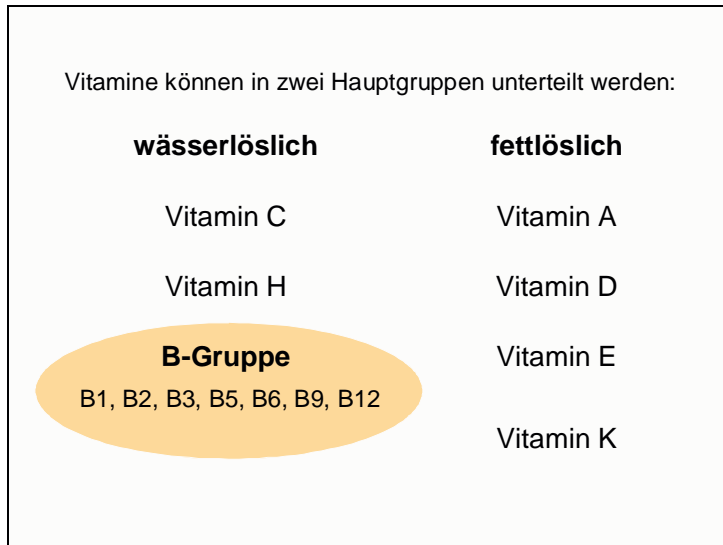
⁷⁷ ANNESS B. J., BAMFORTH C. W.: Dimethyl Sulfide – a Review. In: *J. Inst. Brew.* (1982), July-August, Vol. 88, S. 244–252.

⁷⁸ BUCKEE, G. K., MALCOLM, P.T., PEPPARD, T. L.: Evolution of Volatile Compounds during Wort-Boiling. In: *J. Inst. Brew.* (1988), May-June, Vol. 88, S. 175–181.

⁷⁹ BALL, G. F. M.: *Vitamins – Their Role in the Human Body*. Blackwell Publishing, 2004.

⁸⁰ BÄSSLER, K.-H.: *Vitamine*. 3. Aufl. Darmstadt : Steinkopf, 1989.

Abbildung 4: Einteilung der Vitamine



2.5.5.1 Vitamine im Brauprozess

In Gerste und Malz sind neben fettlöslichen Vitaminen auch wasserlösliche B – Vitamine enthalten. Vitamine sind in den lebenden Geweben des Keimlings und der Aleuronschicht lokalisiert und als prosthetische Gruppe am Aufbau von Enzymen beteiligt.

Neben einer Vielzahl von anderen organischen Wirkstoffen sind auch Vitamine für die Hefe während der Vermehrung und Gärung erforderlich. Dazu gehören vorrangig Thiamin (Vitamin B₁), Riboflavin (Vitamin B₂), Niacin (Vitamin B₃), Panthotensäure (Vitamin B₅), Pyridoxin (Vitamin B₆), Biotin (Vitamin H) und Inosit. Die Funktion der organischen Wuchsstoffe ist es, als stoffwechselfunktionelle Bauglieder wichtiger Zellfermente zu wirken. Neben dem für das Hefewachstum wichtigen Biotin, das als Coenzym bei allen ATP-abhängigen Carboxylierungen dient, unterstützen auch Thiamin und Riboflavin als Wuchsstoffe den Hefestoffwechsel. Thiamin hat als Co-Ferment der Carboxylase große Bedeutung für den Kohlenstoffwechsel, Riboflavin ist als Flavinmononucleotid in den

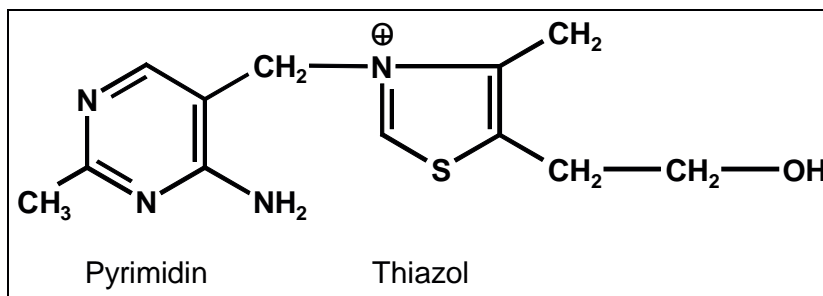
prothetischen Gruppen von Dehydrogenasen an Oxydoreaktionsprozessen beteiligt.^{81, 82}

2.5.5.1.1 Eigenschaften des Thiamin (Vitamin B₁)

Bier enthält nur geringe Mengen an Thiamin. Die Brauereihefe ist jedoch reich an Thiamin, da sie dieses Vitamin sehr schnell aus der Würze aufnimmt.⁸³

Thiamin ist ein farbloses, bitter schmeckendes, wasserlösliches und hitzeempfindliches Vitamin. Es besteht aus einem Pyrimidin-Ring, der über eine Methylengruppe mit einem Thiazol-Ring verbunden ist. Thiamin (Abb. 5) ist in Form des Thiaminpyrophosphats Coenzym des Pyruvatdehydrogenase-Komplexes, der Transketolase, Phosphoketolase und 2-Oxoglutaratdehydrogenase und überträgt aktive Aldehydgruppen.

Abbildung 5: Strukturformel von Thiamin



Thiamin wäre auf Grund seiner hitzelabilen Eigenschaft auch als analytischer Indikator für thermische Einflüsse während des Bierbereitungsprozesses denkbar. Diesbezüglich stellen die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zur Konzentrationsabnahme des Thiamins während der Würzekochung einen ersten Schritt dar.

⁸¹ NARZIB, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.

⁸² REIFF, F., KAUTZMANN, R., LÜERS, H., LINDEMANN, M.: *Die Hefen*. Bd. 1 Nürnberg : Hans Carl, 1960.

⁸³ PIENDL, A.: *Physiologische Bedeutung der Eigenschaften des Bieres*. Nürnberg : Hans Carl, 1998.

2.5.5.1.2 Eigenschaften des Riboflavin (Vitamin B₂)

Im Bier befinden sich größere Mengen an Riboflavin. Die Hefe nimmt während der Gärung nur wenig Riboflavin aus der Würze auf. Jedoch unterstützt Riboflavin eine Reihe von Prozessen, welche die Bieralterung beschleunigen, da die Photooxidation dieses Vitamins den Steckerabbau fördert. So tritt eine Vermehrung von flüchtigen Substanzen, unter ihnen eine größere Anzahl von längerkettigen, zum Teil ungesättigten Carbonylen auf, die als Hauptursache für den Alterungsgeschmack des Bieres gelten. Analog zum Steckerabbau verläuft die Oxidation höherer Alkohole durch Lichteinfluss in Gegenwart von Riboflavin schneller. Die Oxidation der Seitenketten von Isohumulonen wird ebenfalls durch Licht und Anwesenheit von Riboflavin verstärkt. Die Photoaktivierung des Riboflavins führt so zur Bildung von Carbonylverbindungen und Mercaptanen. Bei der Bildung zahlreicher Mercaptane entsteht auch das 3-Methyl-2-buten-1-thiol (Lichtgeschmack). Jedoch bewirkt Riboflavin eine Verlangsamung der Autoxidation von längerkettigen Fettsäuren zu kürzerkettigen Aldehyden.^{84, 85, 86}

Riboflavin ist eine gelb fluoreszierende, in Wasser wenig lösliche, bitter schmeckende, photosensitive, aber hitzestabile Substanz. Wie alle B-Vitamine enthält es ein heterocyclisches Ringsystem, das Isoalloxazin-System. Riboflavin (Abb. 6) liegt in Lebensmitteln jedoch nur selten in freier Form, sondern meist als Flavinmononucleotid (Riboflavin-5-Phosphat/FMN) oder Flavin-adenin-dinucleotid (FAD), das heißt als Flavoprotein an Proteine gebunden, vor. FMN und FAD sind auch die Derivate, die als Coenzyme von Oxidasen und Dehydrogenasen im Organismus wirken.⁸⁷

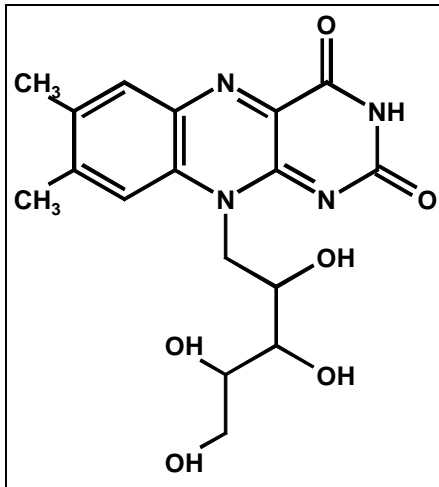
⁸⁴ LUSTIG, S.: *Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1994.

⁸⁵ DEVREUX, A., BLOCKMANS, C., VAN DE MEERSSCHE, J.: *Carbonyl compounds formation during aging of Beer (E. B. C.- Flavour Symposium Copenhagen 1981, Monograph-VII)*. Nürnberg : Brauwelt, 1997, S. 191–201.

⁸⁶ BLOCKMANS, C., VAN DE MEERSSCHE, J., MASSCHELEIN C. A., DEVREUX, A.: *Photodegradation and formation of carbonyl- and sulphur compounds in beer (Proceedings of the 18th Congress Copenhagen 1981)*. Oxford : IRL, 1981, S. 347–358.

⁸⁷ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

Abbildung 6: Strukturformel von Riboflavin



Riboflavin könnte wegen seiner photosensitiven Eigenschaften als Indikator für Lichtbelastung eingesetzt werden. Da ein hoher Riboflavinegehalt die Geschmacksstabilität des Bieres negativ beeinflusst, könnte Riboflavin ebenfalls als Indikator zur Kontrolle der Lagerbedingungen sowie zur Überprüfung des Einflusses der Gebindeart (zum Beispiel: Flaschenfarbe, Kunststoffart) herangezogen werden.

2.5.5.2 Physiologische Bedeutung des Thiamin und Riboflavin

Vitamine sind als Coenzyme an katalytischen Funktionen und als hormonähnliche Stoffe an steuernden Funktionen beteiligt. Ihre Aufgabe liegt z. B. in der Regulation der Verwertung von Kohlenhydraten, Proteinen und Mineralstoffen, der Stärkung des Immunsystems und sie sind beim Aufbau von Zellen, Blutkörperchen und Knochen unverzichtbar. Der Bedarf an Vitaminen eines Menschen ist von mehreren Faktoren, wie Körpergröße, Alter, Gewicht etc. abhängig. Bei ausgewogener Ernährung ist normalerweise eine ausreichende Versorgung mit Vitaminen gewährleistet.^{88, 89, 90}

⁸⁸ BALL, G. F. M.: *Vitamins – Their Role in the Human Body*. Blackwell Publishing, 2004.

⁸⁹ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

⁹⁰ PIENDL, A.: *Physiologische Bedeutung der Eigenschaften des Bieres*. Nürnberg : Hans Carl, 1998.

2.5.6 Würzearomastoffe

Im Rahmen dieser Arbeit werden bezüglich der Aromastoffausdampfung bei der Würzekochung ausschließlich die aus dem Lipidabbau stammenden flüchtigen Stoffe Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol betrachtet. Jedoch wird auch auf die für die Würzekochung bedeutenden Stoffe aus der Maillardreaktion, dem dazu gehörigen Streckerabbau und der Reaktionen zur Bildung von Stickstoffheterozyklen eingegangen.

2.5.6.1 Lipidabbauprodukte

Die Gerste besteht zu etwa 2,5 % der Trockenmasse aus Fett. Bei günstigen Bedingungen der Würzebereitung geht nur ein sehr geringer Teil des Fettes in Lösung. Hauptsächlich sind hier Acyllipide und freie Fettsäuren die Vorläufer der Aromastoffe. Folgende Fettsäuren dienen als Vorläufer für die entsprechenden Aromastoffe.^{91, 92}

Linolsäure:	Pentanal, Hexanal, 1-Octen-3-ol, 1-Hexanol, 1-Pentanol
Ölsäure:	Heptanal, Octanol
Linolensäure:	2-Pentanon, <i>tr,2-cis,6</i> -Nonadienal
Cumarsäure:	Benzaldehyd
Hydroxyfettsäure:	γ -Nonalacton

⁹¹ NARZIB, L.: *Die Technologie der Malzbereitung*. 6. Aufl. Stuttgart : Enke, 1976.

⁹² LUSTIG, S.: *Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1994.

Während des Mälzungsprozesses werden die Acyllipide durch Lipasen in Glyceride und freie Fettsäuren gespalten. Weiter werden freie Fettsäuren enzymatisch oder durch Autoxidation umgewandelt.⁹³

- Enzymatisch
freie Fettsäuren werden durch Lyxigenasen zu Hydroperoxyden und anschließend durch Peroxidasen zu Aldehyden und Ketonen umgewandelt.
- Autoxidation
freier Sauerstoff und ungesättigte Fettsäuren reagieren ebenfalls zu Hydroperoxyden, diese zerfallen dann zu Radikalen. Durch Radikalkettenreaktion entstehen wiederum Aldehyde und andere Produkte.

Das Würzekochen führt zu einer Verminderung der freien Fettsäuren um 70–80 %. So werden je nach Intensität der Kochung bis zu 90 % der Fettabbauprodukte ausgetrieben. Besonders Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol werden, in Abhängigkeit der Verdampfung, nahezu vollständig ausgedampft.⁹⁴

⁹³ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

⁹⁴ KRETSCHMER, H.: *Der Einfluss physiologischer Vorgänge beim Mälzen auf das Verhalten der Lipide und deren Einfluss auf Bieraromastoffe und Bieralterung*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1996.

Tabelle 3: Siedepunkte von Aromastoffen aus dem Lipidabbau⁹⁵

Aromastoff	Siedepunkt [°C]
Hexanal	131
Heptanal	153
1-Hexanol	158
Benzaldehyd	179
γ -Nonalacton	121–122
Pentanal	103
2-Pentanon	102
1-Pentanol	138
1-Octanol	188–198
1-Octen-3-ol	175

2.5.6.2 Produkte aus der Maillardreaktion

Bei der Maillardreaktion reagieren Zucker und Aminoverbindungen zu Maillardverbindungen. Diese Reaktion findet ab Temperaturen von etwa 80 °C statt und wird durch hohe pH-Werte begünstigt. Zu den Reaktionswegen wird auf BELITZ et al.⁹⁶ verwiesen.

Durch die hohen Temperaturen bei der Würzekochung entstehen vermehrt Maillardprodukte. Besonders erwähnt sei hier 2-Furfural, dessen Konzentration durch die thermische Belastung bis zur fünffachen Konzentration ansteigt und als Indikator für die thermische Belastung während der Würzekochung herangezogen werden kann.^{97, 98}

⁹⁵ RÖMPP, H. : *Chemie Lexikon*. 9. Aufl. Stuttgart : Georg Thieme, 1993.

⁹⁶ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

⁹⁷ FORSTER, C.: *Der Einfluss der Darrtechnologie auf Malz- und Bierqualität*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1996.

Tabelle 4: Siedepunkte verschiedener Maillardprodukte⁹⁹

Aromastoff	Siedepunkt [°C]
2-Furfural	162
2-ac-Furan	67

Die Streckerreaktion ist eine Teilreaktion der Maillardreaktion. Hierbei reagieren Maillardprodukte und Aminosäuren unter Bildung von CO₂ zu Aldehyden. Diese haben ein Kohlenstoffatom weniger als die dazugehörige Aminosäure. Die Aldehyde können zu Alkoholen reduziert werden.^{100, 101}

Die Aminosäuren reagieren zu folgenden Aldehyden:

Leucin:	3-Methylbutanal
Isoleucin:	2-Methylbutanal
Phenylalanin:	2-Phenylethanol
Methionin:	Methional
Phenylglycin:	Benzaldehyd

Beim Kochen der Würze stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Neubildung und Verdampfung ein. In der Summe werden ca. 65 % der Streckeraldehyde verdampft.¹⁰²

⁹⁸ SCHNEIDER, F. P.: *Weiterführende Untersuchungen zur Technologie der Würzekochung unter besonderer Berücksichtigung energiesparender Maßnahmen*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1989

⁹⁹ RÖMPP, H.: *Chemie Lexikon*. 9. Aufl. Stuttgart : Georg Thieme, 1993

¹⁰⁰ LUSTIG, S.: *Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1994.

¹⁰¹ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

¹⁰² FORSTER, C.: *Der Einfluss der Darrtechnologie auf Malz- und Bierqualität*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1996.

Tabelle 5: Siedepunkte verschiedener Streckerabbauprodukte¹⁰³

Aromastoff	Siedepunkt [°C]
3-Methylbutanal	92–93
3-Methylbutanol	131–132
2-Methylbutanol	127–129
Methional	160–165
Benzaldehyd	179
2-Phenylethanal	195
2-Phenylethanol	219

¹⁰³ RÖMPP, H. : *Chemie Lexikon*. 9. Aufl. Stuttgart : Georg Thieme, 1993.

2.6 Energietechnische Grundlagen zur Würzekochung

Der Energiebedarf im Sudhaus, besonders durch die Würzekochung, stellt mit etwa 40 % einen großen Anteil am Wärmebedarf einer Brauerei dar.¹⁰⁴ Daher ist es von Bedeutung zu wissen, wie hoch der Bedarf für ein bestimmtes Würzekochverfahren beziehungsweise für die Nutzung eines entsprechenden Würzekochsystems ist. In dieser Arbeit wurden neue Würzekochverfahren entwickelt und im Praxismaßstab getestet. Als Vergleich für die neuen Verfahren der 90 °C-Vakuumkochung und der 90 °C-Heißhaltung dient ein klassisches, atmosphärisches Würzekochverfahren ohne Entspannungsverdampfung. Die neuen Verfahren zeichnen sich unter energietechnischen Gesichtspunkten dadurch aus, dass im Vergleich zu einer herkömmlichen atmosphärischen Kochung ein geringerer Wärmebedarf notwendig ist.

Für die Berechnungen (siehe Anhang) des Wärmebedarfs und der Heißwasser-Rückgewinnung wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Formeln sowie die in Tabelle 7 aufgeführten Werte verwendet^{105, 106, 107}. Die Ergebnisse stellen die Grundlage für den energetischen Vergleich der unterschiedlichen Würzekochverfahren in Kapitel 4.6 dar.

¹⁰⁴ EVERS, H.: Würzekochung im Wandel der Zeit. In: *Brauwelt* (2002), Nr. 5, S. 148–155.

¹⁰⁵ RAINBOW, C., FLOAT, G. E. S.: *An Introduction to Brewing Science and Technology*. London : The Institute of Brewing, 1980.

¹⁰⁶ BRINK, K., ERNST, P., FASTERT, G., IGNATOWITZ, E.: *Technische Mathematik für Chemieberufe*. Haan-Gruiten: Europa Lehrmittel, 1996.

¹⁰⁷ WAGNER, W.: *Wärmeübertragung*. 4. Aufl. Würzburg : Vogel Fachbuch, 1993.

Tabelle 6: Formeln für die energietechnischen Modellrechnungen

$Q_{\text{Verdampfung}} = m \cdot r$	Wärmemenge zum Verdampfen	Gl. 2.6.1
$Q_{\text{Erwärmung}} = c \cdot m \cdot \Delta v$	Wärmemenge zum Erwärmen	Gl. 2.6.2
$\dot{Q}_D = k \cdot A \cdot (v_1 - v_2)$	Wärmestrom bei Wärmedurchgang an ebener Wand (Annahme: Temperaturen auf beiden Seiten über gesamte Wärmetauschfläche konstant)	Gl. 2.6.3
$k = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \sum_i^n \frac{s_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1}$	Wärmedurchgangszahl (ebene Wand)	Gl. 2.6.4

- c : spezifische Wärmekapazität
- v : Temperatur
- α : Wärmeübergangszahl
- λ : Wärmeleitfähigkeit
- m : Masse
- r : Verdampfungsenthalpie
- s : Wanddicke
- A : Wärmetauschfläche

Tabelle 7: Berechnungswerte für die energietechnischen Modellrechnungen

Berechnungsparameter	Wert
Dichte der Heißwürze bei 75 °C ¹⁰⁸	$\rho_{\text{Würze}} = 1023,80 \text{ kg/m}^3$
Spez. Wärmekapazität der Heißwürze bei 75 °C ¹⁰⁹	$c_{\text{Würze}} = 4,0933 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$
Gesamtverluste für die Wärmeübertragung*	5 %
Spez. Verdampfungsenthalpie bei 100 °C Kochtemperatur ¹⁰⁹	$h' = 2257 \text{ kJ/kg}$
Spez. Verdampfungsenthalpie bei 88 °C Kochtemperatur ¹¹⁰	$h' = 2288 \text{ kJ/kg}$
Dichte von Wasser bei etwa 90 °C ¹¹⁰	$\rho_{\text{Wasser}} = 960,00 \text{ kg/m}^3$
Wirkungsgrad Plattenwärmeübertrager*	$\eta_{\text{PW}} = 0,99$
Wirkungsgrad Pfannendunstkondensator*	$\eta_{\text{Pfaduko}} = 0,95$
Spez. Enthalpie von Wasser bei 90 °C ¹¹⁰	$h' = 376,94 \text{ kJ/kg}$
Spez. Enthalpie von Wasser bei 95 °C ¹¹⁰	$h' = 397,99 \text{ kJ/kg}$
Wärmetauschfläche*	$A = 10 \text{ m}^2$
Wärmeübergangszahlen: α_1 (ebene Wand), α_2 (leicht bewegt Luft) ¹⁰⁸	$\alpha_1 = 18.000 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ $\alpha_2 = 3,6 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$
Wandstärken*: s_1 (1.4301), s_2 (Mineralwolle)	$s_1 = 0,005 \text{ m}$ $s_2 = 0,050 \text{ m}$
Wärmeleitzahlen: λ_1 (1.4301), λ_2 (Mineralwolle) ¹⁰⁸	$\lambda_1 = 15,0 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ $\lambda_2 = 0,046 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$
Umrechnungsfaktor von kJ in kWh	$f = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ kWh/kJ}$

*Näherung

¹⁰⁸ WASMUND, R.: Überarbeitete und erweiterte Reihen der mechanischen und thermischen Stoffwerte von Würze und Bier im Temperaturbereich zwischen 0 und 75 °C. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* (1976), Juli, S. 294–296.

¹⁰⁹ VDI Wärmeatlas. 9. Aufl. Berlin : Springer, 2002.

2.6.1 Atmosphärische Würzekochung

Um ein Pfanne-voll-Würzevolumen (hier 105 hl/Sud) von 75 °C auf 99 °C Kochtemperatur während dem Aufheizen zu erwärmen, sind etwa 310 kWh/Sud Wärme nötig.

Für eine Gesamtverdampfung von 4 %, bezogen auf das Pfanne-voll-Volumen, müssen 4,2 hl je Sud verdampft werden, wozu 265 kWh/Sud nötig sind.

Die während der Kochung entstehenden Brüden werden in einem Pfannendunstkondensator niedergeschlagen, wodurch 240 kWh/Sud Wärme wieder zurückgewonnen werden können. Damit lassen sich 3,18 m³/Sud Wasser von 13 °C auf 80 °C aufheizen.

Nach der Heißtrubabtrennung wird das Ausschlagwürzevolumen von 100,8 hl in einem Plattenwärmeübertrager auf eine Anstelltemperatur von 8 °C abgekühlt. Unter der Annahme, dass die Würze im Whirlpool um etwa 2 K abkühlt, lassen sich 1.006 kWh/Sud zurückgewinnen und damit 11,92 m³/Sud Wasser von 5 °C auf 80 °C aufheizen.

2.6.2 Vakuumkochung bei 90 °C

Für die Vakuumkochung wird das Pfanne-voll-Würzevolumen von 75 °C lediglich auf 90 °C Kochtemperatur erwärmt, wofür 194 kWh/Sud nötig sind.

Während der Kochung werden ebenfalls 4 % Wasser, bezogen auf das Pfanne-voll-Volumen, verdampft. Es ergibt sich ein geringfügig höherer Wärmebedarf von 268 kWh/Sud aufgrund der um etwa 26 kJ/kg höheren spezifischen Verdampfungsenthalpie bei einer Verdampfungstemperatur von 90 °C.

Das gesamte Würzevolumen wird im Verlauf der Kochung mehrmals im Kreislauf durch den Entspannungsverdampfer geleitet. Unter den genannten Bedingungen und bei einer gegebenen Temperaturdifferenz zwischen Würzeinlauftemperatur und Würzeauslauftemperatur von 5 K werden je einmaligem Umlauf des Pfanneninhalts etwa 0,9 % Wasser verdampft. Das heißt, es muss das gesamte Würzevolumen 4,5-mal durch den Entspannungsverdampfer zirkuliert werden, um eine Gesamtverdampfung von 4 % zu erreichen.

Aus den entstehenden Brüden der Würzekochung werden durch einen Pfannendunstkondensator 243 kWh/Sud zurückgewonnen. Damit lassen sich rund 3,22 m³/Sud Wasser von 13 °C auf 80 °C aufheizen.

Das durch die Würzekühlung aufgeheizte Wasservolumen mit 80 °C reduziert sich auf 10,71 m³/Sud, da bei der Vakuumkochung nur etwa 88 °C heiße Würze im Vergleich zu 97 °C heißer Würze, wie bei der atmosphärischen Kochung, gekühlt wird.

2.6.3 Heißhalteverfahren bei 90 °C

Das 90 °C-Heißhalteverfahren wurde mit einem anderen Würzekochsystem als die atmosphärische Kochung und die Vakuumkochung durchgeführt. Es wird bei der 90 °C-Heißhaltung ein Pfanne-voll-Würzevolumen von 68,5 hl wiederum von 75 °C auf 90 °C aufgeheizt, wofür 127 kWh/Sud benötigt werden. Jedoch findet bei diesem Verfahren nach dem Aufheizen keine Kochung statt, sondern eine Heißhaltung für 60 min. Während dieser Heißhaltephase ergeben sich Abstrahlverluste durch den Wärmedurchgang mit einem Wärmestrom von etwa 0,67 kW/Sud. Dabei wird ein Temperaturunterschied von 73 K zwischen Würzetemperatur und Umgebung der Würzepfanne angenommen. Da der Wärmeverlust bei einer 60-minütigen Heißhaltung kleiner 1 kWh/Sud ist, geht er nicht in die Berechnung des Wärmebedarfs (Kap. 4.6) ein.

Da die Würze zwischen der Heißhaltephase und der Entspannungsverdampfung um etwa 2 K abkühlt, wird von 88 °C Würzeeinlauftemperatur in den Entspannungsverdampfer ausgegangen. Damit errechnet sich eine Würzeauslauf-temperatur bei 4 % Gesamtverdampfung von etwa 65 °C.

Die entstehenden Brüden aus der Verdampfung kondensieren in einem Pfannendunstkondensator, wodurch eine Wärmemenge von 158 kWh/Sud zurückgewonnen werden kann. Damit lassen sich 2,99 m³/Sud Wasser auf 60 °C aufheizen.

Aufgrund der oben beschriebenen Abkühlung der Würze auf etwa 65 °C nach der Entspannungsverdampfung, wird das Wasser durch die Würzekühlung auf nur 60 °C aufgeheizt. Es ergeben sich 7,07 m³/Sud Wasser mit 60 °C.

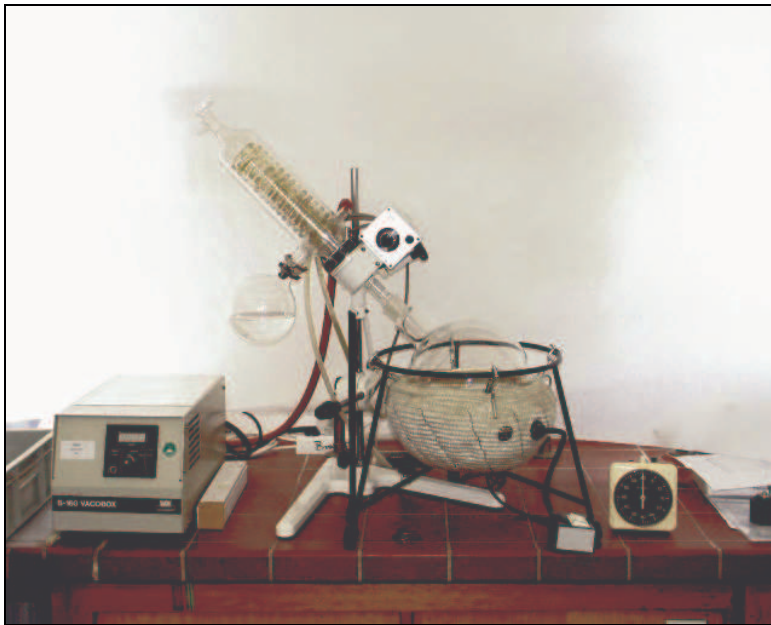
3 Material und Methoden

3.1 Laborversuche

3.1.1 Versuchsaufbau

Die Versuche im Labormaßstab wurden mit dem in Abbildung 7 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen Rückflusskühler, der mit einem 6000 ml Glaskolben gasdicht verbunden ist.

Abbildung 7: Laborversuchsaufbau



Zum Beheizen der Würze im Glaskolben wurde ein Heizpilz mit drei Heizzonen verwendet, durch den gezielt die erforderliche Wärme bereitgestellt werden konnte, um die erforderlichen Gesamtverdampfungen zu erreichen. Die Berechnung der Gesamtverdampfungen erfolgte mit den Werten aus der Wägung des Glaskolbens vor und nach der Kochung. Anstatt des Heizpilzes wurde auch für die Versuche ein beheizbares, temperaturgesteuertes Wasser-/Glycerinbad verwendet, wodurch mit der Praxis vergleichbare Heizmitteltemperaturen simuliert werden konnten (Bestandteil des Rotationsverdampfers Laborota 4000 efficient Standard Modell mit Handlift, Heidolph/Schwabach). Der Absolutdruck im Versuchssystem wurde durch

eine Vakuumpumpe, die Bestandteil der Vacobox B-160 von Büchi/Schweiz ist, erzeugt. In diese Box ist die Steuereinheit zum Einstellen des Absolutdruckes integriert. Mit diesem Versuchsaufbau konnten Kochversuche mit 3-5 Litern Würze bei unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen und Gesamtverdampfungen durchgeführt werden.

Die Versuchswürzen wurden in 10 l fassenden zylindrokonischen Gärgefäßen vergoren. Dabei dauerte die Hauptgärung etwa 8 Tage bei 8 °C, anschließend 7 Tage bei 16 °C und weitere 21 Tage Reifung bei 0 °C. Die Filtration erfolgte über einen Schichtenfilter, das fertige Bier wurde mit einer Handabfülleinrichtung in 0,5 l-Flaschen abgefüllt.

3.2 Würzekochsysteme für die Praxisversuche

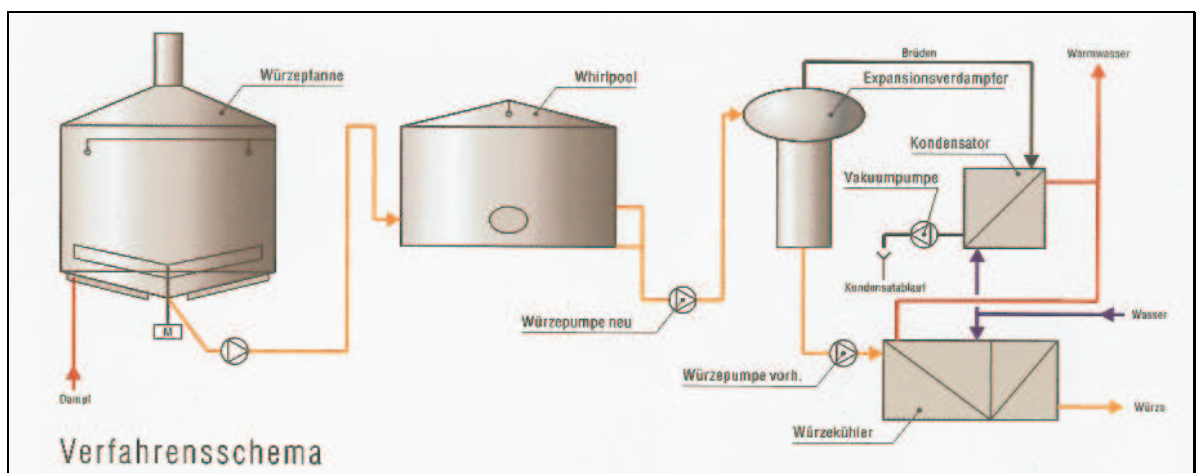
3.2.1 SchoKo

In ein Zwei-Geräte-Sudwerk mit etwa 70 hl Ausschlagwürzevolumen wurde ein Entspannungsverdampfer mit einem dazu entsprechend ausgelegten Pfannendunstkondensator, einer zusätzlichen Würzepumpe und einer Vakuumpumpe (Abb. 8) integriert. Das Sudwerk besteht aus einer Würzepfanne mit Innenkocher und Rührwerk. Die Würzepfanne wird gleichzeitig auch als Maischbottich genutzt. Da sie isoliert ist, ergeben sich während der Heißhaltung nur sehr geringe Abstrahlverluste. Der Innenkocher dient bei diesem System der Aufheizung der Würze und gewährleistet die notwendige Energiezufuhr während der Heißhaltung. Während der Heißhaltephase muss das Rührwerk in der Pfanne laufen, um einerseits eine gute Durchmischung und damit möglichst homogene Verhältnisse zu gewährleisten. Andererseits hat sich mehrfach herausgestellt, dass eine Rührbewegung wichtig für die Trubbildung ist¹¹⁰. Nach dem Whirlpool wird die Würze durch den Entspannungsverdampfer geleitet, um die notwendige Verdampfung des Wassers und die Ausdampfung unerwünschter Aromastoffe zu erreichen. Die Würze tritt tangential in das mittels Vakuumpumpe vorevakuierete,

¹¹⁰ REED, R. J. R., JORDAN, G: *Factors affecting trub formation during wort boiling (Proceedings of the 23rd Congress Lisbon 1991)*. Oxford : IRL, 1991, S. 673–680.

speziell ausgelegte Vakuumgefäß ein und läuft entlang der Wandung als dünner Würzefilm ab. Die dabei entstehenden Brüden werden über ein Dunstrohr einem Plattenapparat zugeführt, in dem die Brüden vollständig kondensieren und mittels Vakuumpumpe in den Kanal gefördert werden. Der Unterdruck im Entspannungsverdampfer wird durch den Pfannendunstkondensator aufrechterhalten. Die Vakuumpumpe dient dabei der Erzeugung des benötigten Unterdruckes zu Beginn der Verdampfung und läuft während der gesamten Verdampfungsphase zur Unterstützung mit.

Abbildung 8: Verfahrensschema des Würzekochsystems SchoKo



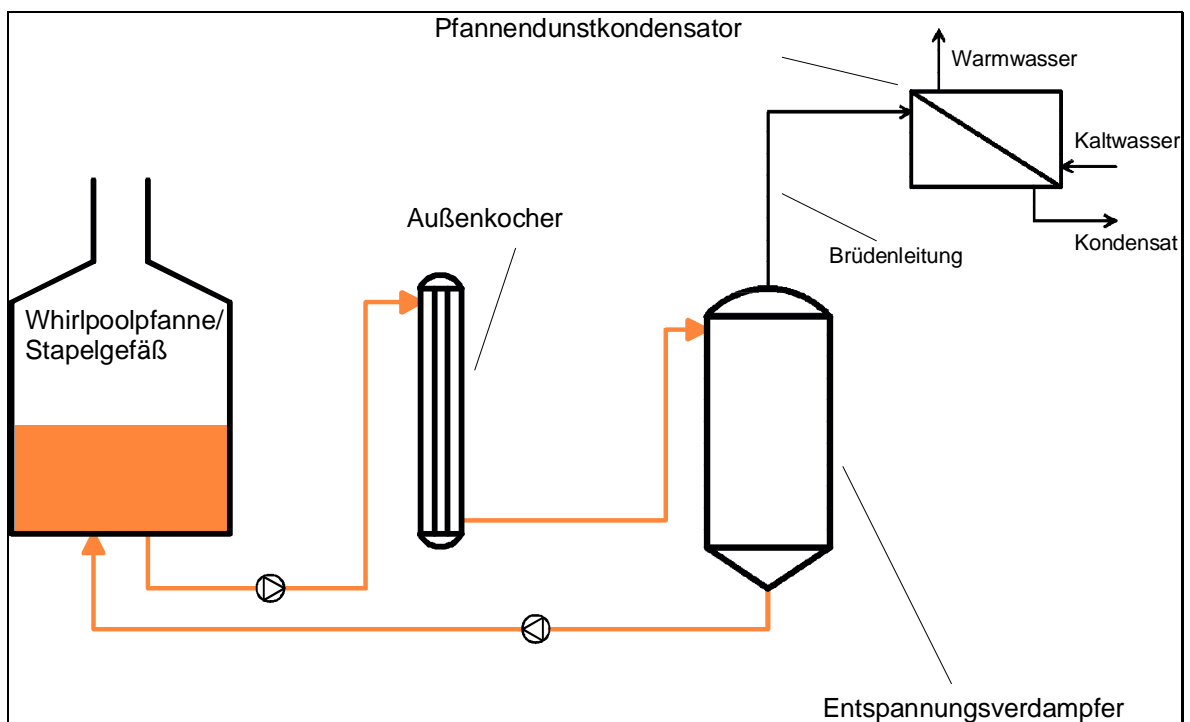
Um eine möglichst gute Umwälzung der Würze zu erreichen und die Bruchbildung zu fördern, läuft während der gesamten Heißhaltung das Rührwerk. Nach Ende der Heißhaltung findet in der Würzeflanne eine kurze Rast statt, anschließend wird die Würze in den Whirlpool ausgeschlagen. Nach dem Ausschlagen findet eine etwa 10 Minuten dauernde Whirlpoolrast statt. Nach der Heißstrubabtrennung wird die Würze mittels einer frequenzgesteuerten Würzepumpe in den bereits vorevakuierten Verdampfer gepumpt.

Im Vakuumgefäß wird die gewünschte Gesamtverdampfung durch den eingestellten Absolutdruck erreicht. Nach einem Durchlauf der Würze durch das Vakuumgefäß wird die heiße Würze, mit der dem Absolutdruck entsprechenden Siedetemperatur, durch einen Wärmeübertrager auf Anstelltemperatur abgekühlt.

3.2.2 Varioboil

Des Kochsystem Varioboil setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten zusammen: einer Whirlpoolpfanne mit etwa 100 hl Ausschlagwürzevolumen, einem Außenkocher, einem Entspannungsverdampfer mit Vakuumpumpe und einem Pfannendunstkondensator. Diese ersten drei Komponenten, sind in Reihe angeordnet (Abb. 9). Die Würze wird, nachdem Kochtemperatur erreicht wurde, im Kreislauf zuerst durch den Außenkocher und anschließend durch den Entspannungsverdampfer geleitet.

Abbildung 9: Verfahrensschema des Würzekochsystems Varioboil



Entsprechend dem Absolutdruck im Entspannungsgefäß und der damit zusammenhängenden Siedetemperatur der Würze findet die Wasserverdampfung und Aromastoffausdampfung statt. Beim Entspannungsverdampfer handelt es sich um ein zylindrokones Behältnis, in das die Würze nach dem Außenkocher tangential eingeleitet wird und in einem dünnen Film der Zarge entlang in den Konus fließt. Vom Konus aus wird die Würze unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in die Pfanne gepumpt, um hier eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Vor der

Heißtrubabtrennung im Whirlpool wird die Würze auf eine Temperatur kleiner der atmosphärischen Kochtemperatur heruntergekühlt. Dazu wird die Würze durch den nicht mehr beheizten Außenkocher und bis zur gewünschten Temperatur im Kreislauf durch den Entspannungsverdampfer geleitet. Dabei herrscht im Entspannungsverdampfer der Absolutdruck, welcher der Siedetemperatur der Würze entspricht (etwa $p_{\text{abs}} = 550\text{--}600 \text{ mbar}/85 \text{ °C}$), die als Endtemperatur zur Heißtrubabtrennung vorgesehen ist. Wenn diese Temperatur erreicht ist, wird etwa 10 min weiter im Kreislauf gepumpt, um die Drehströmung zur Heißtrubabtrennung im Whirlpool zu bekommen. Nach einer weiteren etwa 15 Minuten dauernden Whirlpoolrast wird die Würze abgezogen und auf Anstelltemperatur gekühlt.

3.3 Analysenvorschriften

3.3.1 Würzeanalysen

Die chemisch-technischen Würzeanalysen wurden, wenn nicht anders vermerkt, nach den Vorschriften der brautechnischen Analysenmethoden der MEBAK¹¹¹ durchgeführt:

- Thiobarbitursäurezahl (TBZ): MEBAK Bd. II, Kap. 2.4
- Koagulierbarer Stickstoff: MEBAK Bd. II, Kap. 2.8.2
- DMS: Lehrstuhlmethode GC Nr. 003/96
- Würzearomastoffe: Lehrstuhlmethode GC Nr. 005/96
- Aminosäuren: Lehrstuhlmethode HPLC Nr. 002/03
(Vorschrift im Anhang)
- Vitamine (neue Methode): Methode beschrieben in Kap. 3.3.3

¹¹¹ MIEDANER, H. (Hrsg.): *Brautechnische Analysenmethoden (MEBAK)*. Band II, 4. Aufl., 2002.

3.3.2 Bieranalysen und Verkostungsmethoden

- Kolloidale Stabilität:
Eine entsprechende Anzahl Flaschen wird im Wechsel 24 h bei 0 °C und 24 h bei 40 °C so lange temperiert, bis die Trübung, gemessen bei 0 °C, um 2 EBC-Formazineinheiten über dem Wert der Eingangstrübung liegt.
- Schaum nach NIBEM: MEBAK Bd. II, Kap. 2.19.2
- Alterungsindikatoren: Lehrstuhlmethodologie GC Nr. 007/96
- Forcierte Alterung der Biere:
Die Biere werden bei Zimmertemperatur 24 h geschüttelt und anschließend für 96 h bei 40 °C temperiert.
- Verkostung nach DLG und Alterungsverkostung:
Nach DLG wird der Geruch, die Reinheit des Geschmacks (= Trunk), die Vollmundigkeit, die Rezenz und die Qualität der Bittere (Abb. 11) mit Noten von 1 bis 5 bewertet, wobei 5 die beste Bewertung darstellt. Eine gewichtete Gesamtnote wird wie folgt errechnet:

$$\frac{2 \cdot G + 2 \cdot T + V + R + 2 \cdot B}{8} = \text{gewichtete Note}$$

- G: Geruch
T: Trunk
V: Vollmundigkeit
R: Rezenz
B: Bittere

Abweichend von der DLG-Benotung wurden für die Bewertung der einzelnen Eindrücke Noten in 0,5er-Schritten, anstatt in ganzzahligen Schritten vergeben.

Für die Bewertung der Alterung werden Noten in 0,5er-Schritten, von 1 bis 4 vergeben, wobei 1 die beste Bewertung (= frisch) darstellt. Bei dieser

Bewertung werden nur für die Eindrücke Geruch, Trunk und Bittere Noten vergeben und zu einer gewichteten Note wie folgt zusammengefasst:

$$\frac{2 \cdot G + 2 \cdot T + 1 \cdot B}{5} = \text{gewichtete Note}$$

G: Geruch

T: Trunk

B: Bittere

Die Alterungsakzeptanz wird in % bewertet, das heißt, wenn dem Verkoster das Bier frisch erscheint, werden 100 % vergeben, wenn es gealtert erscheint, werden nach dem persönlich empfundenen Alterungseindruck des Verkosters Bewertungen < 100 % vergeben.

Abbildung 10: DLG-Verkostungsschema und Alterungsverkostung

VERKOSTUNGSSCHEMA

Datum:
 Versuchsreihe:
 Verkoster:

Verkostung nach DLG:

Bewertung in Halbnotenschritten von 1 bis 5
 Bitte Aromaeindruck angeben !

Nr.	Probe	Geruch	Trunk	Vollm.	Rezenz	Bittere
A	A frisch					
B	B frisch					
C	C frisch					
D	D frisch					
E	A forciert					
F	B forciert					
G	C forciert					
H	D forciert					

Alterungsverkostung:

Bewertung in Halbnotenschritten:
 1 = frisch
 2 = leicht gealtert
 3 = stark gealtert
 4 = extrem gealtert

Die Akzeptanz
 bezieht sich nur auf
 die Alterung des
 Bieres !

Nr.	Probe	Geruch	Trunk	Bittere	Akzeptanz [%]						
					100	80	60	40	20	0	
A	A frisch										
B	B frisch										
C	C frisch										
D	D frisch										
E	A forciert										
F	B forciert										
G	C forciert										
H	D forciert										

- Beschreibende Verkostung: modifizierte EBC-Methode¹¹²

¹¹² Analytica-EBC/European Brewery Convention. Kap.13.10. Lauf a. d. Pegnitz : Hans Carl, 1998.

3.3.3 Übertragung einer klinischen Applikation zur Analyse der Vitamine B₁ und B₂ mittels HPLC¹¹³

Neben den modernen chromatographischen Methoden kommen auch heute noch die klassischen mikrobiologischen Tests zur Anwendung. Nur wenige Labore sind in der Lage, eine zuverlässige Vitaminanalytik durchzuführen. Eine besondere Schwierigkeit stellt dabei die Vitaminanalytik mittels HPLC in Würze und Bier dar, da hier nur sehr geringe Konzentrationen vorliegen.

Zur Analyse von vitaminhaltigen alkoholfreien Getränken werden HPLC-Methoden erfolgreich eingesetzt. Diese lassen sich jedoch meist nicht auf die in Würze- und Bier-Matrix vorliegenden Konzentrationen übertragen. Anwendungen für sehr geringe Konzentrationsbereiche sind vor allem im klinischen Bereich zu finden, da hier schnelle und exakte Analysen notwendig sind.

Um eine analytische Methode sinnvoll im Produktionsprozess einsetzen zu können, muss diese jedoch gewisse Anforderungen erfüllen: Sie sollte schnell, einfach, reproduzierbar und kostengünstig sein sowie eine hohe Analysengenauigkeit aufweisen.

Um auch in Würze und Bier B-Vitamine mittels einer genauen und schnellen HPLC-Methode analysieren zu können, wurde eine Methode zur Vitamin-Bestimmung im menschlichen Blut aus dem klinischen Anwendungsbereich der Firma Chromsystems/Deutschland herangezogen.

Zur Durchführung der Analysen wurde ein schon bestehendes Analysen-Kit verwendet, welches folgende Reagenzien und Verbrauchsmaterialien enthält:

Extraction Buffer, Precipitation Reagent, Derivatisation Reagent, Stabilisation Reagent sowie Reaktionsgefäße mit Lichtschutz, den Eluent und die dazugehörige HPLC-Säule.

Die Methodenbeschreibung zur Analyse von Vitamin B₁ und B₂ wird im Folgenden kurz erläutert.

¹¹³ SCHÜTZ, M., MEZGER, R., BACK, W.: Vitaminbestimmung in Würze und Bier. In: *Der Weihenstephaner* (2005), 73. Jahrgang, März, Nr. 1, S. 11–16.

Probenvorbereitung Vitamin B₁:

1. 200 µl zentrifugierte Maische bzw. Würze + 100 µl *Extraction Buffer* in einem lichtgeschützten Reaktionsgefäß zusammengeben.
2. 2 s mischen mit Vortex
3. 300 µl *Precipitation Reagent* zugeben.
4. 30 s mischen mit Vortex
5. 5 min bei 9000 g zentrifugieren.
6. 200 µl *Derivatisation Reagent* in einem separaten, lichtgeschützten Reaktionsgefäß vorlegen.
7. 100 µl des Überstands zugeben und gut durchmischen.
8. 100 µl Neutralisations Reagent zugeben.
9. 100 µl Stabilisations Reagent zugeben und mischen.
10. Nach frühestens 20 min 50 µl in das HPLC-System injizieren.

Geräteeinstellungen:

Injektionsvolumen:	50 µl
Laufzeit:	8 Minuten
Fließgeschwindigkeit:	1,0 ml/min
Säulentemperatur:	25 °C
Fluoreszenzdetektor:	EX 367 nm, EM 435 nm

Probenvorbereitung Vitamin B₂:

1. 200 µl zentrifugierte Maische bzw. Würze bzw. Bier + 200 µl *Extraction Buffer* + 400 µl *Precipitation Reagent* in einem lichtgeschützten Reaktionsgefäß zusammengeben.
2. 30 s mischen mit Vortex.
3. 10 min bei 2–8 °C inkubieren.
4. 400 µl *Stabilisation Buffer*.
5. 30 s mischen mit Vortex.

6. 10 min bei 9000 g zentrifugieren.
7. Überstand sofort in ein lichtgeschütztes Vial überführen.
8. 50 µl in das HPLC-System injizieren.

Geräteeinstellungen:

Injektionsvolumen:	50 µl
Laufzeit:	12 Minuten
Fließgeschwindigkeit:	1,5 ml/min
Säulentemperatur:	25 °C
Fluoreszenzdetektor:	EX 465 nm, EM 525 nm

Zur Kalibrierung der Vitamine wurde eine 5-Punkt-Kalibrierung mit einer Pilsner Würze (12 GG-%) beziehungsweise mit Bier durchgeführt. Abbildungen 11 und 12 zeigen die Kalibriergerade von Vitamin B₁ und B₂ in Würze. Die Vitamin B₁- bzw. B₂-Reinsubstanzen wurden von der Firma Sigma-Aldrich/Deutschland bezogen. Der Variationskoeffizient der Analysen beträgt 3,1 % bei Vitamin B₁ und 1,8 % bei Vitamin B₂ (n = 7).

Abbildung 11: Kalibriergerade für die Bestimmung der Thiamin-Konzentration

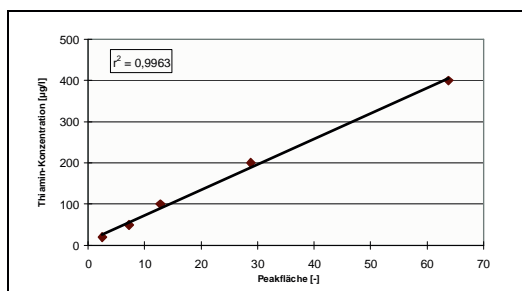
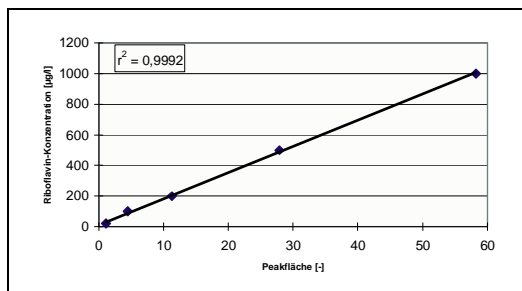


Abbildung 12: Kalibriergerade für die Bestimmung der Riboflavin-Konzentration



3.4 Statistische Methoden

3.4.1 Vertrauensbereich des Mittelwertes

Für die Berechnung der Vertrauensbereiche wurden die entsprechenden Faktoren der t -Verteilung für eine statistische Sicherheit von $P = 95\%$ bei zweiseitiger Fragestellung verwendet. Eine zweiseitige Fragestellung bedeutet: sind die Mittelwerte der einen Datenreihe kleiner oder größer als die der zweiten Datenreihe?

Die in die Diagramme eingetragenen Vertrauensbereiche errechnen sich nach den nachfolgenden Gleichungen.^{114, 115,}

Für den arithmetischen Mittelwert \bar{x}_i gilt:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Gl. 3.4.1})$$

¹¹⁴ GOTTWALD, W.: *Statistik für Anwender*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

¹¹⁵ ZÖFEL, P.: *Statistik in der Praxis*. 3. Aufl., 1992.

Standardabweichung s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \quad (\text{Gl. 3.4.2})$$

Die Standardabweichung s_M des Mittelwertes wird berechnet mit:

$$s_M = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Gl. 3.4.3})$$

die Streuung des Mittelwertes, also der Vertrauensbereich:

$$\bar{x}_i \pm \frac{s \cdot c}{\sqrt{n}} \quad (\text{Gl. 3.4.4})$$

\bar{x}_i = Mittelwert der Verteilung

n = Anzahl der unabhängigen Einzelergebnisse

x_i = Wert eines unabhängigen Einzelergebnisses

s = Standardabweichung

c = Faktor aus Tabelle der t-Student-Verteilung für den jeweiligen
Freiheitsgrad f

f = die Anzahl n der Daten, verringert um 1

3.4.2 Variationskoeffizient

Auf die Standardabweichung s und den Mittelwert \bar{x}_i wurde bereits in Kapitel 3.4.1. eingegangen. Zur Berechnung des in der Analytik häufig verwendeten Variationskoeffizient Vk müssen diese beiden Größen bekannt sein. Die Größe Variationskoeffizient stellt die relative Standardabweichung zum Mittelwert dar und wird häufig in Prozent ausgedrückt. Sie dient als Maß für die Präzision einer Analyse.

Bei der Darstellung von Ergebnissen ohne Vertrauensbereich werden die Aussagen der Daten mit den Variationskoeffizienten der jeweiligen Analysenmethode bewertet.

$$Vk = \frac{s}{\bar{x}_i} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 3.4.5})$$

4 Ergebnisse

4.1 Allgemeines

Die Darstellung der Ergebnisse ist in fünf Abschnitte unterteilt. Der erste Abschnitt behandelt die Würzeanalysergebnisse, der zweite Abschnitt die Bieranalysergebnisse, die im Labormaßstab durchgeführt wurden. Diese Laborversuche wurden mit ungehopfter und gehopfter Würze bei 80 °C, 90 °C und 100 °C als Vorversuche für die Praxissude durchgeführt.

Der dritte Abschnitt umfasst Würzeanalysergebnisse der Praxisversuche und der vierte Abschnitt Bieranalysergebnisse der Praxisversuche. In diesen Abschnitten werden Ergebnisse zu den Laborversuchen und zu den neu entwickelten Kochverfahren vorgestellt. Im Rahmen der Arbeit sind die Praxisversuche im industriellen Maßstab mit Würzekochsystemen durchgeführt worden, die eine Entspannungsverdampfung nutzen und eine schonende Würzekochung hinsichtlich der thermischen Belastung der Würze ermöglichen.

Für die im Praxismaßstab durchgeführten Versuche wurden zwei unterschiedliche Würzekochsysteme betrachtet, das Würzekochsystem SchoKo (Kap. 3.2.1) und das System Varioboil (Kap. 3.2.2). Beide nutzen Entspannungsverdampfer, um teilweise oder komplett eine gewünschte Gesamtverdampfung zu erreichen.

Der fünfte Abschnitt enthält einen energietechnischen Vergleich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Würzekochverfahren. Bei diesen energietechnischen Betrachtungen werden der Wärmebedarf und die Wärmerückgewinnung näher betrachtet. Dabei wurde jeweils von demselben System in derselben Brauerei ausgegangen.

Die Tabellen 8 und 9 geben einen Überblick über die grundlegenden Parametrierungen der durchgeführten Versuche im industriellen Maßstab.

Tabelle 8: Würzekochparametrierung beim System SchoKo

Versuchsanlage: Schoko	60 min 98 °C Heißhaltung	60 min 90 °C Heißhaltung	30 min 98 °C Heißhaltung
Heißhalte-/Kochzeit [min]	60	60	30
Durchschnittliche Heißhalte- Kochtemperatur [°C]	98	90	98
Verdampfungszeitpunkt	n. H. ^{a)}	n. H. ^{a)}	n. H. ^{a)}
Entspannungsverdampfung	ja	ja	ja
Würzevorkühlung (WVK)	nein	nein	nein
Durchschnittliche Gesamtverdampfung [%]	3	3	5

Tabelle 9: Würzekochparametrierung beim System Varioboil

Versuchsanlage: Varioboil	60 min atm.	40 min atm./WVK	60 min 90 °C	60 min 90 °C/WVK
Heißhalte-/Kochzeit [min]	60	40	60	60
Durchschnittliche Heißhalte- Kochtemperatur [°C]	atm.	atm.	90	90
Verdampfungszeitpunkt	v. H. ^{b)}	v. H. ^{b)}	v. H. ^{b)}	v. H. ^{b)}
Entspannungsverdampfung	nein	ja ^{c)}	ja	ja
Würzevorkühlung (WVK)	nein	ja	nein	ja
Durchschnittliche Gesamtverdampfung [%]	3,7	5,4	4,0	4,3

a) nach Heißtrubabtrennung

b) vor Heißtrubabtrennung

c) 40 min atmosphärische Verdampfung, dann 30 min Vakuumwürzevorkühlung

4.2 Würzeanalysen der Laborversuche

4.2.1 Thermische Belastung der Würze

Zur Beurteilung der thermischen Belastung werden im Bereich der Bierwürzeanalytik hauptsächlich Reaktionsprodukte der Maillardreaktion und, damit zusammenhängend, des Streckerabbaus herangezogen. Diese eignen sich besonders, da die hier ablaufenden chemischen Reaktionen temperatur- und zeitabhängig sind¹¹⁶.

Hauptsächlich werden die dimensionslose Thiobarbitursäurezahl und das 2-Furfural zu dieser Beurteilung genutzt.

Darüber hinaus zeigt auch der L-Glutaminabbau eine Abhängigkeit von Temperatur und Zeit¹¹⁷.

4.2.1.1 L-Glutamin¹¹⁸

Während der Kochversuche sowohl im Labor- als auch im Praxismaßstab wurden neunzehn natürlich vorkommende Aminosäuren über den Verlauf der Kochung erfasst. Dabei stellte sich heraus, dass die Konzentration der Aminosäure L-Glutamin als Einzige eine Abnahme in Abhängigkeit der Kochtemperatur und Kochdauer und damit in Abhängigkeit der thermischen Belastung zeigte.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde der Konzentrationsverlauf des L-Glutamins in Abhängigkeit der thermischen Belastung über die Heißhalte- beziehungsweise Kochzeit genauer betrachtet, um den Zusammenhang zwischen Temperatur, Zeitintervall und Konzentrationsabnahme formalkinetisch zu beschreiben. Die formalkinetischen Zusammenhänge werden nach der integralen Methode bestimmt.¹¹⁹ Hierzu sind im ersten Schritt die Reaktionsordnung des L-Glutaminabbaus bestimmt und die Aktivierungsenergie E_a sowie die

¹¹⁶ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

¹¹⁷ BUCZYS, R.: *Untersuchung zur Beeinflussung der Ammoniakbildung bei der technischen Zuckergewinnung*. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Diss., 1993.

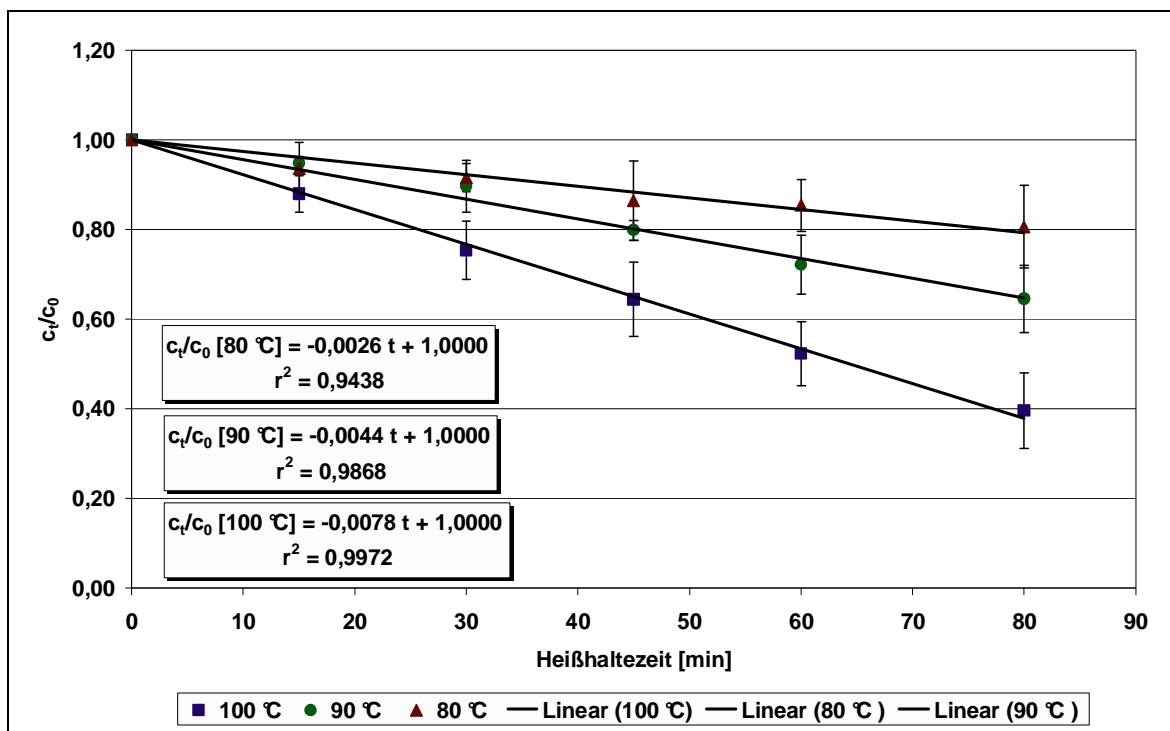
¹¹⁸ MEZGER, R., BACK, W.: *The Influence of Different Wort Boiling Procedures and -Systems on the Concentration of Amino Acids and the Meaning for Beer Quality (Proceedings of the 30th Congress Prague 2005)*. Nürnberg : Hans Carl, CD-ROM, 2005.

¹¹⁹ HILL, JR. C. G., GRIEGER-BLOCK, R. A.: Kinetic Data: Generation, Interpretation, and Use. In: *Food Technology* (1980), 94 (2), S. 56–66.

Geschwindigkeitskonstante k_0 der Abbaureaktion berechnet worden. Eine Anwendbarkeit dieser Abbaureaktion zur Beurteilung der thermischen Belastung im Verlauf der Würzebereitung erfolgte durch einen Vergleich mit der Zunahme der TBZ.

Der erste Schritt zur genaueren Beschreibung der Abbaureaktion ist die Bestimmung der Reaktionsordnung. In Abbildung 13 ist der Quotient aus der Konzentration zur Zeit t (c_t) zur Anfangskonzentration (c_0) gegen die Zeit t aufgetragen. Für alle drei Reaktionstemperaturen ergibt sich bei dieser Auftragung ein linearer Zusammenhang. Das heißt, die Abbaureaktion des L-Glutamins lässt sich durch eine Reaktion 0. Ordnung beschreiben.

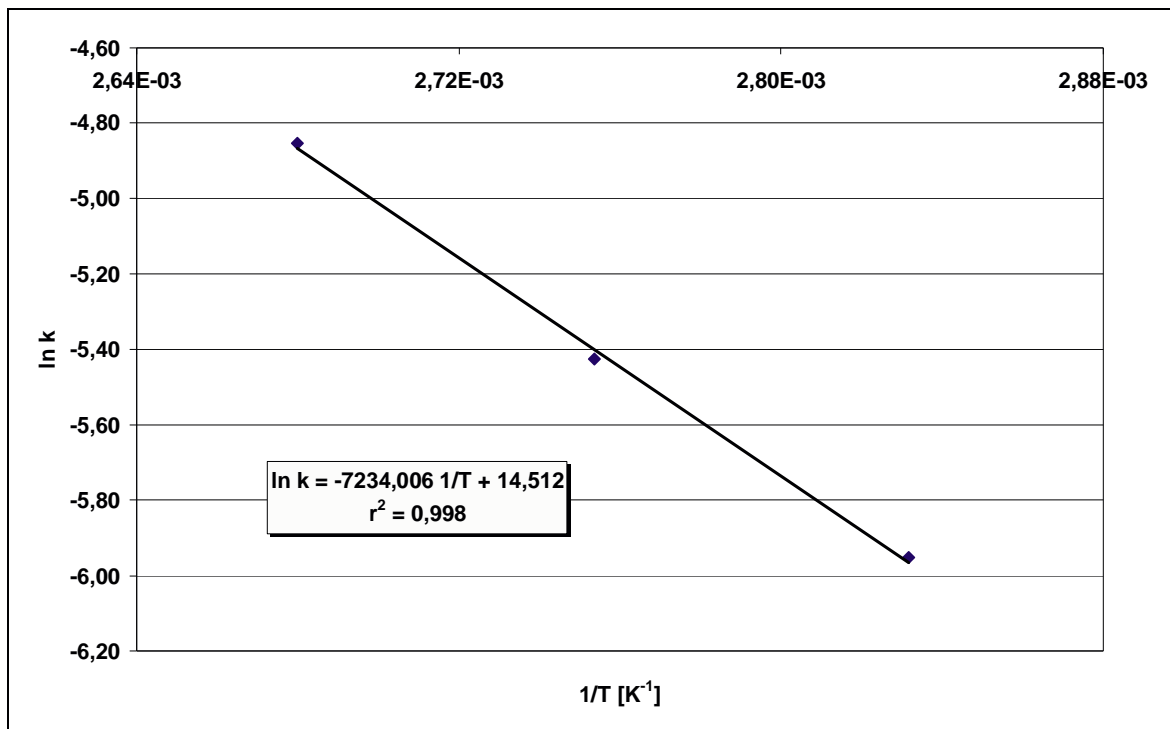
Abbildung 13: Experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung für L-Glutamin



Wird der natürliche Logarithmus der Geradensteigungen ($\ln k$) für 80 °C, 90 °C und 100 °C aus Abbildung 13 gegen die reziproken Werte der Absoluttemperatur (T) aufgetragen, kann über die Steigung der hieraus entstehenden, in Abbildung 14 dargestellten Geraden die mittlere Aktivierungsenergie berechnet werden (dazu

Kap. 2.4.1). Die Geschwindigkeitskonstante für die Abbaureaktion resultiert aus dem y-Achsenabschnitt (das heißt dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse für $1/T = 0$).

Abbildung 14: Berechnung der Aktivierungsenergie und der Geschwindigkeitskonstanten für die Abbaureaktion des L-Glutamins



Damit ergibt sich eine mittlere Aktivierungsenergie E_a von:

$$E_a = R \cdot m = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 7234,0 \text{ K} = 60,14 \cdot 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{Gl. 4.2.1})$$

und eine Geschwindigkeitskonstante k_0 von:

$$k_0 = e^{14,512} = 2,0067 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (\text{Gl. 4.2.2})$$

Aus Abbildung 13 lassen sich über die erhaltenen drei Gleichungen für 80 °C, 90 °C und 100 °C die für die jeweilige Reaktionstemperatur geltenden

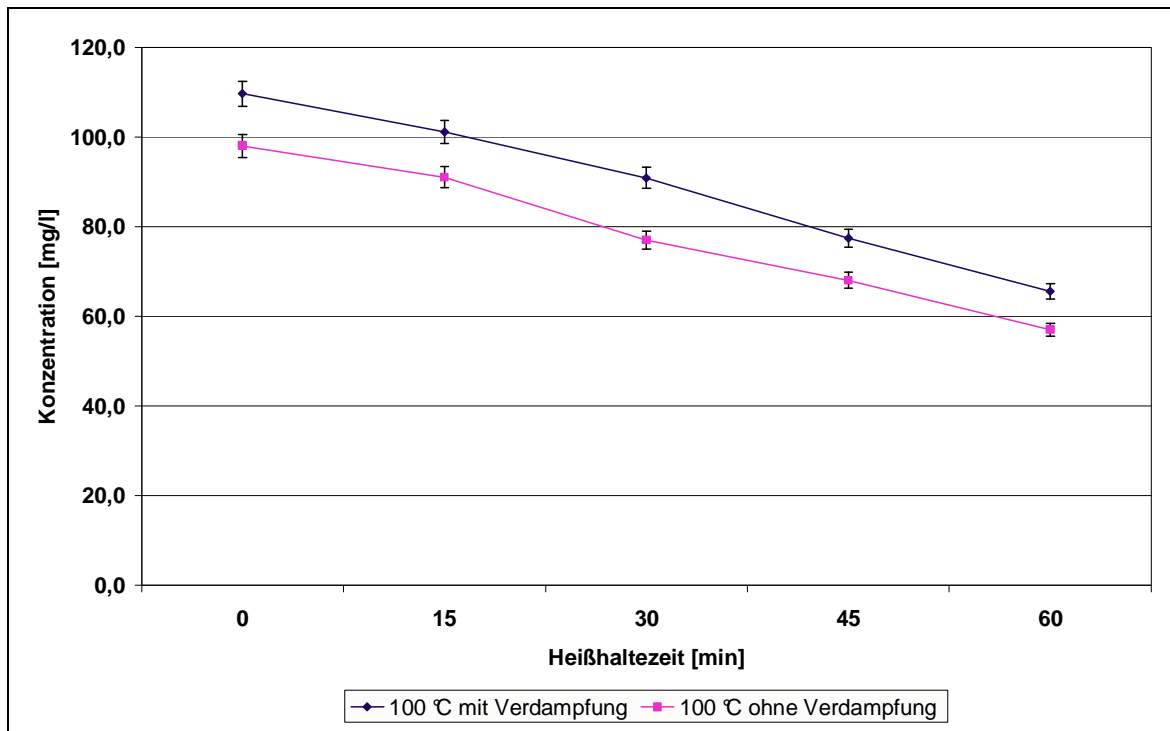
Halbwertszeiten für den L-Glutaminabbau berechnen. Wenn für das Verhältnis c_t/c_0 der Wert 0,5 eingesetzt wird, berechnen sich die Halbwertszeiten τ zu (Tab. 10):

Tabelle 10: Halbwertszeiten des L-Glutaminabbaus in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

80 °C Reaktionstemperatur	90 °C Reaktionstemperatur	1 00 °C Reaktionstemperatur
192,3 min	113,6 min	64,1 min

Ein Einfluss der Gesamtverdampfung auf die Konzentrationsabnahme des L-Glutamins konnte nicht festgestellt werden (Abb. 15), das heißt, es handelt sich hierbei um eine rein chemische Reaktion und nicht um eine Konzentrationsabnahme aufgrund der Flüchtigkeit des Stoffes. Für diese Versuche wurde ein Teil der Würze unter atmosphärischen Bedingungen gekocht (Gesamtverdampfung etwa 12 %) und der andere Teil in einem gasdicht verschlossenen Gefäß mittels Glycerin als Heizmittel bei etwa 100 °C heißgehalten.

Abbildung 15: Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme des L-Glutamins von der Verdampfung



Der pH-Wert beeinflusst laut Buczys¹²⁰ die Konzentrationsabnahme des L-Glutamins nicht. Versuche in einem Bereich von pH 4 bis pH 9 führten zu dem Ergebnis, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten nicht änderten. Da in diesem Bereich gewöhnlich der Würze-pH liegt, wurde auf diesbezügliche Versuche mit Würze verzichtet und dies als gegeben angenommen. Somit gibt es keine Beeinflussung der Abbaureaktion des L-Glutamins durch den pH-Wert der Würze.

¹²⁰ BUCZYS, R.: *Untersuchung zur Beeinflussung der Ammoniakbildung bei der technischen Zuckergewinnung*. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Diss., 1993

4.2.1.2 Thiobarbitursäurezahl

Die Thiobarbitursäurezahl (TBZ) ist eine schnell durchzuführende Analysenmethode. Sie wird daher in der Würzeanalytik sehr häufig angewandt und gilt im Bereich der Würzeherstellung als Kennzahl für die thermische Belastung der Würze.

Heißhalteversuche ergaben die in Tabelle 11 aufgeführten TBZ-Zunahmen in Abhängigkeit der Temperatur über eine Zeitspanne von 80 Minuten.

Tabelle 11: TBZ-Zunahme im Labormaßstab

t ^{a)}	TBZ-Zunahme nach 80 min	Vertrauensbereich (Irrtumswahrscheinlichkeit = 0,05)
80 °C	2,4	0,61
90 °C	5,7	0,86
100 °C	12,0	1,43

a) Heißhalte-/Kochtemperatur

Die Ergebnisse aus diesen Vorversuchen im Labormaßstab ergaben, dass die thermische Belastung für die Würze durch eine um 10 K geringere Reaktionstemperatur nur etwa halb so groß ausfällt. Die im Praxismaßstab durchgeführten Versuche bei 90 °C Heißhalte- beziehungsweise Verdampfungstemperatur führten zu vergleichbaren Ergebnissen (Kap 4.4.1.2).

4.2.1.3 Thiamin und Riboflavin

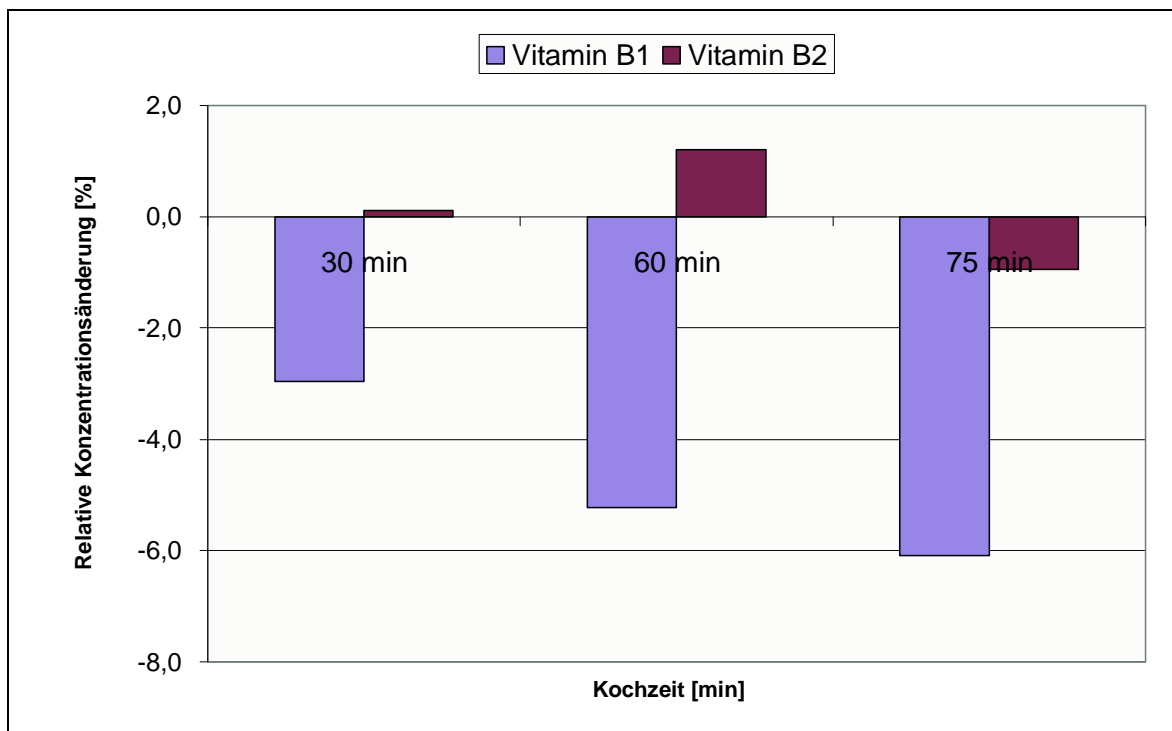
Thiamin (Vitamin B₁) ist eines der wichtigsten Vitamine für den Gärprozess¹²¹. Im Bereich der Kochung wurden Vorversuche bezüglich einer Veränderung der Thiamin- und Riboflavin-Konzentration während des Kochprozesses durchgeführt. Hierzu wurde die, im Rahmen dieser Arbeit adaptierte Methode zur Analyse von Thiamin und Riboflavin in Würze und Bier, angewendet. Die Ergebnisse der in Abbildung 16 dargestellten Konzentrationsänderungen des Thiamins in

¹²¹ NARZIß, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005

Abhängigkeit der Kochzeit zeigen eine tendenzielle Abnahme dieses Stoffes in Abhängigkeit der thermischen Belastung ($V_k = 3,1 \%$).

Riboflavin zeigt im Rahmen der Analysengenauigkeit ($V_k = 1,8 \%$) keine nennenswerte Veränderung während des Kochprozesses (Abb. 16). Dies stimmt mit den Beobachtungen von HORAK¹²² überein, der für Riboflavin in Milch bei 160 °C für 2000 s keine signifikante Veränderung feststellen konnte. Jedoch ist die absolute Konzentration dieses Vitamins für die Geschmacksstabilität von Bedeutung, da Riboflavin einen Cofaktor bei der Alterung des Bieres darstellt.

Abbildung 16: Relative Konzentrationsänderung zum Ausgangswert von Vitamin B₁ und B₂ während des Kochprozesses



¹²² HORAK, F. P.: *Über die Reaktionskinetik der Sporenabtötung und chemischer Veränderungen bei der thermischen Haltbarmachung von Milch zur Optimierung von Erhitzungsverfahren*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1980.

4.2.1.4 Koagulierbarer Stickstoff

Die Analyse des koagulierbaren Stickstoffes mit der Kjehldahl-Methode wird trotz einer Wiederholbarkeit von $R = 8$ (Normbereich 15–25 mg/l)¹²³ nach wie vor zur Beurteilung von Würzen hinsichtlich einer zu erwartenden kolloidalen Stabilität, Schaumstabilität und Vollmundigkeit genutzt. Für eine Würzekochung unter atmosphärischen Kochbedingungen und üblichen Kochzeiten von etwa 60 Minuten ergeben sich Konzentrationen an koagulierbarem Stickstoff in der Ausschlagwürze von 10 mg/l bis 25 mg/l, analog zu dem in Band 2 der Brautechnischen Analysenmethoden angegebenen Normbereich¹¹⁸. Durch die in dieser Arbeit erwähnten und beschriebenen Kochungen, die hauptsächlich bei einer Temperatur unterhalb der atmosphärischen Kochtemperatur stattfanden, resultierten durchschnittliche Konzentrationen im Bereich von 30 mg/l bis 40 mg/l. Diese höheren Konzentrationen an koagulierbarem Stickstoff ergaben sich aufgrund der geringeren thermischen Belastungen für die Würze (Kap. 4.4.1.2), wodurch weniger hochmolekulare Eiweißstoffe denaturierten, koagulierten und als Bruch ausfielen.

4.2.2 Ausdampfindikatoren

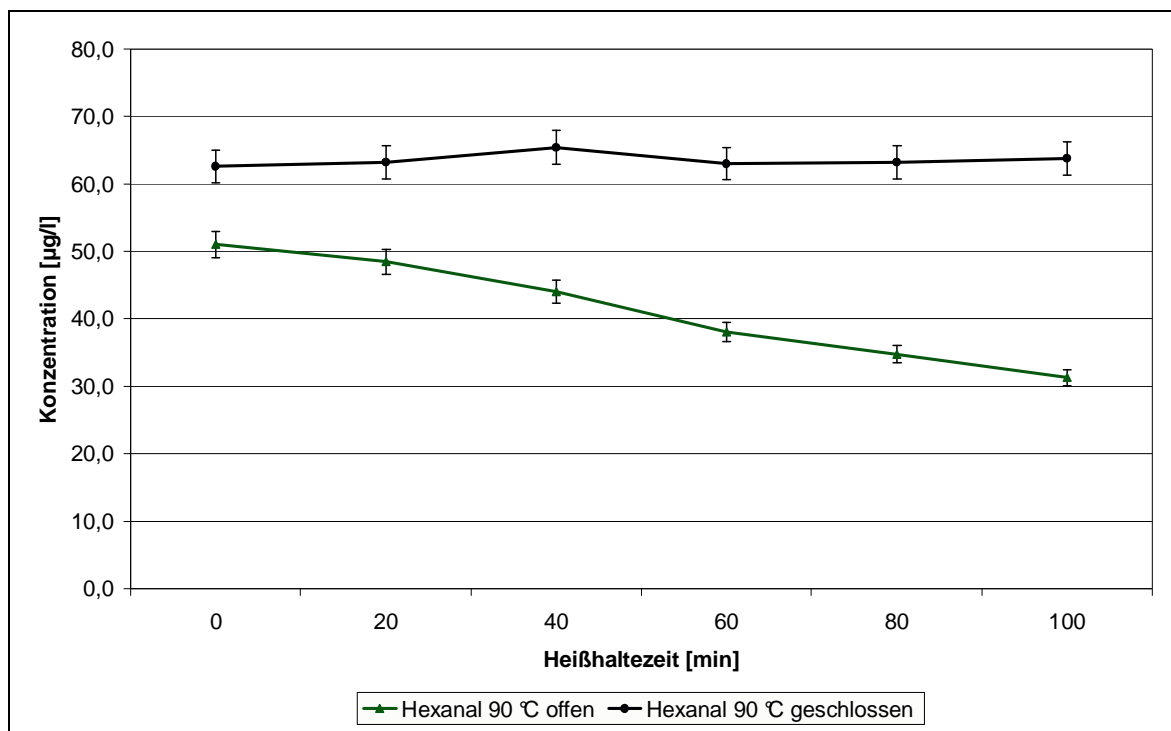
Für die Beurteilung der Ausdampfung unerwünschter flüchtiger Aromastoffe werden das freie DMS als Aromastoff, der sich während der Kochung und Heißhaltung nachbildet sowie Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol betrachtet. Die drei zuletzt genannten Aromastoffe bilden sich während der Kochung beziehungsweise Heißhaltung nicht nach. Um eine Aussage über die Qualität und Effektivität der Ausdampfung eines Würzekochsystems und -prozesses machen zu können, ist es sinnvoll Stoffe zu betrachten, die sich aufgrund thermischen Einflusses nicht nachbilden sondern ausschließlich abgebaut werden. Im Folgenden sind die Ergebnisse dargestellt.

¹²³ MIEDANER, H. (Hrsg.): *Brautechnische Analysenmethoden (MEBAK)*. Band II, 4. Aufl., 2002.

4.2.2.1 Konzentrationsänderung von Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol bei 90 °C Heißhaltetemperatur

In Abbildung 17 ist der Konzentrationsverlauf über eine 100-minütige Heißhaltung in einem gasdicht verschlossen und einem zur Atmosphäre offenen Gefäß dargestellt. Durch diese Heißhalteversuche konnte im Labormaßstab festgestellt werden, dass Hexanal einerseits leicht flüchtig ist, andererseits nicht nachgebildet wird. Für die Versuche wurde Glycerin als Heizmittel verwendet. In beiden Fällen, d. h. offen und gasdicht verschlossen wurde mit derselben Heizmitteltemperatur von etwa 93 °C gearbeitet. Die gasdicht verschlossenen Gefäße wurden bei allen Versuchen erst nach Abkühlen auf etwa 20 °C für die Durchführung der Analysen geöffnet.

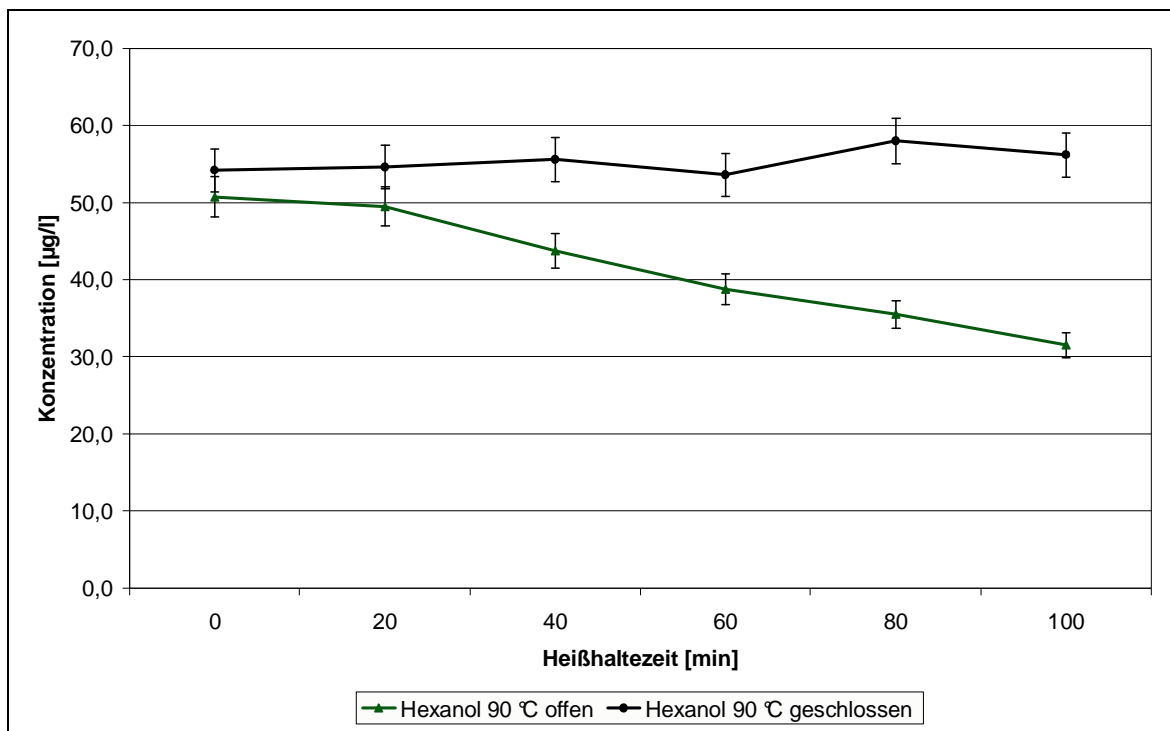
Abbildung 17: Konzentrationsverlauf des Hexanals während einer 90 °C-Heißhaltung



Für den in Abbildung 18 dargestellten Konzentrationsverlauf des 1-Hexanols wurde ebenso ungehopfte Pfanne-voll-Würze für 100 Minuten in einem gasdicht verschlossenen sowie in einem offenen Gefäß bei 90 °C Reaktionstemperatur heiß gehalten.

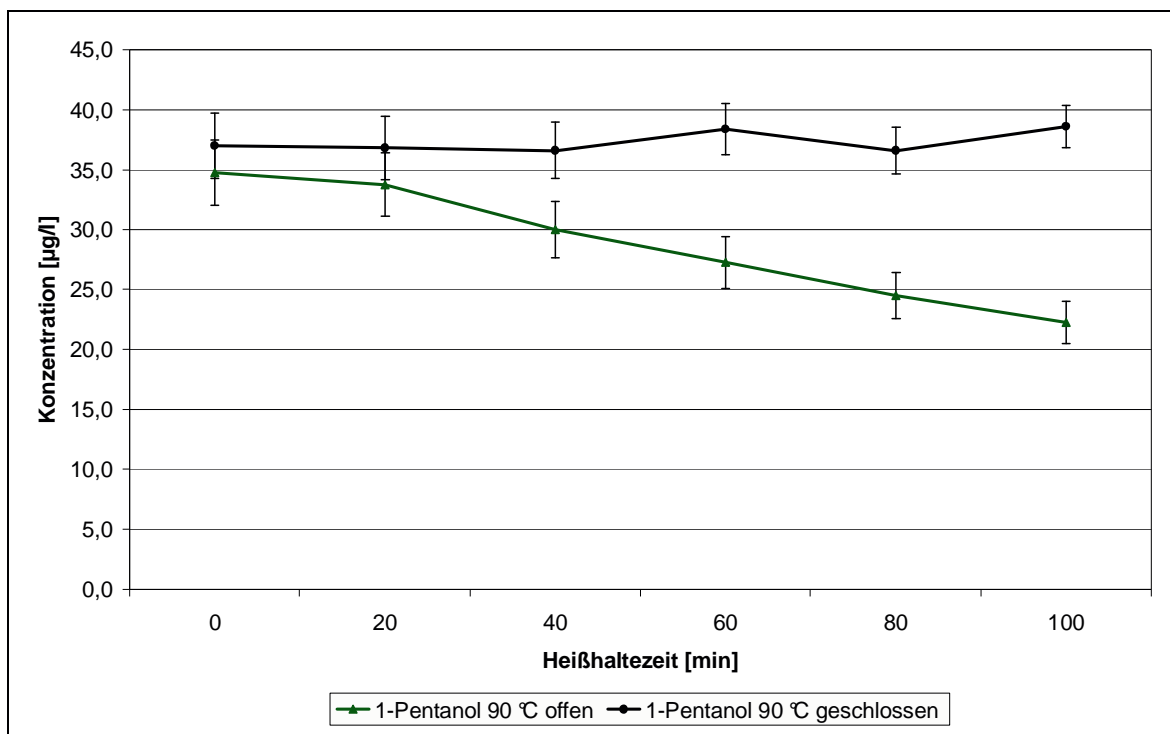
Im geschlossenen Gefäß ändert sich die Konzentration nicht, im offenen Gefäß jedoch nimmt die Konzentration deutlich bis zur hundertsten Minute ab, sodass auch bei 1-Hexanol auf eine leichte Flüchtigkeit geschlossen werden kann.

Abbildung 18: Konzentrationsverlauf des 1-Hexanols während einer 90 °C-Heißhaltung



Auch die Konzentration des 1-Pentanol ändert sich nicht während der 100 minütigen Heißhaltephase bei 90 °C in einem gasdicht verschlossenen Gefäß. Jedoch nimmt die Konzentration im zur Atmosphäre offenen Gefäß um nahezu 40 % ab (Abb. 19).

Abbildung 19: Konzentrationsverlauf des 1-Pentanol während einer 90 °C-Heißhaltung



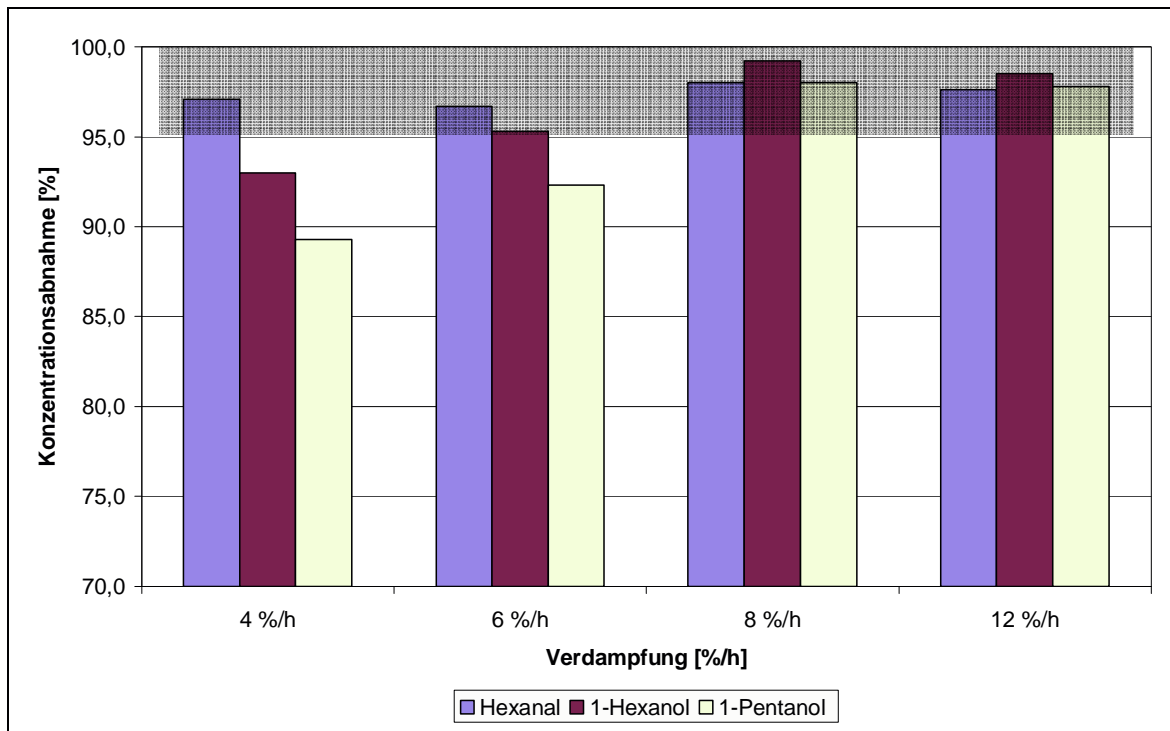
4.2.2.2 Konzentrationsänderung von 1-Hexanol, 1-Pentanol und Hexanal in Abhängigkeit der Verdampfung

Die drei in Abbildung 20 dargestellten Stoffe werden als Indikatoren für die Beurteilung der Würzekochung hinsichtlich der Aromastoffausdampfung herangezogen.

Für die hier dargestellten Ergebnisse wurden jeweils fünf Versuchsreihen ausgewertet ($V_{k \text{ Hexanal}} = 3,82 \%$, $V_{k \text{ 1-Hexanol}} = 5,13 \%$, $V_{k \text{ 1-Pentanol}} = 7,87 \%$). Die Verdampfungen wurden durch Wiegen des Würzevolumens im Reaktionsgefäß vor der Verdampfung und nach der Verdampfung ermittelt und nicht nach DIN 8777 berechnet. Das ausgedampfte Volumen wurde auf das Pfanne-voll-Volumen bezogen, es handelt sich hier um die Gesamtverdampfung je Stunde.

Der graue Bereich in Abb. 20 umfasst die Konzentrationsabnahmen $> 95 \%$, die einer nahezu vollständigen Ausdampfung gleichkommen. Aufgrund dieser Ausdampfung der drei Einzelsubstanzen im Rahmen der Laborversuche ergeben sich für die in Kapitel 4.4.3 beschriebene Kennzahl „Ausdampfeffizienz“ in allen Fällen die Maximalwerte. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass bei Versuchen mit dem Rotationsverdampfer im Labormaßstab durch das im Vergleich zur Praxis größere Verhältnis von Heizfläche zu Würzevolumen (etwa 50 mal größer im Vergleich zu einem Innenkocher) und die bessere Durchmischung deutlich höhere Konzentrationsänderungen resultieren.

Abbildung 20: Konzentrationsabnahmen des Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol in Abhängigkeit der Verdampfung [%/h]



Schon bei geringen stündlichen Verdampfungen kann bei allen drei Substanzen eine Abnahme der Konzentration im Bereich von 90 % festgestellt werden. Das heißt, sie sind im Mehrkomponentengemisch Würze die leicht flüchtigen Komponenten. 1-Pentanol zeigt von den drei betrachteten Substanzen die geringste Konzentrationsabnahme. Erst bei sehr hohen stündlichen Verdampfungen (> 8 %/h) erfolgt auch bei 1-Pentanol eine nahezu vollständige Ausdampfung.

4.3 Bieranalysen der Laborversuche

4.3.1 Kochversuche bei 80 °C und 100 °C

Im Rahmen der Laborversuche werden die Biere aus der Vakuumkochungen bei 80 °C mit Bieren der atmosphärischen Kochungen und vergleichbaren Gesamtverdampfungen gegenübergestellt. Diese extrem niedrige Verdampfungstemperatur von 80 °C ergab erwartungsgemäß eine äußerst geringe thermische Belastung für die Würze.

4.3.1.1 Ergebnisse der Verkostungen

Das frische Bier aus der Versuchsreihe 100 °C/60 min/6,7 % mit atmosphärischer Kochung in Tabelle 12 fällt im Vergleich mit den 80 °C-Versuchsreihen in der gewichteten Note ab, wobei alle verkosteten Biere eine schlechte Bewertung, gemessen an der gewichteten Note erhielten. Dies liegt daran, dass diese Biere einen leichten Fehlgeschmack nach Diacetyl aufwiesen, der jedoch die Alterungsverkostung der forciert gealterten Biere nicht beeinflusst.

Tabelle 12: Ergebnisse der DLG-Verkostungen

	Geruch	Trunk	Vollmundig- keit	Rezenz	Bittere	Gew. Note
80 °C/60 min/2,3 %	3,8	3,8	4,3	4,1	4,4	4,05
100 °C/60 min/6,7 %	3,4	3,6	4,3	4,2	3,9	3,79
80 °C/60 min/6,5 %	4,1	3,8	4,1	4,2	4,2	4,05
Verkostung der forciert gealterten Proben						
80 °C/60 min/2,3 %	3,6	3,4	4,1	4,1	4,0	3,76
100 °C/60 min/6,7 %	3,4	3,1	4,0	4,1	3,8	3,61
80 °C/60 min/6,5 %	3,5	3,4	4,1	4,1	3,8	3,69

Die forciert gealterten Biere der 80 °C-Vakuumkochung sind sowohl bezüglich der DLG-Bewertung, besonders aber hinsichtlich der Bewertung der Alterungsakzeptanz und der gewichteten Note nach dem Eichhorn-Verkostungsschema¹²⁷ besser bewertet worden.

Tabelle 13: Ergebnisse der Verkostungen mit dem Eichhorn-Schema¹²⁴

	Geruch	Trunk	Bittere	Gew. Note	Akzeptanz
					in %
80 °C/60 min/2,3 %	1,0	1,0	1,0	1,00	100,0
100 °C/60 min/6,7 %	1,0	1,0	1,0	1,00	100,0
80 °C/60 min/6,5 %	1,0	1,0	1,0	1,00	100,0
Verkostung der forciert gealterten Proben					
80 °C/60 min/2,3 %	1,6	1,9	1,2	1,67	74,4
100 °C/60 min/6,7 %	1,7	2,2	1,5	1,88	65,6
80 °C/60 min/6,5 %	1,6	1,8	1,2	1,59	76,7

In den folgenden Spinnennetz-Diagrammen (Abb. 21, 22, 23) sind jeweils die frischen Biere und die forciert gealterten Biere aus einer Verkostungsreihe gegenübergestellt. Die Bewertung 0,0 bedeutet nicht wahrnehmbar und geht über kaum wahrnehmbar (bis 1) zu angenehm intensiv (2 bis 4) und schließlich zu aufdringlich (5 und 6).

Beim Vergleich der 80 °C-Versuche weist das Bier aus der Versuchsreihe mit 2,3 % (Abb. 21) gegenüber 6,5 % (Abb. 22) Gesamtverdampfung bezüglich der Geschmacksattribute süß und hopfenblumig die höchste Intensität auf. Der hopfenblumige Geschmackseindruck ist bei 2,3 % Gesamtverdampfung nahezu doppelt so intensiv als bei 6,5 % Gesamtverdampfung. Für das Hopfenaroma im Bier gilt laut Kaltner¹²⁵ Linalool als Leitsubstanz. Dieser Stoff ist leicht flüchtig und wird im Laufe der Würzekochung in Abhängigkeit der Verdampfung und des Hopfengabezeitpunktes ausgedampft. Daher kann bei geringeren Verdampfungen ein stärkeres Hopfenaroma sensorisch festgestellt werden.

Bezüglich des süßen und fruchtigen sensorischen Eindruckes kann man grundsätzlich feststellen, dass schonender hergestellte Biere, bei denen mit geringen Gesamtverdampfungen und Verdampfungsziffern gearbeitet wurde, im frischen und forciert gealterten Zustand ein volleres und üppigeres

¹²⁴ EICHHORN, P.: *Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres*. TU-München/Weihenstephan, Diss., 1991.

¹²⁵ KALTNER, D.: *Untersuchungen zur Ausbildung des Hopfenaromas und technologischer Maßnahmen zur Erzeugung hopfenaromatischer Biere*. TU München/Weihenstephan, Diss., 2000.

Geschmacksprofil aufwiesen. Dieser Eindruck bestätigte sich auch in den Verkostungsergebnissen der Praxisversuche.

Abbildung 21: Geschmacksprofil der frischen und forcierten Biere aus 80 °C-Vakuumkochung mit 2,3 % Gesamtverdampfung

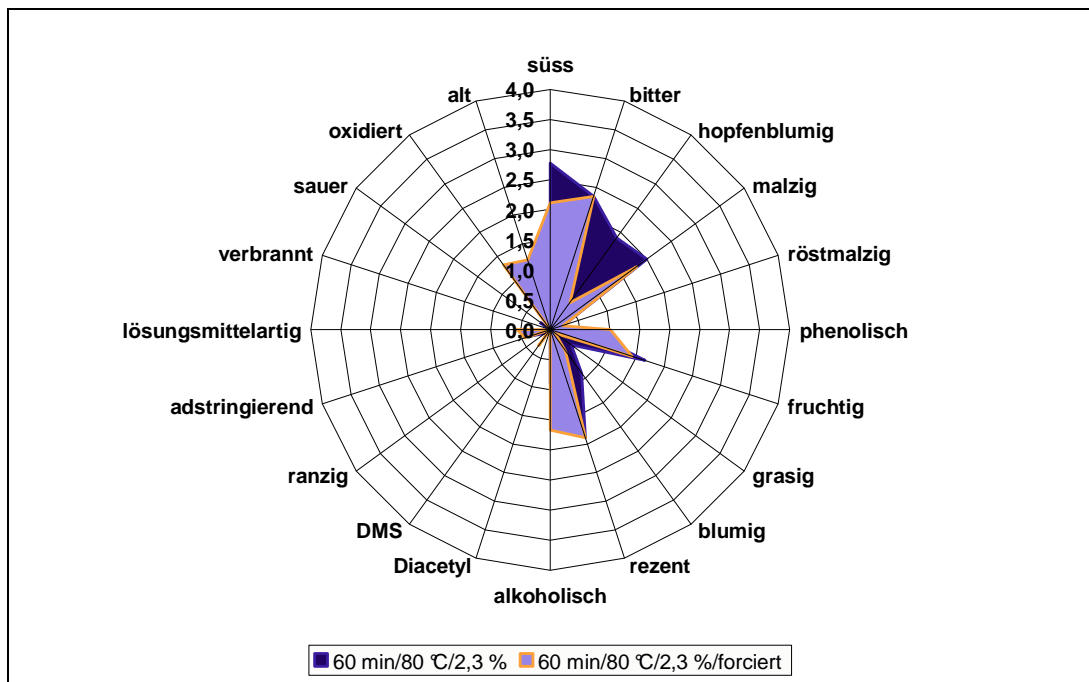
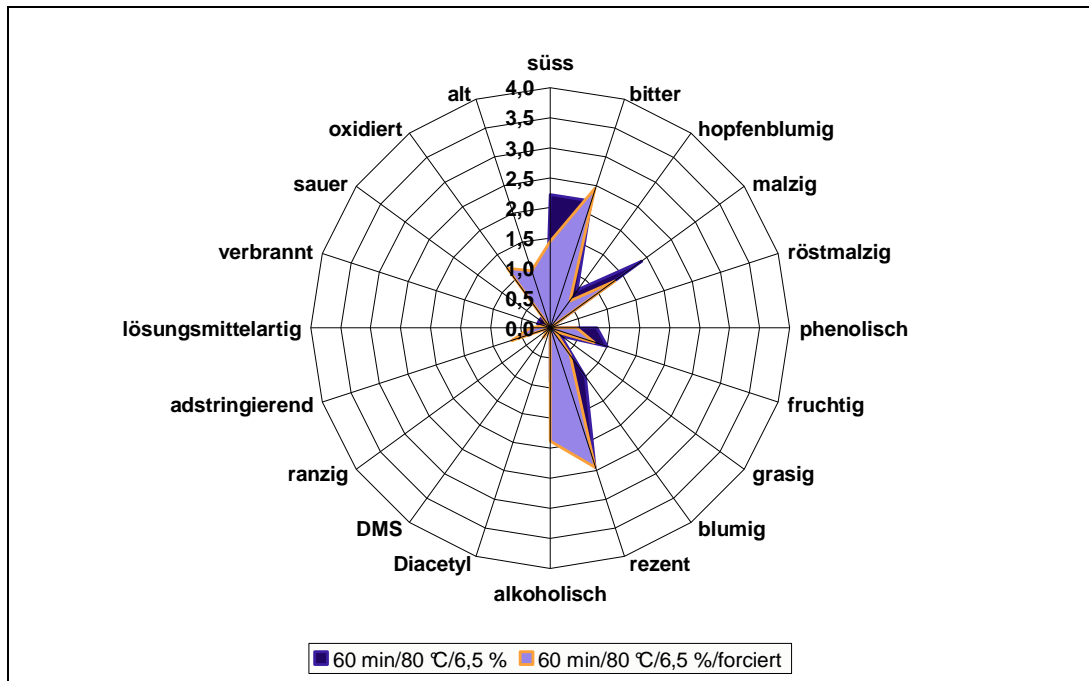


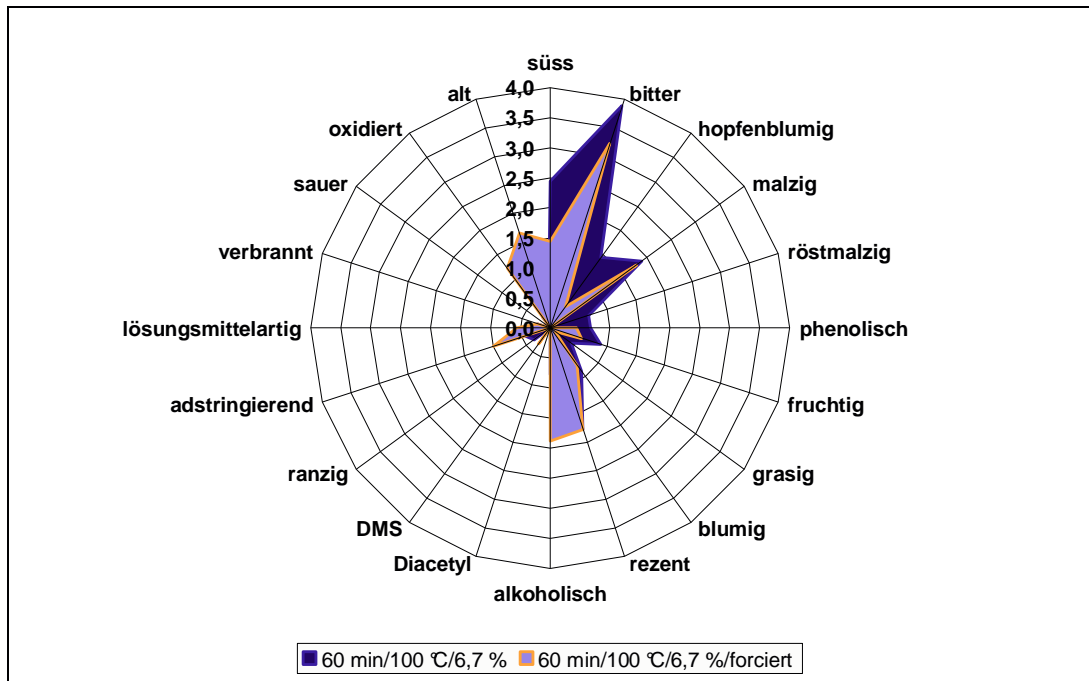
Abbildung 22: Geschmacksprofil der frischen und forcierten Biere aus 80 °C-Vakuumkochung mit 6,5 % Gesamtverdampfung



Der intensive sensorische Eindruck „bitter“ in Abbildung 23 hängt mit der schnelleren Isomerisierung der Alphasäuren des Hopfens zu den bitter schmeckenden *iso*-Alphasäuren bei höheren Reaktionstemperaturen zusammen. Bei allen hier dargestellten Versuchseinstellungen wurde dieselbe Hopfenmenge zu den gleichen Hopfengabezeitpunkten gegeben.

Nach einer forcierten Alterung wiesen die Biere aus den Versuchsreihen mit der höheren Gesamtverdampfung von etwa 6,5 % einen weniger süßen Geschmack auf, als bei der Versuchsreihe mit 2,3 % Gesamtverdampfung. Besonders deutlich ist der Unterschied der sensorischen Intensität des Alterungseindrucks zwischen den 80 °C-Versuchsbieren und dem 100 °C-Versuchsbier. Aufgrund der deutlich geringeren thermischen Belastung bei einer 80 °C-Kochung im Vergleich zu einer 100 °C-Kochung ergibt sich eine Verbesserung der Geschmacksstabilität der Biere.

Abbildung 23: Geschmacksprofil der frischen und forcierten Biere aus 100 °C-Kochung mit 6,7 % Gesamtverdampfung



4.3.1.2 Alterungsindikatoren der 80 °C- und 100 °C-Biere

Anhand der Verkostungsergebnisse wird ersichtlich, dass eine geringere thermische Belastung und damit eine schonende Würzekochung positive Auswirkungen auf die Geschmacksstabilität des Bieres haben. Dies bestätigt sich auch anhand der in Tabelle 14 dargestellten Werte für die Zunahme der Alterungsindikatoren nach einer forcierten Alterung des Bieres. Die Zunahme der 100 °C-Versuchsreihe liegt etwa 15 % über der Zunahme beider 80 °C-Versuchsreihen.

Tabelle 14: Konzentrationsunterschiede der Alterungsindikatoren

	frisches Bier [µg/l]	forciertes Bier [µg/l]	Zunahme absolut [µg/l]
80 °C/60 min/2,3 %	69	186	117
100 °C/60 min/6,7 %	65	205	140
80 °C/60 min/6,5 %	46	165	119

Für die statistische Bewertung der Ergebnisse wird hier der durchschnittliche Variationskoeffizient der Analyse mit $V_k = 1,01 \%$ zugrunde gelegt.

4.3.2 Zusammenfassung der Laborergebnisse

L-Glutamin eignet sich als thermischer Indikator, es lässt sich eine Abhängigkeit der Abbaureaktion von der Zeit und der Temperatur berechnen. Als mathematischer Zusammenhang für die formalkinetische Betrachtung der Abbaureaktion ergab sich eine Reaktion 0. Ordnung. Die Aktivierungsenergie, welche sich aus den hier stattgefundenen Experimenten berechnen lässt, beträgt für die Abbaureaktion von L-Glutamin $E_a = 60 \text{ kJ/mol}$ mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_0 = 2,0067 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Der Wert für die Aktivierungsenergie liegt im Bereich bekannter Literaturangaben von 50–150 kJ/mol^{126, 127}. Die Halbwertszeiten für die Abbaureaktion werden um etwa den Faktor 1,7 kürzer je 10 K höherer Reaktionstemperatur. Zum Vergleich ist in der Literatur¹²⁸ für die TBZ ein Wert von 107 kJ/mol zu finden, ebenfalls nach einer Reaktion 0. Ordnung.

Im Rahmen der Arbeit wurde für Thiamin (Vitamin B₁) und Riboflavin (Vitamin B₂) in Würze und Bier eine Analysenmethode mittels HPLC aus einer schon bestehenden Methode für die Vitaminanalyse im menschlichen Blut genutzt. In Vorversuchen fand diese neue für Würze und Bier angepasste Analysenmethode in ersten Würzeheißhalteversuchen Anwendung. Dabei ergab sich tendenziell eine Konzentrationsabnahme des hitzeinstabilen Thiamin jedoch keine Konzentrationsänderung des hitzestabilen Riboflavin.

¹²⁶ KESSLER, H.-G.: *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik*. München : A. Kessler 1996.

¹²⁷ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

¹²⁸ SCHWILL-MIEDANER, A.: Würzekochung heute – gibt es Alternativen? In: *Brauwelt* (2002), Nr. 17, S. 603–615.

Die Konzentrationen des koagulierbaren Stickstoffs sind im Rahmen der Laborversuche nicht detailliert, sondern zusammengefasst aufgeführt. Die Kochversuche im Labormaßstab ergaben, dass schonende Kochungen (TBZ-Zunahmen < 10) zu einer Erhöhung des Niveaus an koagulierbarem Stickstoff in der Anstellwürze von durchschnittlich 10–15 mg/l auf etwa 30–40 mg/l führen.

Die Stoffe Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol wurden schon mehrmals als Ausdampfindikatoren in der Literatur erwähnt^{129, 130}. Sie eignen sich besonders, da keine Bildung dieser Stoffe während der Würzekochung stattfindet, sondern ausschließlich eine Verringerung der Konzentration durch die Verdampfung zu beobachten ist. Auch schon bei einer Kochtemperatur von 90 °C tritt diese Verringerung auf. In den dafür durchgeführten Versuchen zeigte sich ein deutlicher Unterschied im Konzentrationsverlauf bei einer 90 °C-Heißhaltung im gasdicht verschlossenen Reaktionsgefäß gegenüber der Heißhaltung im, zur Atmosphäre, offenen Gefäß. Die gasdicht verschlossenen Reaktionsgefäße wurden bei allen Versuchen erst nach Abkühlen auf etwa 20 °C für die Durchführung der Analysen geöffnet. Zur Beurteilung der Ausdampfung während der Würzekochung sind diese drei Stoffe gut geeignet, da sie schon bei geringen Verdampfungen eine deutliche, aber unterschiedliche, Konzentrationsabnahme aufweisen. 1-Pentanol hat sich bei den Laboranalysen im Vergleich zu Hexanal und 1-Hexanol als weniger leicht flüchtig herausgestellt.

Die vorgestellten Bieranalysen beschränken sich auf die Verkostungsergebnisse der Extremversuche bei 80 °C Kochtemperatur im Vergleich zu einer atmosphärischen Kochung bei etwa 100 °C. Die aus den 80 °C-Kochungen entstandenen Biere waren in der Benotung vergleichbar mit Bieren aus atmosphärischen Kochversuchen. Zur Beurteilung der Geschmacksstabilität fanden Alterungsverkostungen der forciert gealterten Biere statt und es wurden Analysen hinsichtlich der Alterungsindikatoren durchgeführt. Die Biere aus den weniger thermisch belasteten Würzen (80 °C-Kochung) wurden als geschmacksstabiler

¹²⁹ NARZIß, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.

¹³⁰ BUCKEE, G. K., MALCOLM, P.T., PEPPARD, T. L.: Evolution of Volatile Compounds during Wort-Boiling. In: *J. Inst. Brew.* (1988), May-June, Vol. 88, S. 175–181

befunden, was sich auch in den geringeren Zunahmen der Alterungsindikatoren durch die forcierte Alterung bestätigte. Die Aussagen der Ergebnisse bezüglich Alterungsindikatoren und Alterungsverkostungen stimmten überein.

4.4 Würzeanalysen der Praxisversuche

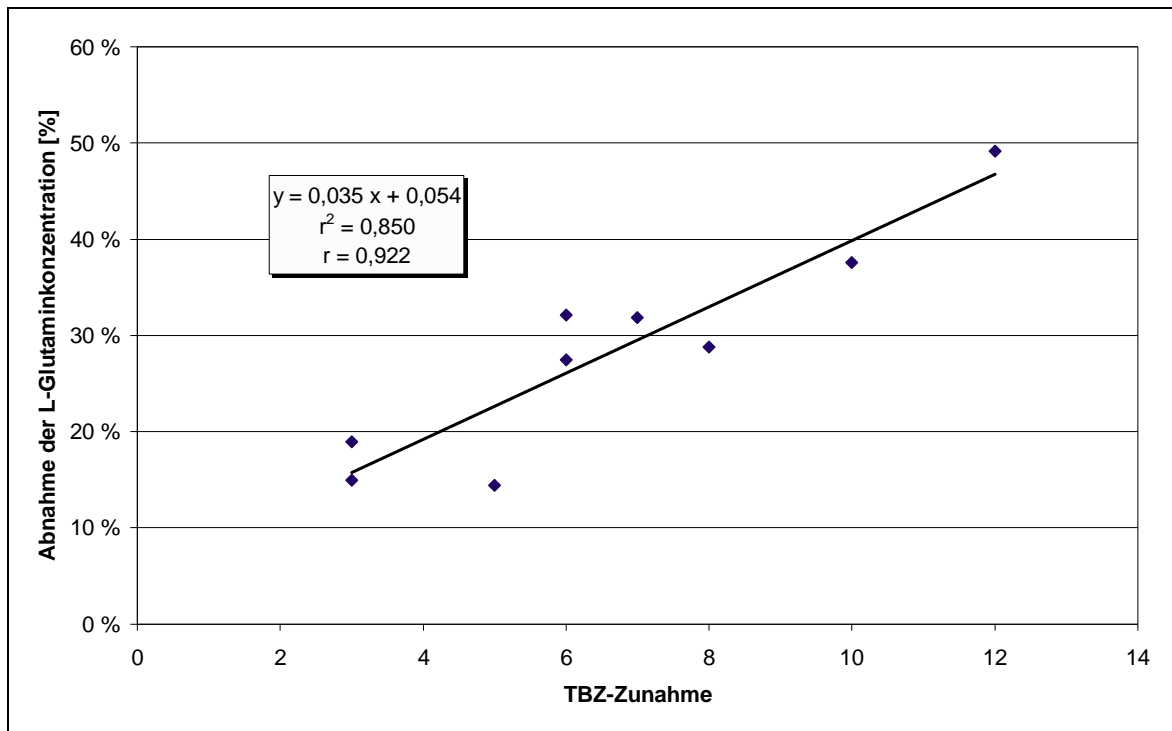
Die vorgestellten Ergebnisse zu den Praxisversuchen wurden mit dem Kochsystem SchoKo und dem Kochsystem Varioboil erzielt. Beide Systeme zeichnen sich durch eine schonende Verfahrensweise beim Kochprozess hinsichtlich der thermischen Belastung der Würze aus. Außerdem ist in beiden Fällen eine flexible Würzekochverfahrensweise möglich. Das heißt sowohl die Verdampfungstemperaturen, als auch die Zeitpunkte und Zeitintervalle der Verdampfung und Heißhaltung sind flexibel wählbar.

4.4.1 Thermische Belastung der Würze

4.4.1.1 L-Glutamin

In Abbildung 24 wird die Konzentrationsabnahme der Aminosäure L-Glutamin mit der Zunahme der TBZ der Kochungen im industriellen Maßstab verglichen. Für L-Glutamin wurden in Kapitel 4.2.1.1 rechnerisch Zusammenhänge zur Berechnung der Konzentrationsabnahme in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit durchgeführt. Die Ergebnisse der Praxisversuche zeigen, dass L-Glutamin als thermischer Indikator, verglichen mit der TBZ, verwendet werden kann. Alle in Abbildung 24 dargestellten Werte stammen aus Praxisversuchen mit unterschiedlichen Kochsystemen und Kochverfahren. Grundsätzlich ist die thermische Belastung der Würze nicht vom Kochsystem, sondern von der Reaktionstemperatur abhängig. Die jeweiligen Verfahrensweisen beeinflussen jedoch die Reaktionstemperatur der Würze, hinsichtlich unterschiedlicher Durchmischungen und damit auch die thermische Belastung.

Abbildung 24: Korrelation zwischen der Konzentrationsabnahme des L-Glutamins und der Zunahme der TBZ während der Kochung



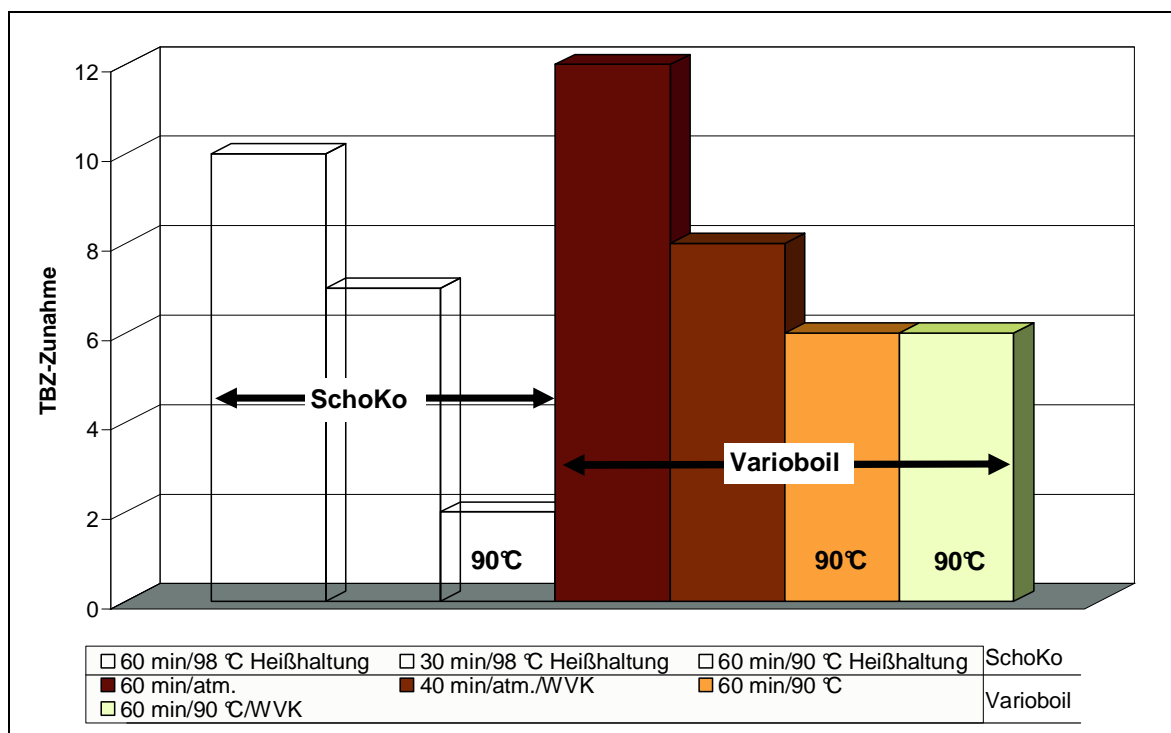
Die Konzentrationsabnahme des L-Glutamins korreliert mit der TBZ-Zunahme. Aufgrund der Stichprobenanzahl von $n = 9$, dem Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 0,850$ und dem Korrelationskoeffizient $r = 0,922$ ergibt sich eine Signifikanz auf einem Niveau von 99,9 %.

4.4.1.2 Thiobarbitursäurezahl

Wie schon durch mehrere Untersuchungen bestätigt, hängt die TBZ von der Kochzeit und der Kochtemperatur ab. Des Weiteren lässt dieser analytische Parameter auch eine Vorhersage über die zu erwartende Geschmacksstabilität des

Bieres zu^{131, 132}. Das heißt, eine stärkere Zunahme der TBZ ergibt eine schlechtere Geschmacksstabilität da die gebildeten Carbonyle aus dem Streckerabbau oxidativ zu kurzkettigen, gesättigten Aldehyden zerfallen, die mit für den Alterungsgeschmack verantwortlich sind. Des Weiteren fördern Melanoidine, die durch stärkere thermische Belastung vermehrt gebildet werden, den Streckerabbau sowie die Alkohol-Oxidation und beeinflussen damit die Geschmacksstabilität negativ.^{133, 134}

Abbildung 25: Unterschiede in der TBZ-Zunahme durch verschiedene Würzekochverfahren



¹³¹ LUSTIG S., MIEDANER, H., NARZIß, L., BACK, W.: Untersuchungen flüchtiger Aromastoffe bei der Bieralterung mittels multidimensionaler Gaschromatographie. In: *Proceedings of the European Brewery Convention Congress* (1993), S. 445–452.

¹³² BACK, W., FORSTER, C., KROTTENTHALER, M., LEHMANN, J., SACHER, B., THUM, B.: Neue Forschungserkenntnisse zur Verbesserung der Geschmacksstabilität. In: *Brauwelt* (1997), Nr. 38, S. 1677–1692.

¹³³ NARZIß, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.

¹³⁴ BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.

In Abbildung 25 zeigt sich eine deutlich geringere thermische Belastung für die Kochverfahren mit 90 °C Heißhalte- oder Verdampfungsstemperatur. Die dargestellten TBZ-Zunahmen beschreiben die Phase Heißhaltebeginn bis Heißhalteende für das System SchoKo und Verdampfungsbeginn bis Verdampfungsende für das System Varioboil. Die beiden 90 °C-Vakuumkochungen mit dem System Varioboil weisen dieselbe TBZ-Zunahme auf, obwohl die Würze bei einer der Versuchsreihen mittels Vakuumwürzevorkühlung auf 82 °C vor der Heißtrubabtrennung im Whirlpool heruntergekühlt wurde. Durch diese Vorkühlung ergibt sich zwar ein noch niedrigeres Temperaturniveau als bei der 90 °C-Vakuumkochung ohne Würzevorkühlung, aber es verlängert sich der Verdampfungsprozess bis zur Heißtrubabtrennung. So hat man bei der einen Variante ein niedrigeres Temperaturniveau, jedoch dauert der Prozessschritt im Vergleich etwa 15 Minuten länger.

Das Heißhalteverfahren mit dem Kochsystem SchoKo zeichnet sich bei üblicher Verfahrensweise mit 98 °C Heißhaltetemperatur für 60 min durch eine, im Vergleich mit herkömmlichen Innenkocher- oder Außenkochersystemen (TBZ-Zunahme > 15), geringere TBZ-Zunahme während der Heißhaltephase von etwa zehn TBZ-Einheiten aus. Wenn jedoch bei nur 90 °C heißgehalten wird, reduziert sich die Zunahme auf etwa zwei TBZ-Einheiten.

Vorteile für die Geschmacksstabilität durch die geringere thermische Belastung der Würze bei einer Würzekochverfahrensweise mit 90 °C Verdampfungsbeziehungsweise Heißhaltetemperatur zeigen sich in Kapitel 4.5.3 anhand der Verkostungsergebnisse und der Alterungsindikatoren.

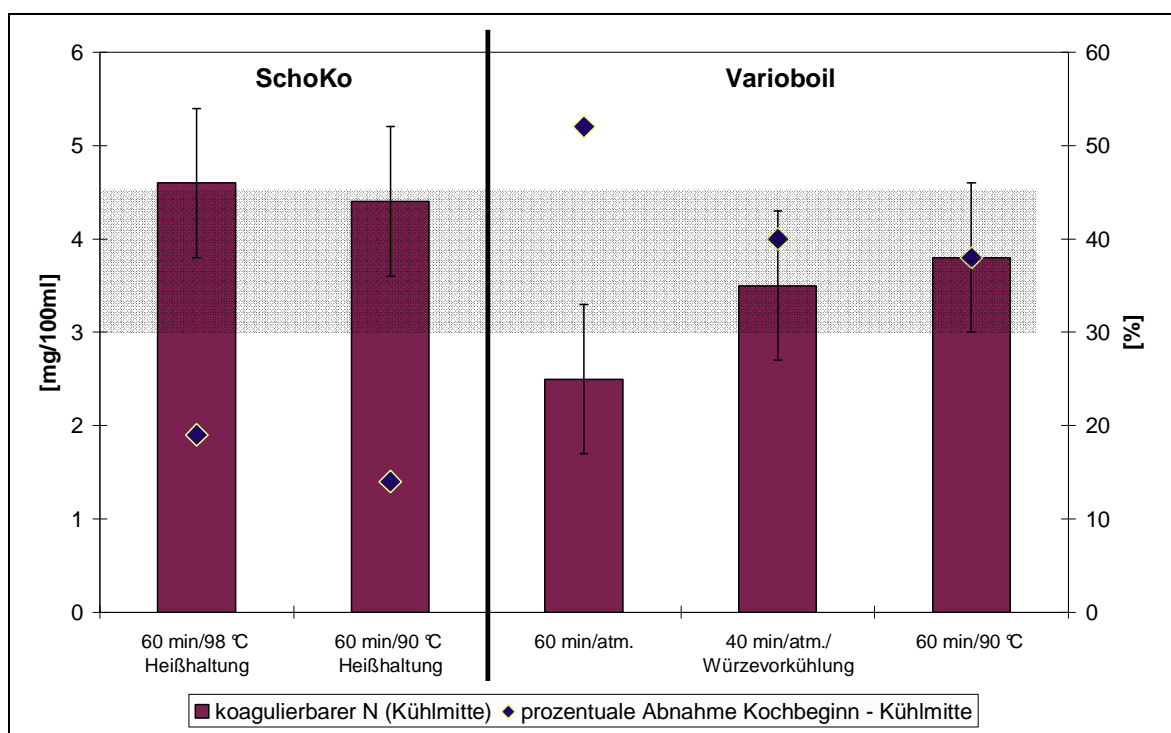
4.4.1.3 Koagulierbarer Stickstoff

In Kapitel 4.2.1.4 wurden die Ergebnisse der Laborversuche qualitativ zusammengefasst dargestellt. Die Werte des koagulierbaren Stickstoffes aus den Praxisversuchen bestätigen, dass bei schonender Verfahrensweise, also geringer thermischer Belastung (TBZ-Zunahme < 10) während des Kochprozesses weniger hochmolekularer Stickstoff koaguliert und als Bruch ausfällt.

Bezüglich der Werte zum Zeitpunkt Kühlmitte ergibt sich ein Bereich von 3,0 mg/100 ml bis 4,5 mg/100 ml (Abb. 26; Wiederholbarkeit_{95%} = 0,8; n = 3). Diese

Konzentrationen an noch koagulierbarem Stickstoff in der Kühlmitte-Würze und damit auch in der Anstellwürze können zu einer vergleichsweise schlechten kolloidalen Stabilität des fertigen Bieres führen, jedoch sind die Auswirkungen auf die Schaumqualität positiv. Um die negativen Auswirkungen einer schonenden Würzekochung gegenüber den positiven auszugleichen, kann bei solchen Endkonzentrationen eine Eiweißstabilisierung erfolgen. Die in Abbildung 26 dargestellten Ergebnisse wurden in zwei unterschiedlichen Brauereien durchgeführt und in beiden fand eine jeweils gleich dosierte Eiweißstabilisierung mit Kieselgelen statt.

Abbildung 26: Konzentrationen des koagulierbaren Stickstoffs in der Anstellwürze in Abhängigkeit vom Kochverfahren



Beim Kochsystem SchoKo resultiert aufgrund der Verfahrensweise des Heißhaltens eine grundsätzlich geringere Koagulation des Eiweißes. Um eine grobe Bruchbildung zu erhalten, ist während der Heißhaltung bei diesem System ein Laufen des Rührwerkes in der Pfanne notwendig. Die beiden Ergebnisse der SchoKo-Kochversuche liegen sehr nahe beieinander, es ist lediglich eine Tendenz zu erkennen. Die prozentuale Abnahme während der Heißhaltung bei 90 °C tendiert zu etwas geringeren Werten.

Beim System Varioboil ist der Absolutwert der 60 minütigen atmosphärischen Kochung ohne Verdampfung im Vakuum geringer als die 40 minütige atmosphärische Kochung mit Würzevorkühlung sowie die zwei 60 minütigen Vakuumkochungen bei 90 °C. Die prozentuale Abnahme ist bei der vakuumfreien atmosphärischen Kochung am höchsten.

Im Zusammenhang mit dem koagulierbaren Stickstoff sollte auch die Bruchbildung gesehen werden. Trotz der neuen Verfahrensweisen auf einem für die Würzekochung sehr niedrigen Temperaturniveau von 90 °C ergeben sich sowohl bei der Vakuumkochung wie beim Heißhalteverfahren kompakte Trubkegel (Abb. 27 und Abb. 28)

Abbildung 27: Trubkegel nach Vakuumkochung bei 90 °C für 60 Minuten (System Varioboil)

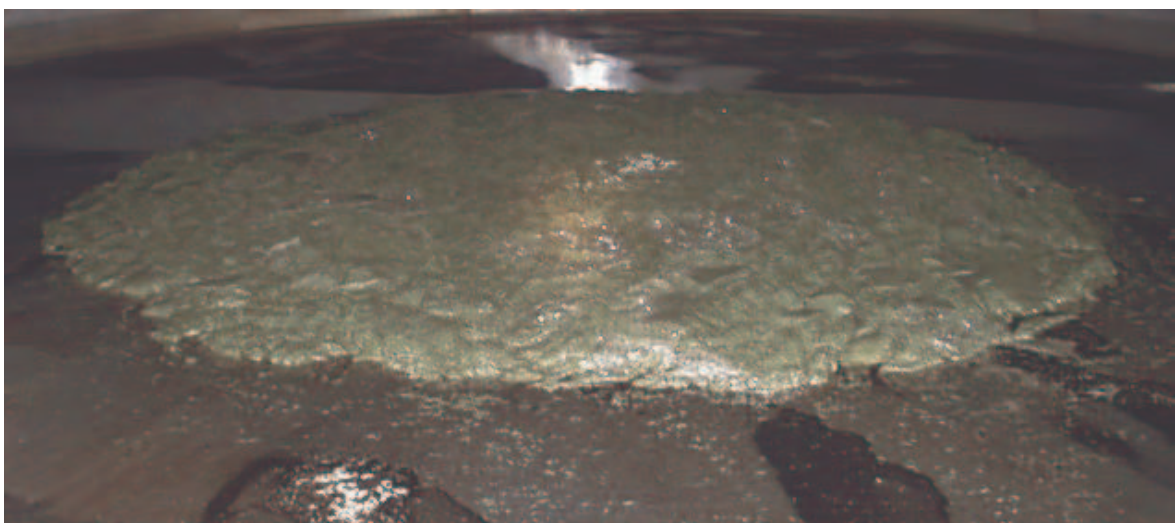
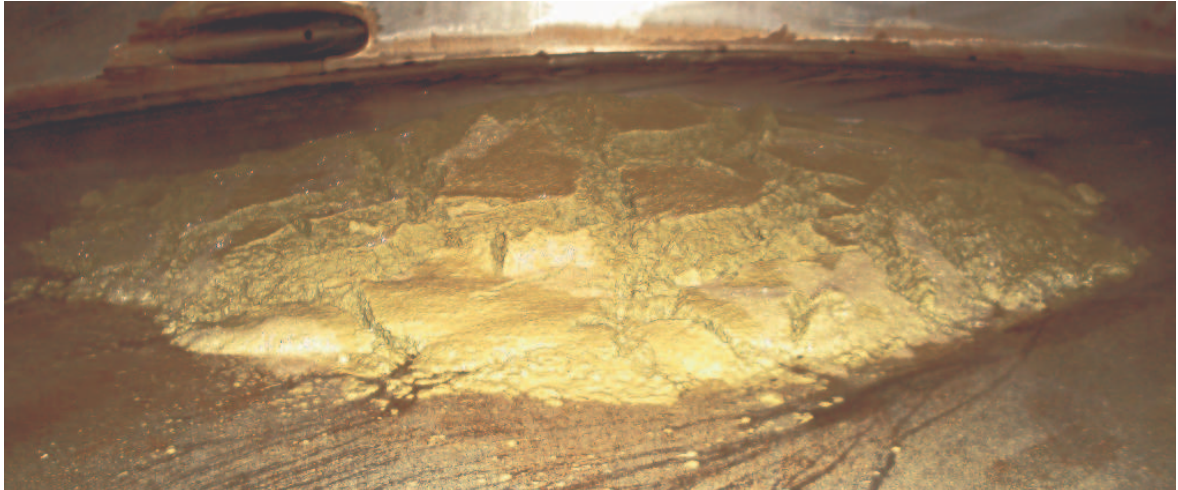


Abbildung 28: Trubkegel nach Heißhaltung bei 90 °C für 60 Minuten (System SchoKo)



4.4.2 Ausdampfindikatoren

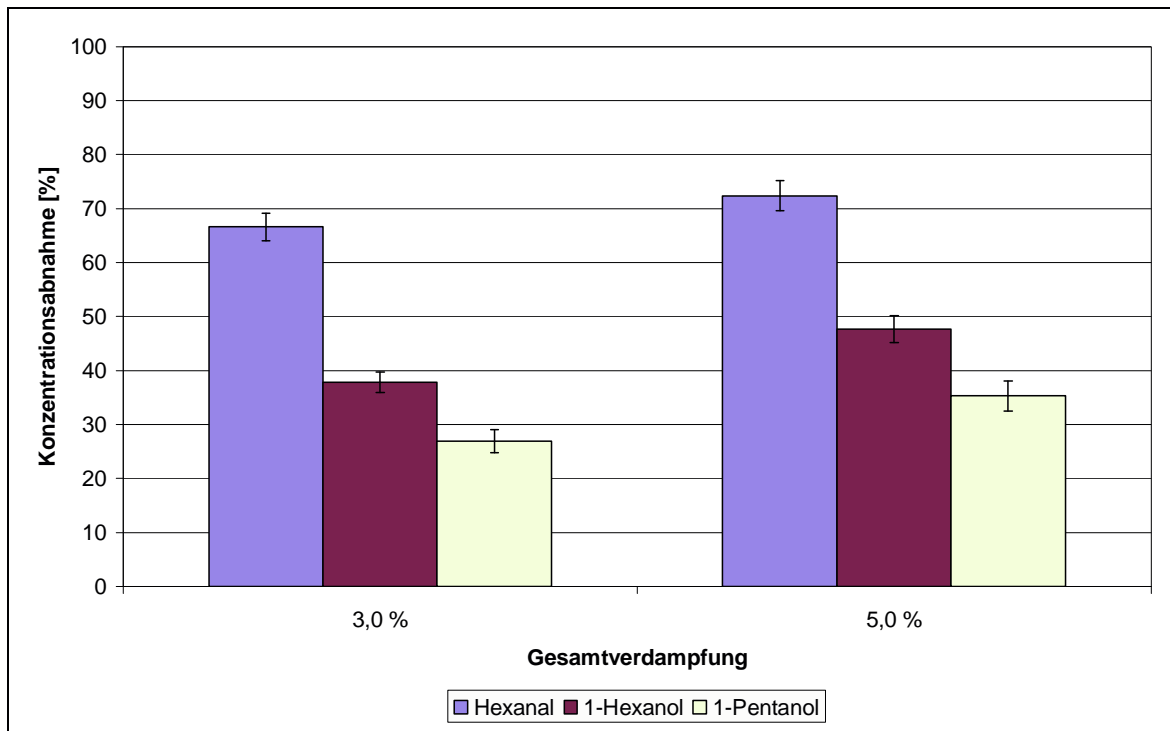
In Kapitel 4.2.2 wurde auf die Bedeutung der drei nachfolgend genannten Indikatoren für die Ausdampfung während der Würzekochung eingegangen. Ab einer stündlichen Verdampfung $> 8 \text{ %/h}$ wurden im Labormaßstab die Konzentrationen aller drei Indikatoren um mehr als 95 % reduziert, das heißt eine nahezu vollständige Ausdampfung dieser Stoffe. Bei geringeren Verdampfungen konnte keine so hohe Konzentrationsabnahme beobachtet werden, sodass diese Indikatoren zur Beurteilung der Ausdampfung der im Praxismaßstab stattgefundenen Versuche eingesetzt werden. Im Praxismaßstab sind ausschließlich Kochungen mit Gesamtverdampfungen kleiner 5,5 % betrachtet worden. Für die dargestellten Ergebnisse wurden jeweils drei Versuche ausgewertet, die Variationskoeffizienten der Analysen betragen $Vk_{\text{Hexanal}} = 3,82 \text{ %}$, $Vk_{1\text{-Hexanol}} = 5,13 \text{ %}$, $Vk_{1\text{-Pentanol}} = 7,87 \text{ %}$.

4.4.2.1 Konzentrationsänderung des Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol in Abhängigkeit der Verdampfung

Beim Würzekochsystem SchoKo erfolgt die komplette Verdampfung nach der Heißtrubabtrennung, das heißt vor dem Würzekühlen auf Anstelltemperatur. Das gesamte Würzevolumen wird durch einen Entspannungsverdampfer geleitet und es erfolgt die dem Absolutdruck in diesem Gefäß entsprechende Verdampfung von Wasser und flüchtigen Aromastoffen.

In Abbildung 29 werden die Konzentrationsabnahmen aus der Kochung mit etwa 3,0 % Gesamtverdampfung der Kochung bei etwa 5,0 % gegenübergestellt. Die drei Stoffe, welche in dieser Arbeit als Ausdampfindikatoren eingesetzt wurden, zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Der am leichtesten siedende Stoff ist das Hexanal, gefolgt von 1-Hexanol und schließlich 1-Pentanol. Zwischen Hexanal und 1-Pentanol ist der Unterschied der Konzentrationsabnahme am deutlichsten. Mehr als den Faktor 2 nimmt die Konzentration des Hexanals im Vergleich zum 1-Pentanol ab. Die Konzentrationsabnahme des 1-Hexanols liegt etwa zwischen den beiden anderen Stoffen. Die Ergebnisse der Laborversuche ließen schon darauf schließen, dass diese drei Stoffe unterschiedlich auszudampfen sind. Bei den hier dargestellten geringen Verdampfungen ergeben sich jedoch eindeutige Unterschiede hinsichtlich der Konzentrationsabnahmen.

Abbildung 29: Konzentrationsabnahmen des Hexanals, 1-Hexanols und 1-Pentanols in Abhängigkeit der Gesamtverdampfung (System SchoKo)

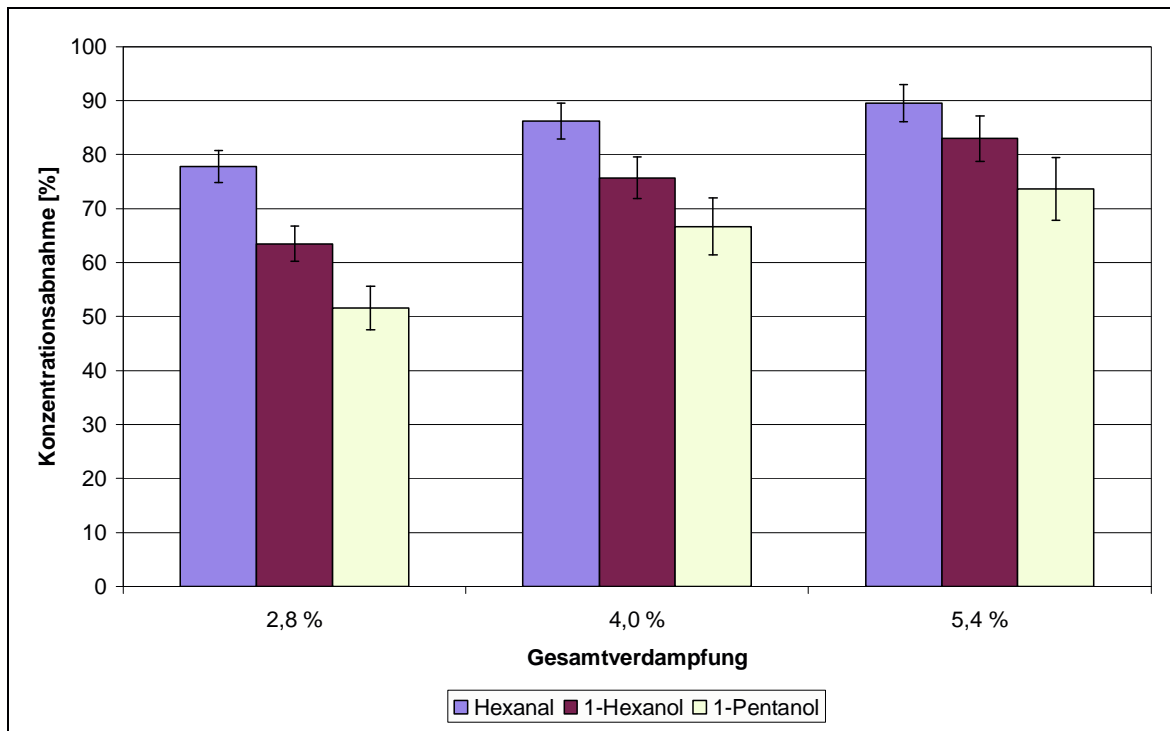


Das Würzekochsystem Varioboil ist dadurch gekennzeichnet, dass das gesamte Würzevolumen mehrmals durch den Entspannungsverdampfer geleitet wird. Im Verdampfer herrschen dabei höhere Absolutdrücke als bei der oben beschriebenen Verfahrensweise zur Verdampfung beim Kochsystems SchoKo.

Die in Abbildung 30 dargestellten Konzentrationsabnahmen zeigen auch hier einen Unterschied zwischen den drei Stoffen. Jedoch sind die Unterschiede in den Konzentrationsabnahmen nicht mehr so ausgeprägt wie bei den Versuchen mit dem Würzekochsystem SchoKo. Die Konzentrationsabnahmen liegen schon bei 2,8 % Gesamtverdampfung über 50 %.

Bei beiden Versuchsreihen bestätigt sich die Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme von der Gesamtverdampfung. Mit steigender Gesamtverdampfung ist bei allen drei Stoffen eine steigende Konzentrationsabnahme zu beobachten.

Abbildung 30: Konzentrationsabnahmen des Hexanals, 1-Hexanols und 1-Pentanols in Abhängigkeit der Gesamtverdampfung (System Varioboil)



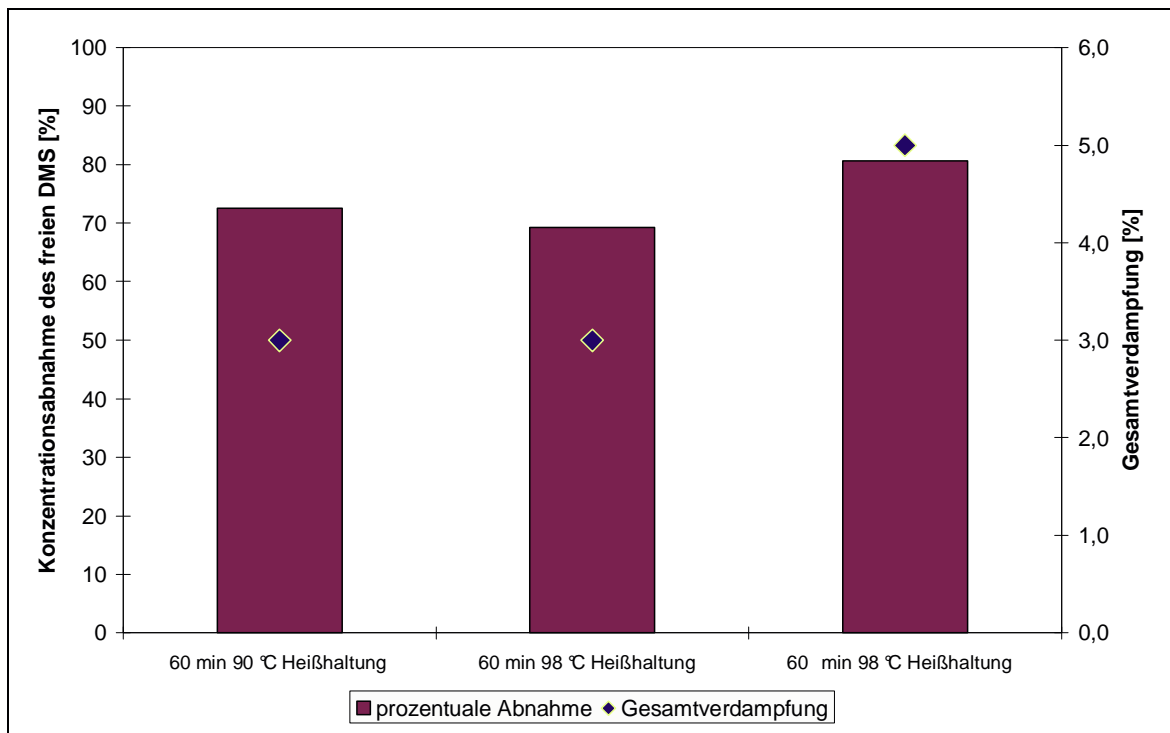
4.4.2.2 Dimethylsulfid

Die Abnahme des freien DMS variiert in Abhängigkeit der Verdampfung während der Kochung und der Nachbildung aus dem DMS-Precursor.¹³⁵ Das heißt, wenn bei gleicher Gesamtverdampfung aber niedrigerer Verdampfungstemperatur gekocht wird, bildet sich weniger freies DMS nach. Dies würde bedeuten, dass bei einer Vakuumkochung im Vergleich zu einer atmosphärischen Kochung bei sonst gleichen Bedingungen eine geringere Endkonzentration an freiem DMS nach der Verdampfungsphase bei gleicher Gesamtverdampfung resultiert.

¹³⁵ ZÜRCHER, CH., GRUSS, R., KLEBER, K.: Technologische Maßnahmen zur Reduzierung des Dimethylsulfidgehaltes im Bier. In: *EBC-Proceedings* (1979), S. 175–187.

In Abbildung 31 sind die Konzentrationsänderungen beziehungsweise -abnahmen an freiem DMS am Beispiel des Kochsystems SchoKo dargestellt.

Abbildung 31: Unterschiede in der Konzentrationsabnahme des freien DMS in Abhängigkeit der Gesamtverdampfung (System SchoKo)



Die prozentuale Abnahme des freien DMS kann nur bei der Verfahrensweise am Beispiel des Würzekochsystems SchoKo durchgeführt werden. Da hier vor der Würzekühlung das gesamte Würzevolumen nur einmal durch den Entspannungsverdampfer geleitet wird und dabei eine nur unbedeutende Nachbildung des freien DMS, während der Verdampfung erfolgen kann. Die Probenahme „Kühlmitte vor Verdampfer“ und „Kühlmitte nach Verdampfer“ stellt eine Momentaufnahme zu diesem Zeitpunkt dar, da während der gesamten Kühlbeziehungsweise Verdampfungszeit freies DMS im Whirlpool nachgebildet wird. Für alle anderen Würzekochsysteme ist eine derartige Darstellung der prozentualen Abnahme des freien DMS nicht möglich, da eine ständige Nachbildung während

der Kochphase stattfindet. Für die Bierqualität ist letztendlich die Absolutkonzentration an freiem DMS in der Anstellwürze von Bedeutung.

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuchssude bei einer Verdampfungstemperatur von 90 °C und die entsprechenden Vergleichssude weisen die in Abbildung 32 und 33 aufgeführten Konzentrationen an freiem DMS auf.

Beim System SchoKo wird mit 90 °C Heißhaltetemperatur eine etwa 60 µg/l größere Konzentrationsabnahme im Vergleich zu 98 °C Heißhaltetemperatur und jeweils gleicher Gesamtverdampfung von 3 % erreicht. Die größte Konzentrationsabnahme resultiert bei der Gesamtverdampfung von 5 %. Während der Heißhaltephase ist die Nachbildung von freiem DMS bei 90 °C erwartungsgemäß am geringsten. Dies wird in Abbildung 34 aufgrund der deutlich geringeren Konzentrationsabnahme des DMS-P bestätigt.

Abbildung 32: Konzentrationsverlauf des freien DMS zwischen Heißhaltebeginn und Ende der Verdampfung (System SchoKo)

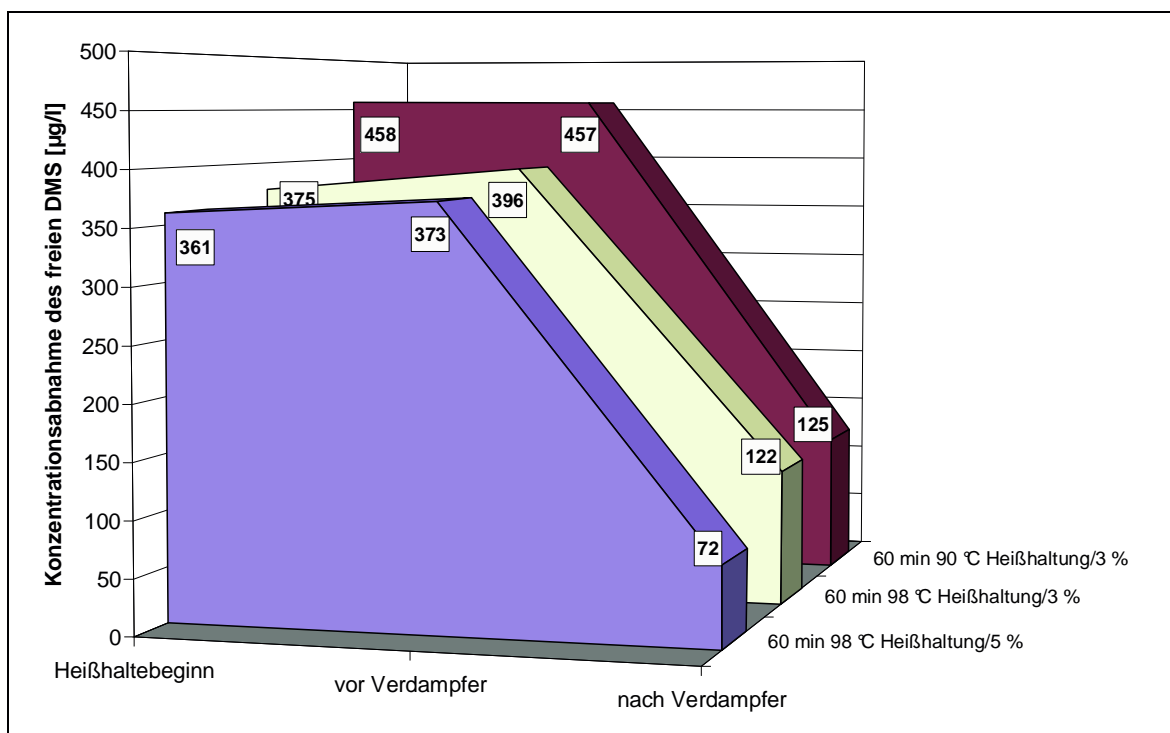
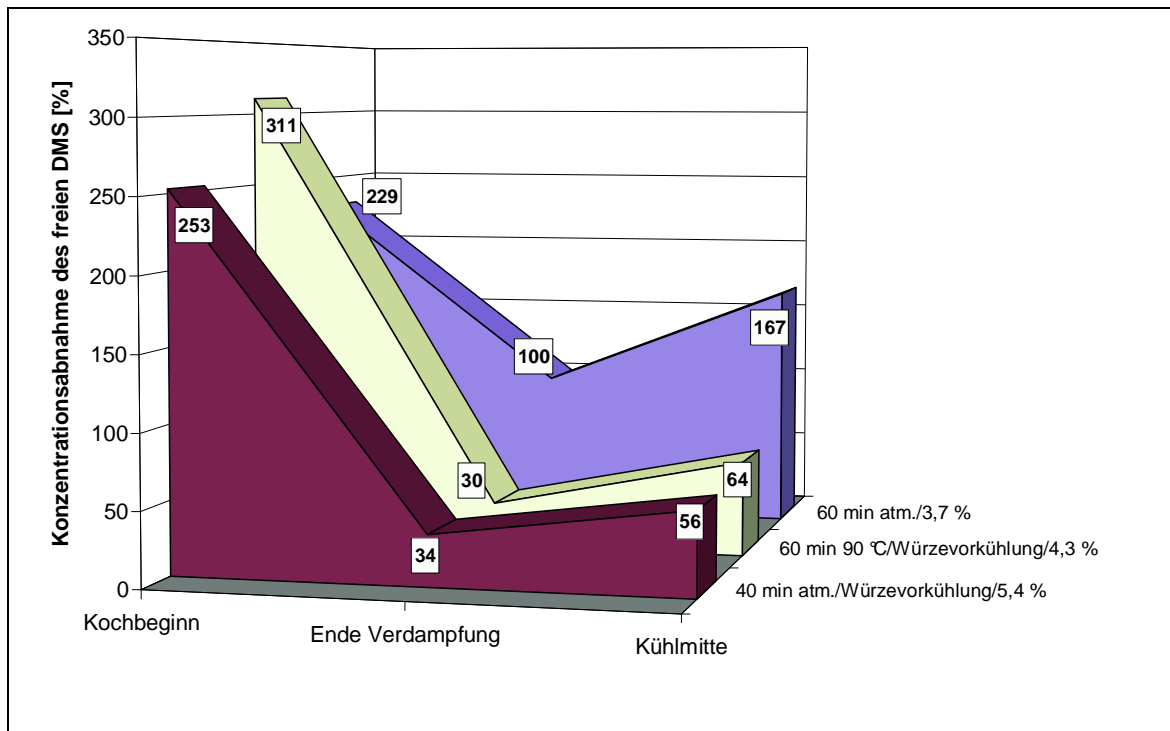


Abbildung 33: Konzentrationsverlauf des freien DMS zwischen Kochbeginn und Kühlmitte (System Varioboil)



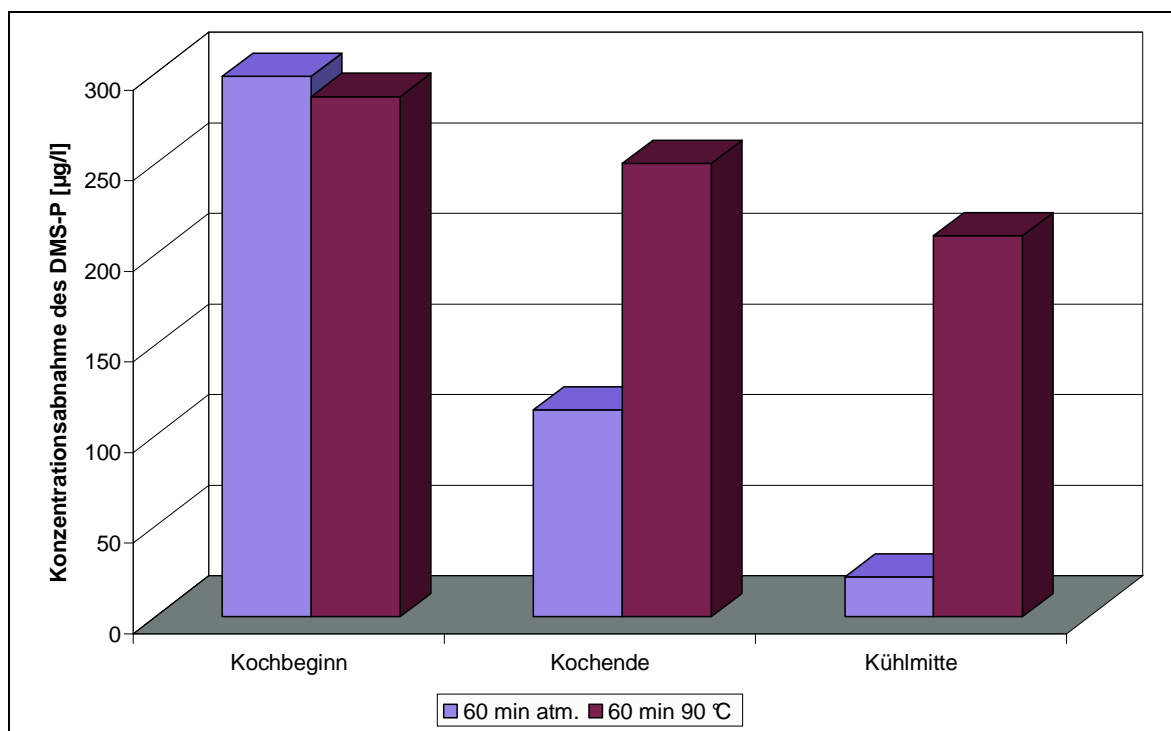
Durch die Verfahrensweise mit Würzevorkühlung und 4,3 % beziehungsweise 5,4 % Gesamtverdampfung werden beim System Varioboil die geringsten Konzentrationen an freiem DMS zum Zeitpunkt Kühlmitte und damit in der Anstellwürze erreicht. Dies erklärt sich durch die geringere Reaktionstemperatur bei gleichzeitiger Verdampfung.

In Abbildung 34 ist der Unterschied der Konzentrationsabnahme des DMS-P zwischen einer atmosphärischen und einer Kochung bei 90 °C, durchgeführt mit demselben System in derselben Brauerei, dargestellt.

Bei den in der Arbeit vorgestellten schonenden Würzekochverfahren wird mit Reaktionstemperaturen von etwa 90 °C gearbeitet. Dadurch findet eine vergleichsweise zur atmosphärischen Würzekochung geringere Konzentrationsabnahme des DMS-Precursors (DMS-P) statt. Dies führt nicht nur

hierbei, sondern generell bei schonenden Würzekochverfahren dazu, dass höhere Konzentrationen an DMS-P in der Anstellwürze vorhanden sind, welche jedoch keine Beeinträchtigung des weiteren Bierbereitungsprozesses oder der Bierqualität zur Folge haben.

Abbildung 34: Auswirkungen einer 90 °C-Würzekochung auf den Konzentrationsverlauf des DMS-P



4.4.3 Ausdampfeffizienz

In Praxisversuchen hat sich immer wieder gezeigt, dass trotz vergleichbarer Gesamtverdampfungen unterschiedliche Konzentrationsabnahmen der Ausdampfindikatoren resultieren können. Diese Konzentrationsabnahmen lassen sich durch eine dimensionslose Kennzahl, der Ausdampfeffizienz (AE), die vom entsprechenden Ausdampfindikator (z. B. Hexanal), der Gesamtverdampfung (GV) und vom Würzekochsystem abhängig ist, beschreiben. Die Ausdampfeffizienz wird folgendermaßen definiert:

$$\frac{\text{Konzentrationsabnahme}_{\text{Ausdampfindikator}} [\%]}{\text{Gesamtverdampfung} [\%]} = \text{Ausdampfeffizienz}$$

das heißt:

$$AE = \frac{(c_0 - c) \cdot 100 \%}{c_0 \cdot GV} \quad (\text{Gl. 4.4.3.1})$$

c_0 : Ausgangskonzentration des Ausdampfindikators (vor Verdampfung)

c : Endkonzentration des Ausdampfindikators (nach Verdampfung)

GV: Gesamtverdampfung

AE: Ausdampfeffizienz

Die sich aus Gleichung 4.4.3.1 ergebende Kennzahl sagt aus, dass ihr Betrag gleich der prozentualen Abnahme des jeweiligen Stoffes je Prozent Gesamtverdampfung entspricht. Das heißt, je größer der Betrag der Ausdampfeffizienz, desto mehr des Ausdampfindikators, bezogen auf die Gesamtverdampfung wird ausgedampft. Die Ausdampfeffizienz muss für jeden einzelnen Ausdampfindikator separat bestimmt werden und ihr maximal möglicher Betrag ist von der Gesamtverdampfung abhängig. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist die Ausdampfung nicht vom Würzekochsystem abhängig. Die Flüchtigkeit von Stoffen beziehungsweise der Stoffaustausch hängt also von der Temperatur, von den Partialdrücken sowie von der Konzentration des jeweiligen Stoffes in der flüssigen Phase und in der sich darüber befindenden Gasphase ab^{136, 137}. Jedoch ist die Matrix Bierwürze sehr komplex und die Durchmischungs- und Strömungsverhältnisse für die verschiedenen Würzekochsysteme sind nicht endgültig geklärt, haben aber mit Sicherheit einen wichtigen Einfluss. Somit ergeben sich hinsichtlich der Ausdampfeffizienz auch Unterschiede für die verschiedenen Würzekochsysteme.

¹³⁶ GRASSMANN, P.: *Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik*. Bd. 1 Aarau : H. R. Sauerländer & Co., 1961.

¹³⁷ LONCIN, M.: *Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie*. Aarau : Sauerländer, 1969.

Bei der Betrachtung und Bewertung eines Systems beziehungsweise einer Kochung mit dieser Kennzahl ergibt sich ein großer Fehler durch die Berechnung der Gesamtverdampfung. Alle Methoden zur Berechnung der Gesamtverdampfung, sei es über die Extraktzunahme, über die Pfanne-voll- oder Ausschlagwürzevolumina – erfasst mittels induktiver Durchflussmessgeräte – oder über die verbrauchte Wärme sind fehlerbehaftet.

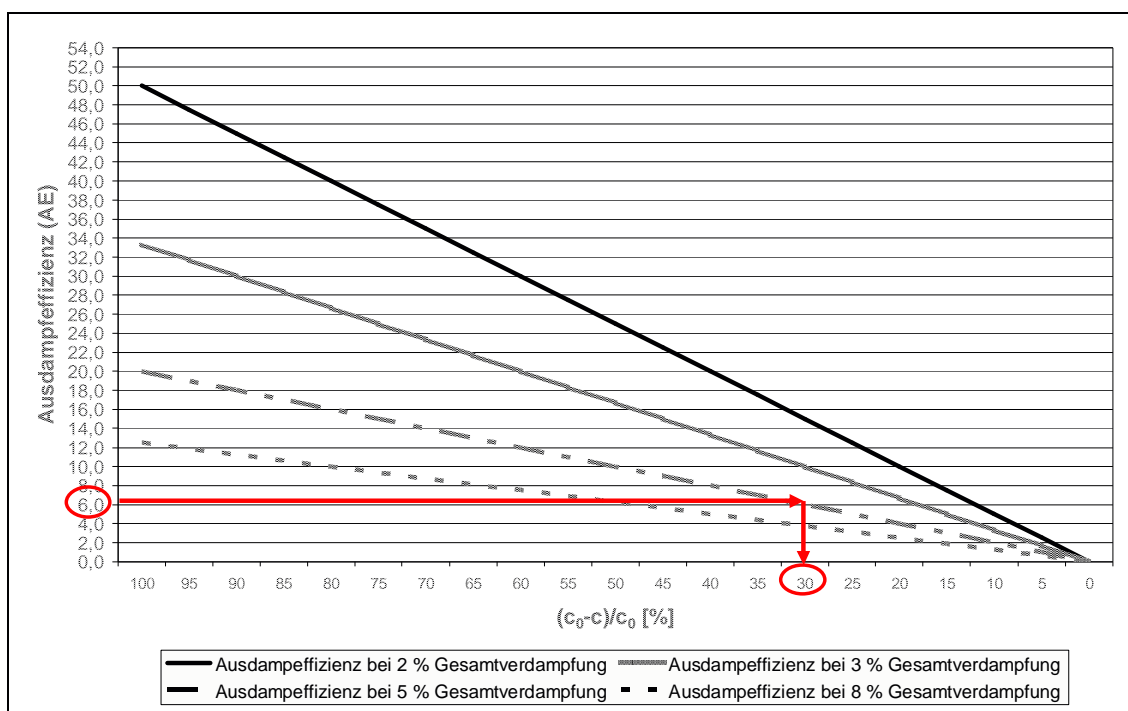
Eine mögliche Bewertung des Kochvorgangs anhand der Ausdampfeffizienz muss für den jeweils betrachteten Aromastoff beziehungsweise Ausdampfindikator durchgeführt werden, da die Flüchtigkeit der Einzelkomponenten des Mehrkomponentensystems Würze unterschiedlich ist. Diese Kennzahl kann nur für Stoffe, wie zum Beispiel Hexanal, 1-Hexanol oder 1-Pentanol, angewendet werden, die sich im Laufe der Würzekochung nicht nachbilden.

Die in Tabelle 15 aufgelisteten Werte bilden die rechnerische Grundlage zur Bestimmung der Ausdampfeffizienz. Aus dieser Tabelle lässt sich Abbildung 36 erstellen. Diese Darstellung dient als Werkzeug zur graphischen Bestimmung eines gesuchten Wertes, wenn zwei von drei Werten bekannt sind. Das heißt, wenn zum Beispiel bei 6 % Gesamtverdampfung eine Ausdampfeffizienz von 10,0 angenommen wird, würde dies einer Konzentrationsabnahme des betrachteten Stoffes von 60 % während der Kochung bedeuten.

Tabelle 15: Wertetabelle zur Bestimmung der Ausdampfeffizienz

$(c_0-c)/c_0$ [%]	Gesamtverdampfung [%]												
	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
100	50,0	40,0	33,3	28,6	25,0	22,2	20,0	18,2	16,7	15,4	14,3	13,3	12,5
95	47,5	38,0	31,7	27,1	23,8	21,1	19,0	17,3	15,8	14,6	13,6	12,7	11,9
90	45,0	36,0	30,0	25,7	22,5	20,0	18,0	16,4	15,0	13,8	12,9	12,0	11,3
85	42,5	34,0	28,3	24,3	21,3	18,9	17,0	15,5	14,2	13,1	12,1	11,3	10,6
80	40,0	32,0	26,7	22,9	20,0	17,8	16,0	14,5	13,3	12,3	11,4	10,7	10,0
75	37,5	30,0	25,0	21,4	18,8	16,7	15,0	13,6	12,5	11,5	10,7	10,0	9,4
70	35,0	28,0	23,3	20,0	17,5	15,6	14,0	12,7	11,7	10,8	10,0	9,3	8,8
65	32,5	26,0	21,7	18,6	16,3	14,4	13,0	11,8	10,8	10,0	9,3	8,7	8,1
60	30,0	24,0	20,0	17,1	15,0	13,3	12,0	10,9	10,0	9,2	8,6	8,0	7,5
55	27,5	22,0	18,3	15,7	13,8	12,2	11,0	10,0	9,2	8,5	7,9	7,3	6,9
50	25,0	20,0	16,7	14,3	12,5	11,1	10,0	9,1	8,3	7,7	7,1	6,7	6,3
45	22,5	18,0	15,0	12,9	11,3	10,0	9,0	8,2	7,5	6,9	6,4	6,0	5,6
40	20,0	16,0	13,3	11,4	10,0	8,9	8,0	7,3	6,7	6,2	5,7	5,3	5,0
35	17,5	14,0	11,7	10,0	8,8	7,8	7,0	6,4	5,8	5,4	5,0	4,7	4,4
30	15,0	12,0	10,0	8,6	7,5	6,7	6,0	5,5	5,0	4,6	4,3	4,0	3,8
25	12,5	10,0	8,3	7,1	6,3	5,6	5,0	4,5	4,2	3,8	3,6	3,3	3,1
20	10,0	8,0	6,7	5,7	5,0	4,4	4,0	3,6	3,3	3,1	2,9	2,7	2,5
15	7,5	6,0	5,0	4,3	3,8	3,3	3,0	2,7	2,5	2,3	2,1	2,0	1,9
10	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3
5	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Abbildung 35: Bestimmung der prozentualen Konzentrationsabnahme eines Stoffes bei einer bestimmten Gesamtverdampfung



Darüber hinaus können typische Bereiche für verschiedene Würzekochsysteme erarbeitet werden (z. B. Datenblatt vom Hersteller), indem die Ergebnisse aus Praxisversuchen für die jeweilige Substanz in das Schaubild für die Ausdampfeffizienz (Abb. 36–38) eingezeichnet werden. Dadurch hat man die Möglichkeit zu überprüfen, ob das entsprechende System innerhalb bekannter und typischer Parameter bezüglich der Aromastoffausdampfung arbeitet.

Die in den Abbildungen 36 bis 38 dargestellten durchgezogenen Linien entsprechen den Werten für die Ausdampfeffizienz bei 100 %, 50 % und 10 % Konzentrationsabnahme zur Ausgangskonzentration. Über der durchgezogenen 100 %-Linie kann kein Wert liegen, sie definiert die maximal möglichen Werte für die Ausdampfeffizienz in Abhängigkeit der Gesamtverdampfung. Die durch gestrichelte Linien verbundenen Punkte spiegeln die Ausdampfeffizienzen des betrachteten Ausdampfindikators bei einer bestimmten Verdampfung für das jeweilige System (A, B, C) wieder. Die Diagramme Abbildung 36 bis 38 werden erstellt, indem die Ausdampfeffizienz unter Nutzung von Tabelle 15 oder Abbildung 35 bei bekannter Konzentrationsabnahme und Gesamtverdampfung festgestellt und eingetragen wird.

Es wurden bei den Abbildungen 36 bis 38 zum Vergleich Werte für die Ausdampfeffizienz eines Innenkochersystems (C) mit eingetragen. Anhand der Verläufe für Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol wird deutlich, dass jedes System seinen eigenen charakteristischen Verlauf bezüglich der Ausdampfeffizienz bei verschiedenen Gesamtverdampfungen aufweist.

Abbildung 36: Würzekochsystem-spezifische Ausdampfeffizienz für Hexanal

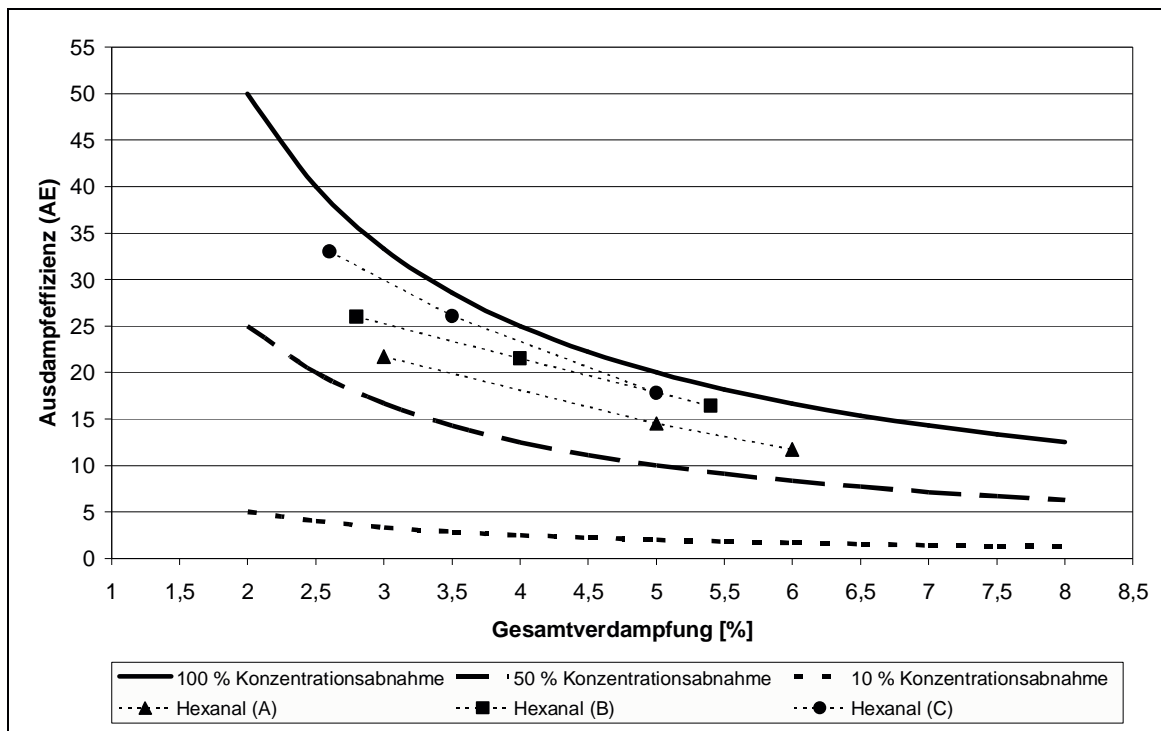


Abbildung 37: Würzekochsystem-spezifische Ausdampfeffizienz für 1-Hexanol

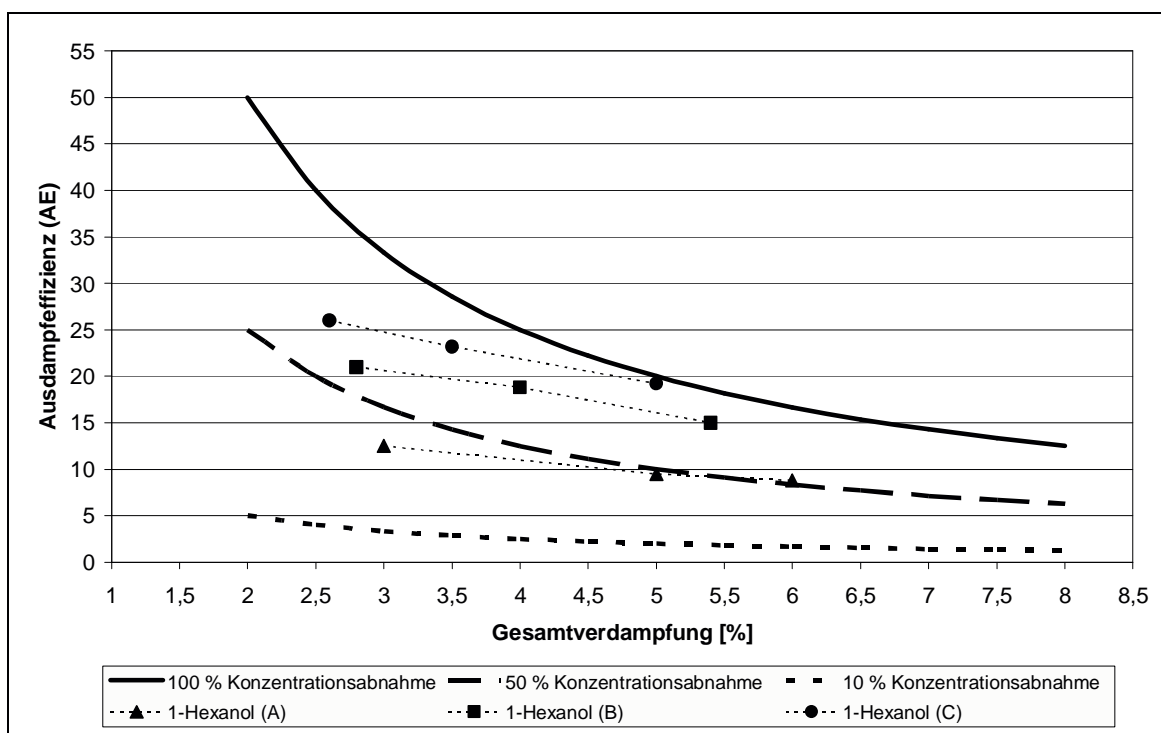
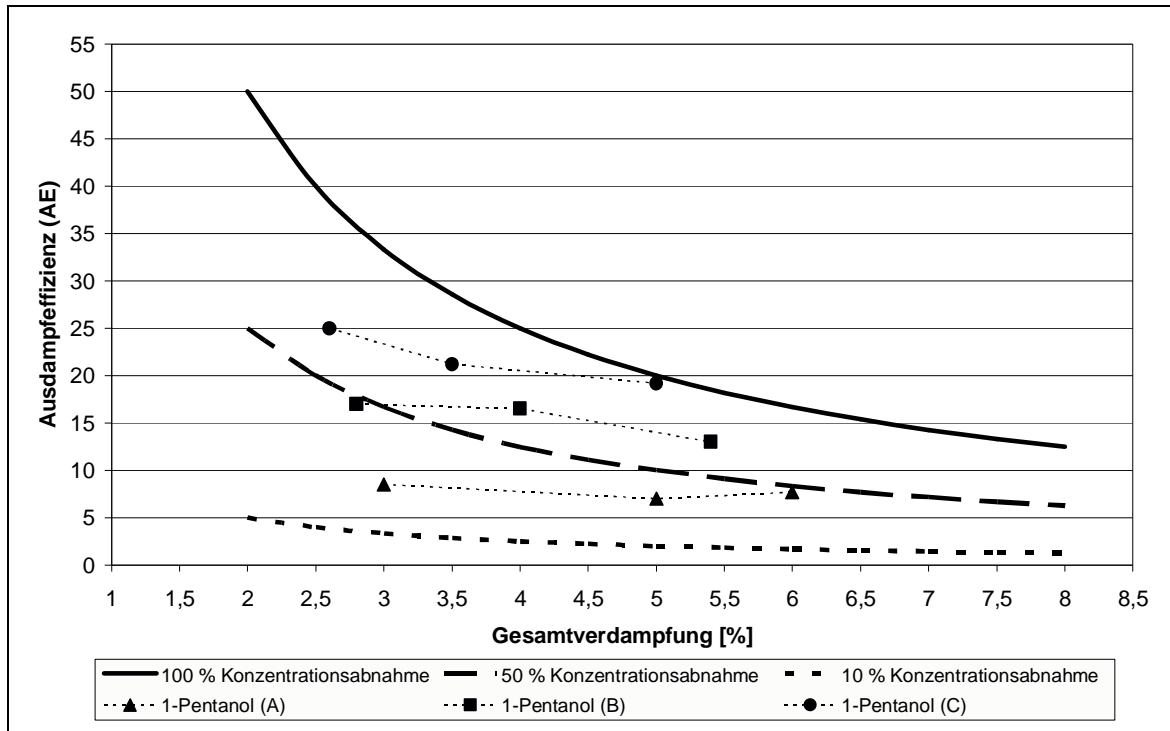


Abbildung 38: Würzekochsystem-spezifische Ausdampfeffizienz für 1-Pentanol



4.4.4 Zusammenfassung der Würzeanalysergebnisse

Aus den Laborversuchen hat sich die Aminosäure L-Glutamin als thermischer Indikator für die Belastung der Würze durch die Würzekochung ergeben. Die Konzentrationsabnahme des L-Glutamins korreliert mit der Zunahme der TBZ. Hierfür wurden die Werte aus neun Praxisversuchen verglichen, wobei sich eine Korrelation mit einem Signifikanzniveau von 99,9 %, bei einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,922$ ergab. Damit hat sich im Praxismaßstab die Eignung dieser Aminosäure als thermischer Indikator bestätigt.

Innerhalb der Versuche mit einer Verdampfungs- beziehungsweise Heißhaltetemperatur von 90 °C haben sich die TBZ-Zunahmen im Vergleich zu den sonst für die jeweiligen Systeme üblichen Kochverfahren um teilweise über 50 % verringert. Aufgrund dieser geringeren thermischen Belastung der Versuchssude, resultierten höhere Konzentrationen an koagulierbarem Stickstoff in der Anstellwürze. Das erreichte Konzentrationsniveau schonend hergestellter Würzen

lag bei etwa 30–45 mg/l. Im Vergleich dazu sind für klassische atmosphärische Kochungen durchschnittlich 15–25 mg/l üblich.

Im Vergleich zu den Laborversuchen wurden im industriellen Maßstab geringere Konzentrationsabnahmen der drei hier betrachteten Ausdampfindikatoren Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol beobachtet. Es bestätigten sich die Laborversuche dahingehend, das 1-Pentanol von den drei hier betrachteten leicht flüchtigen Ausdampfindikatoren die vergleichsweise geringsten Konzentrationsabnahmen aufwies. Hexanal hingegen wies die vergleichsweise höchste Konzentrationsabnahme auf.

Die dargestellten Werte für das freie DMS bestätigen (Gesamtverdampfungen 3–5,5 %), dass eine stärkere Ausdampfung und damit eine niedrigere Konzentration des freien DMS in der Anstellwürze durch eine höhere Gesamtverdampfung möglich ist. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die temperaturabhängige Umwandlung von DMS-P in freies DMS. Die Reaktionstemperatur für die DMS-P-Umwandlung ist bei 90 °C geringer als bei atmosphärischen Kochbedingungen, also entsteht weniger freies DMS. Während der Heißhaltezeit resultiert sowohl durch die geringere Kochtemperatur der Vakuumkochung, als auch durch die geringere Heißhaltetemperatur (jeweils 90 °C) eine niedrige Whirlpooltemperatur und somit eine geringere Nachbildung des freien DMS.

Die Ausdampfeffizienz stellt eine dimensionslose Kennzahl dar, die für den jeweiligen Ausdampfindikator bei entsprechender Gesamtverdampfung berechnet werden kann. Das heißt, ihr Betrag entspricht der prozentualen Abnahme des jeweiligen Stoffes je Prozent Gesamtverdampfung. Je größer der Betrag der Ausdampfeffizienz, desto mehr eines bestimmten Stoffes, in Bezug auf die Gesamtverdampfung wird somit ausgedampft. Die Ausdampfeffizienz muss für jeden einzelnen Ausdampfindikator separat bestimmt werden und ihr maximal möglicher Betrag hängt von der Gesamtverdampfung ab.

4.5 Bieranalysen der Praxisversuche

4.5.1 Schaum

Für untergärige Biere gelten nach MEBAK¹³⁸ Schaumzerfallszeiten kleiner 220 Sekunden als schlecht, Zeiten größer 300 Sekunden als sehr gut. Für die in Tabelle 16 aufgeführten Versuchsbiere ergab sich bei 60 minütiger atmosphärischer Kochung eine Schaumzerfallszeit von 243 Sekunden und bei der 60 minütigen Vakuumkochung mit 90 °C 267 Sekunden. Bei den Heißhalteversuchen fielen die Unterschiede zwischen der herkömmlichen Verfahrensweise mit einer 60-minütigen Heißhaltung bei 98 °C sowie der neuen Verfahrensweise bei 90 °C deutlicher aus. Hier konnte die Schaumzerfallszeit von 267 Sekunden auf sehr gute 303 Sekunden gesteigert werden. Gegenüber der 60-minütigen atmosphärischen Kochung ergibt sich bei der 60-minütigen Vakuumkochung mit 90 °C eine Verbesserung der Schaumhaltbarkeit um 24 Sekunden, bei den Heißhalteversuchen um 36 Sekunden. Wenn die Wiederholbarkeit $r_{95\%} = 9$ Sekunden (Signifikanzniveau von 95 %) dieser Schaumanalysenmethode zu Grunde gelegt wird, ist die Schaumhaltbarkeit der Biere aus den Versuchssuden eindeutig besser.

Tabelle 16: Schaumstabilität in Abhängigkeit des Kochverfahrens

60 min atm. Kochung	60 min bei 90 °C Vakuumkochung	60 min bei 98 °C Heißhaltung	60 min bei 90 °C Heißhaltung
243	267	267	303

Die Versuche wurden in der jeweiligen Brauerei mit vergleichbaren Rohstoffqualitäten, gleicher Verfahrensweise bis zur Kochung und nach der Kochung durchgeführt. Jedoch haben für die Schaumhaltbarkeit verschiedene Faktoren, wie die Hefequalität, der Vitalitätszustand der Hefe, die Anzahl der Führungen und Rohstoffschwankungen auch innerhalb einer Malzcharge einen

¹³⁸ MIEDANER, H. (Hrsg.): *Brautechnische Analysenmethoden (MEBAK)*. Band II, 4. Aufl., 2002.

großen Einfluss. Diese Ergebnisse lassen jedoch in jedem Fall den Schluss zu, dass aufgrund der schonenden Würzekoch-Verfahrensweise eine deutliche Verbesserung der Schaumhaltbarkeit zu erreichen ist.

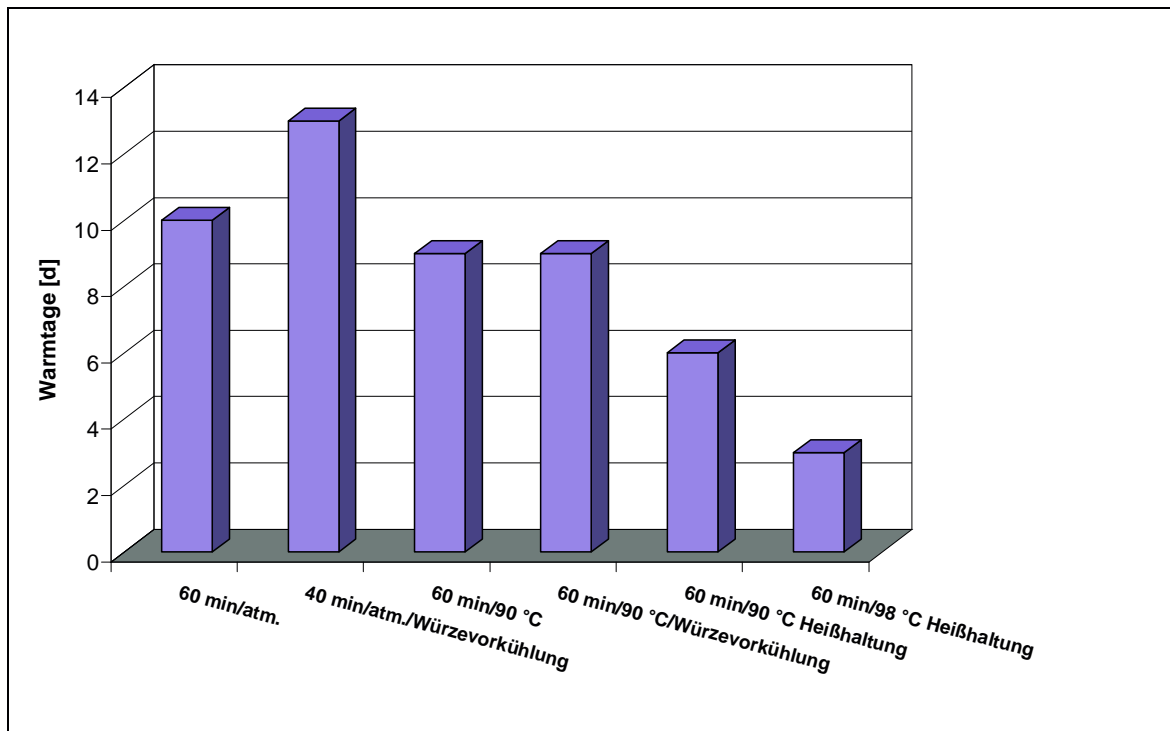
4.5.2 Kolloidale Stabilität

Die kolloidale Stabilität eines Bieres hängt stark mit der noch vorhandenen Konzentration an hochmolekularen Stickstoffverbindungen zusammen¹³⁹. Moderne Würzekochsysteme zeichnen sich durch eine schonende Verfahrensweise aus, woraus höhere Konzentrationen an hochmolekularen Substanzen im Bier resultieren, da sie während der Kochung nicht als Bruch ausgeschieden werden. Um der Trübungsneigung und damit einer Verschlechterung der kolloidalen Stabilität des Bieres durch die höheren Konzentrationen entgegenzuwirken, kann eine eiweißseitige Stabilisierung mit Bentoniten oder Kieselgelen erfolgen. Diese Stabilisierungsmaßnahmen haben jedoch einen negativen Einfluss auf die Schaumstabilität, denn ein Vorteil hochmolekularer Substanzen zeigt sich in einer Verbesserung der Schaumstabilität (Kap. 4.5.1).

Die Versuchsbiere aus den jeweiligen Brauereien wurden mit Kieselgelen stabilisiert. Diese Stabilisierungen schränken nicht die Aussage der dargestellten Warmtage ein (Abb. 39), da in der jeweiligen Brauerei über den gesamten Versuchszeitraum die gleichen Zugaben an Stabilisierungsmitteln erfolgten und damit die Vergleichbarkeit gewährleistet ist.

¹³⁹ NARZIß, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005

Abbildung 39: Warmtage in Abhängigkeit des Kochverfahrens



Das Versuchsbier aus der 90 °C-Vakuumkochung ist tendenziell etwas schlechter als die im Vergleich dazu unter atmosphärischen Kochbedingungen hergestellten Biere. Aufgrund der schonenden Würzebehandlung und den damit verbundenen höheren Konzentrationen hochmolekularer Substanzen, ergibt sich ein großes schaumpositives Potential für das Bier, aber auch negative Auswirkungen auf die kolloidale Stabilität des Bieres. Man hat jedoch die Möglichkeit durch die Stabilisierung eine Balance zwischen Schaumstabilität und chemisch-physikalischer Stabilität zu finden.

Schonendere Kochverfahren erhalten mehr hochmolekulare Substanzen, die sich nachteilig auf die kolloidale Stabilität auswirken und eine vergleichsweise geringere Anzahl der Warmtage ergeben. Daher lässt sich die doppelt so hohe Anzahl an Warmtagen des 90 °C-Heißhalteversuchs gegenüber dem 98 °C-Heißhalteversuch nicht auf das Kochverfahren zurückführen. Der große Unterschied ist mit Analysefehlern oder Qualitätsschwankungen innerhalb einer Charge im

Zusammenhang mit dem Bügelverschluss-Gebinde zu erklären. Daher sollten diese Werte unter Vorbehalt betrachtet werden.

Die verschiedenen Niveaus an Warmtagen der zwei Kochsysteme stimmen mit den bisherigen anderen Untersuchungen, wie die Konzentrationen des koagulierbaren Stickstoffs oder des Schaums überein. Grundsätzlich beinhalten die Würzen und Biere aus der Brauerei mit dem Würzekochsystem SchoKo höhere Konzentrationen an hochmolekularen Substanzen.

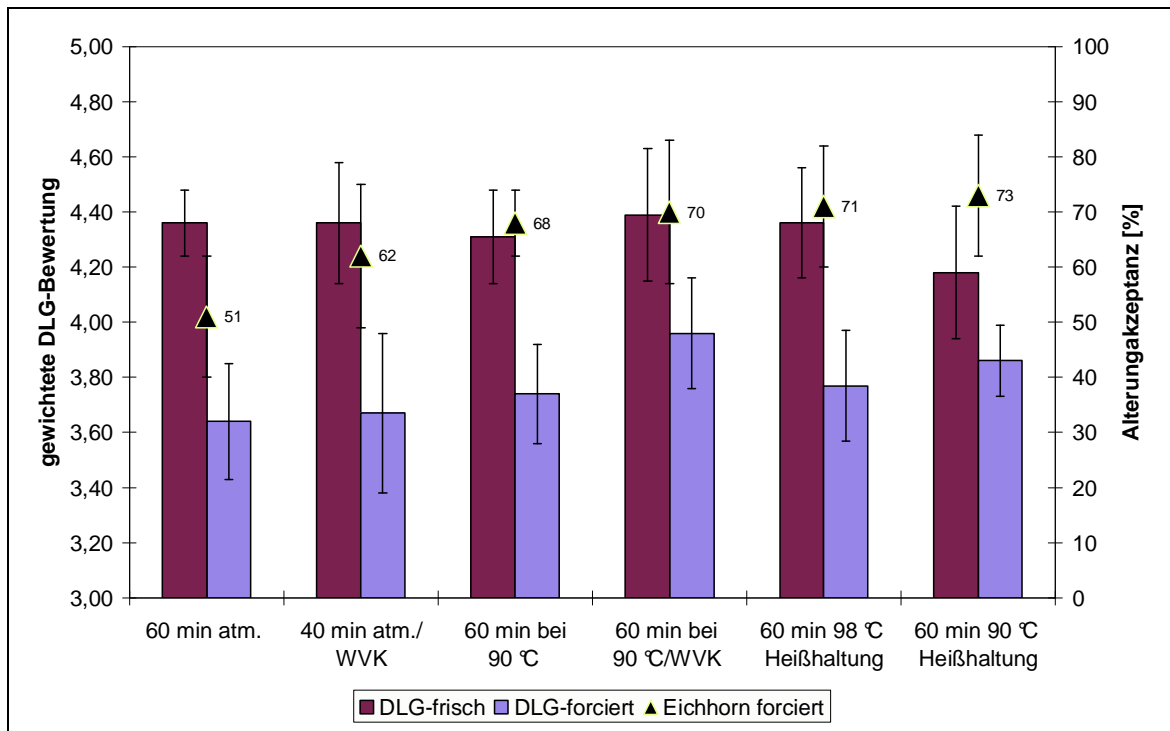
4.5.3 Verkostung nach DLG und EICHHORN frischer und forcierter Biere

Durch eine Verkostung nach den DLG-Verkostungskriterien kann einfach und präzise beurteilt werden, ob ein Bier seinen typischen Charakter hat oder deutliche Fehlgerüche aufweist. Darüber hinaus ermöglichen Alterungsverkostungen der forciert gealterten Biere (24 h schütteln und 96 h bei 40 °C) nach EICHHORN¹⁴⁰, eine Bewertung und Einschätzung der zu erwartenden Alterungsstabilität.

Alle verkosteten Biere sind frisch nahezu identisch bewertet worden, wobei sich das Geschmacksprofil dahingehend verändert hat, dass die schonender hergestellten Biere weicher und etwas voller erschienen (Kap. 4.5.5). Bei der Bewertung der Alterungsakzeptanz (Abb. 40) und der gewichteten Bewertung der Alterung wurden die Biere aus der 90 °C-Vakuumkochung besser bewertet. Aufgrund der Vertrauensbereiche, die in Abbildung 40 eingetragen sind kann von einer tendenziellen Verbesserung der Geschmacksstabilität gesprochen werden. Diese Verbesserung stimmt, wie schon bei den Laborversuchen festgestellt, mit den Zunahmen der Alterungsindikatoren in Kapitel 4.5.4 überein.

¹⁴⁰ EICHHORN, P.: *Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres.* TU-München/Weihenstephan, Diss., 1991.

Abbildung 40: Verkostungsergebnisse der frischen und forcierten Biere



4.5.4 Alterungsindikatoren der verkosteten Biere

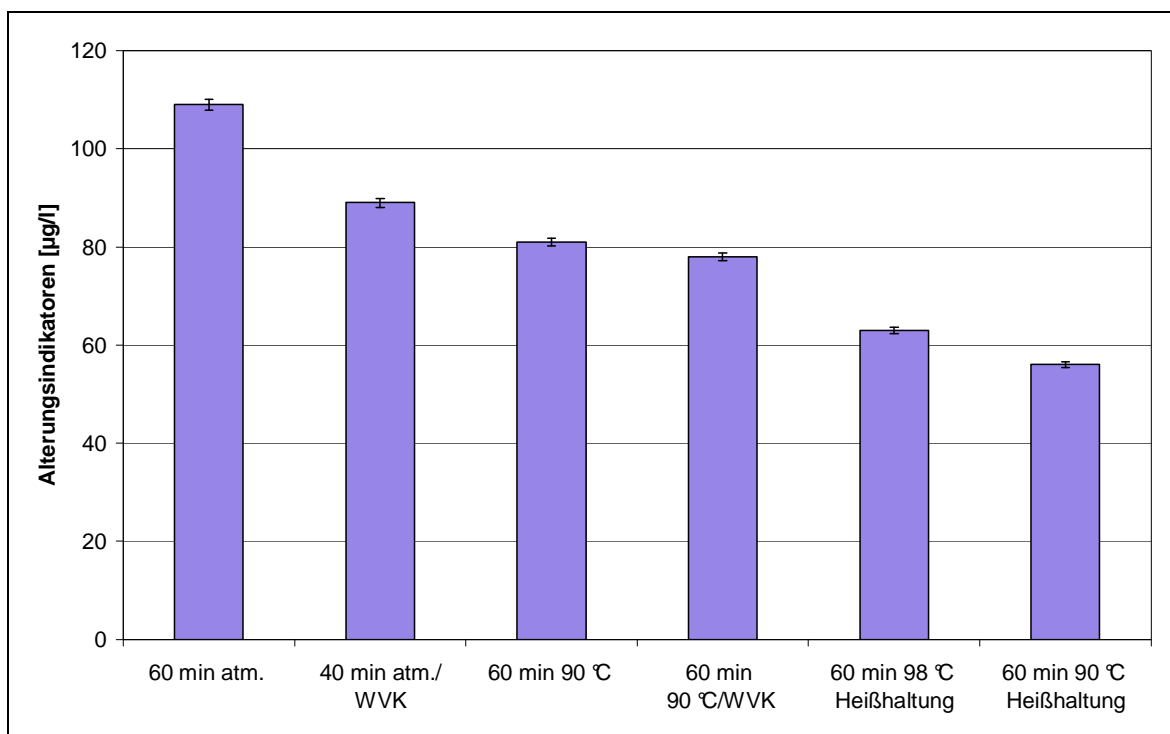
Die Werte der in Abbildung 41 dargestellten Alterungsindikatoren sind Summenwerte der Substanzen: 3-Methylbutanal, 2-Furfural, 5-Methylfurfural, Benzaldehyd, 2-Phenylethanal, Bernsteinsäure-diethylester, Phenyl-essigsäure-ethylester, 2-Acetylfuran, 2-Propionylfuran und γ -Nonalacton.

Die Konzentrationszunahmen dieser Alterungsindikatoren, der in allen Versuchen gleich forciert gealterten Biere, stimmen mit dem Alterungsgeschmackseindruck der Verkostungen (Kap. 4.5.3) weitgehend überein.

Aufgrund der geringeren thermischen Belastung der Würze durch die schonenden Kochungen bilden sich weniger geschmacksrelevante Stoffe, wie die oben genannten Alterungsindikatoren, während der Lagerung des Bieres in der Flasche nach. Aus den Versuchen konnte zwischen der 60-minütigen atmosphärischen Kochung und der 60-minütigen Heißhaltung bei 90 °C eine Halbierung der

Zunahme an Alterungsindikatoren der frischen Biere zu den forciert gealterten Bieren beobachtet werden. Sensorisch werden die Biere dadurch länger als frisch bewertet, d. h. eine schonende Würzekochung führt zu einer besseren Geschmacksstabilität des Bieres.

Abbildung 41: Zunahmen der Alterungsindikatoren nach forcierter Alterung der Biere



4.5.5 Beschreibende Verkostung der frischen und forcierten Biere

Abgesehen von den Verkostungen nach DLG-Kriterien ist bei einer gravierenden Änderung des Kochverfahrens, was bei Koch- beziehungsweise Heißhaltetemperaturen von 90 °C der Fall ist, eine Bewertung des Geschmacksprofils der Biere notwendig. Hierzu wurden die Biere aus der 90 °C-Vakuumkochung mit denen, in derselben Brauerei mit demselben System, unter atmosphärischen Kochbedingungen hergestellten Bieren einer beschreibenden Verkostung unterzogen. Im frischen Zustand wurden sowohl die

Biere aus der 90 °C-Vakuumkochung mit anschließender Würzevorkühlung auf 82 °C, als auch die aus dem gleichen Verfahren stammenden, jedoch ohne Würzevorkühlung verkostet und bewertet (Abb. 42). Zwischen diesen beiden Bieren ergab sich kaum ein Unterschied, auch hinsichtlich der Zunahme der Alterungsindikatoren waren die Unterschiede so gering, dass im forciert gealterten Zustand lediglich die zwei unterschiedlichsten Biere bezüglich des Herstellungsverfahrens verkostet wurden (Abb. 43). Der deutlichste Unterschied war in der Bewertung des Geschmackseindrucks „gekochtes Gemüse“ festgestellt worden. Dies stimmt mit den Analyseergebnissen des freien DMS in der Anstellwürze überein. Hier wurde bei dem unter atmosphärischen Bedingungen hergestellten Bier eine Konzentration von 167 µg/l freies DMS gemessen, ein Wert, der deutlich über den in der Literatur genannten 100 µg/l liegt¹⁴¹. Hinsichtlich der anderen Geschmacksattribute zeichnet sich das Bier aus der 90 °C-Vakuumkochung durch einen vollmundigeren und auch üppigeren Charakter aufgrund stärkeren Gewichtungen der Attribute fruchtig, blumig und süßlich aus. Im forciert gealterten Zustand (Abb. 43) gleichen sich die Linien aneinander an, jedoch parallel verschoben. Das schonender hergestellte Bier ist voller und wird in allen genannten Geschmacksattributen stärker bewertet.

¹⁴¹ ANNESS B. J., BAMFORTH C. W.: Dimethyl Sulfide – a Review. In: *J. Inst. Brew.* (1982), July-August, Vol. 88, S. 244–252.

Abbildung 42: Geschmacksprofile der frischen Versuchsbiere (System Varioboil)

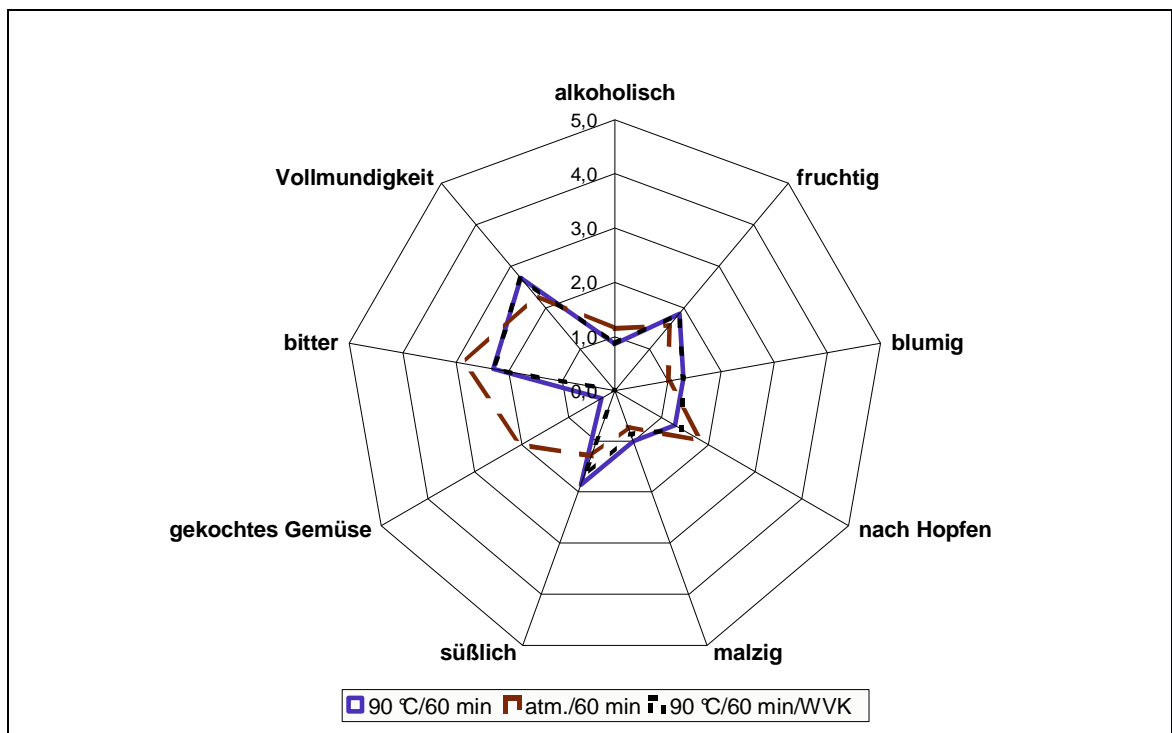
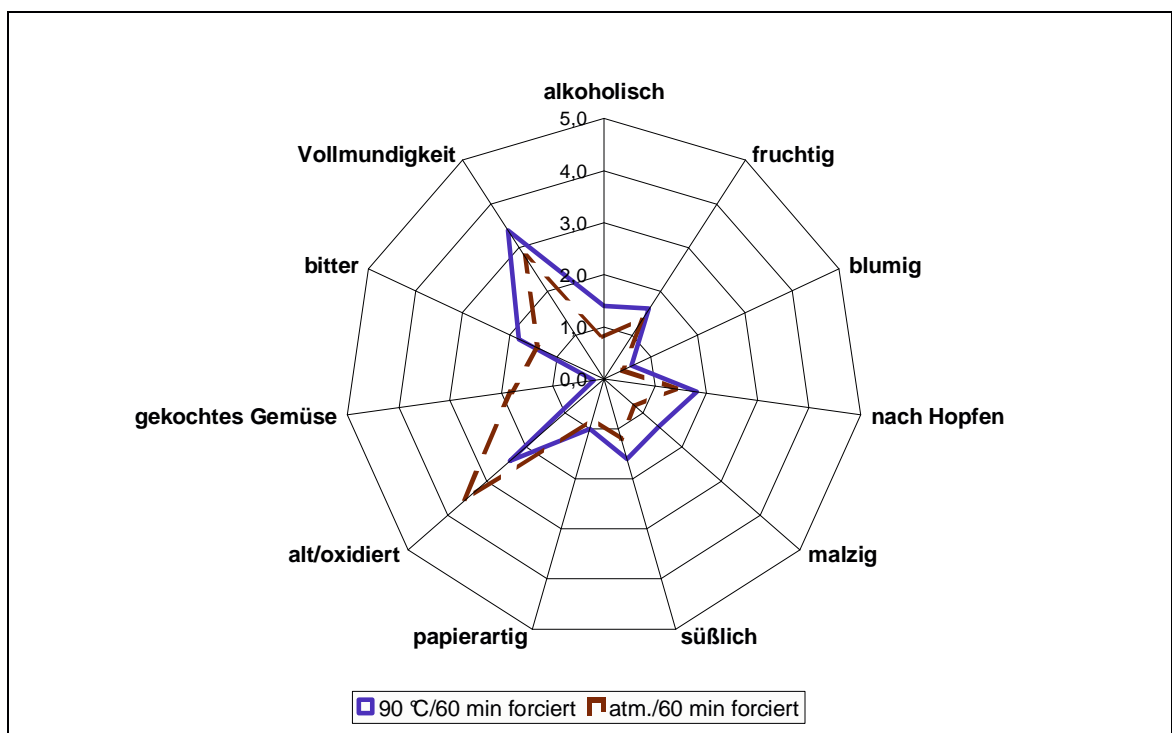
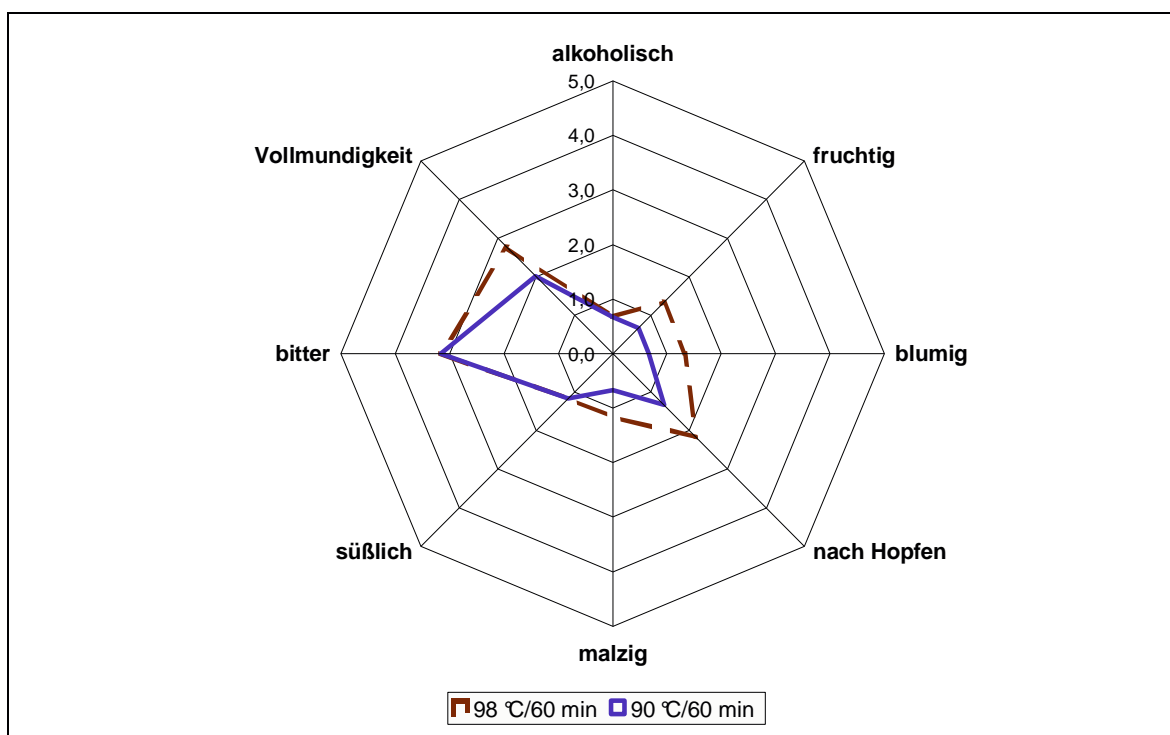


Abbildung 43: Geschmacksprofile der forcierten Versuchsbiere (System Varioboil)



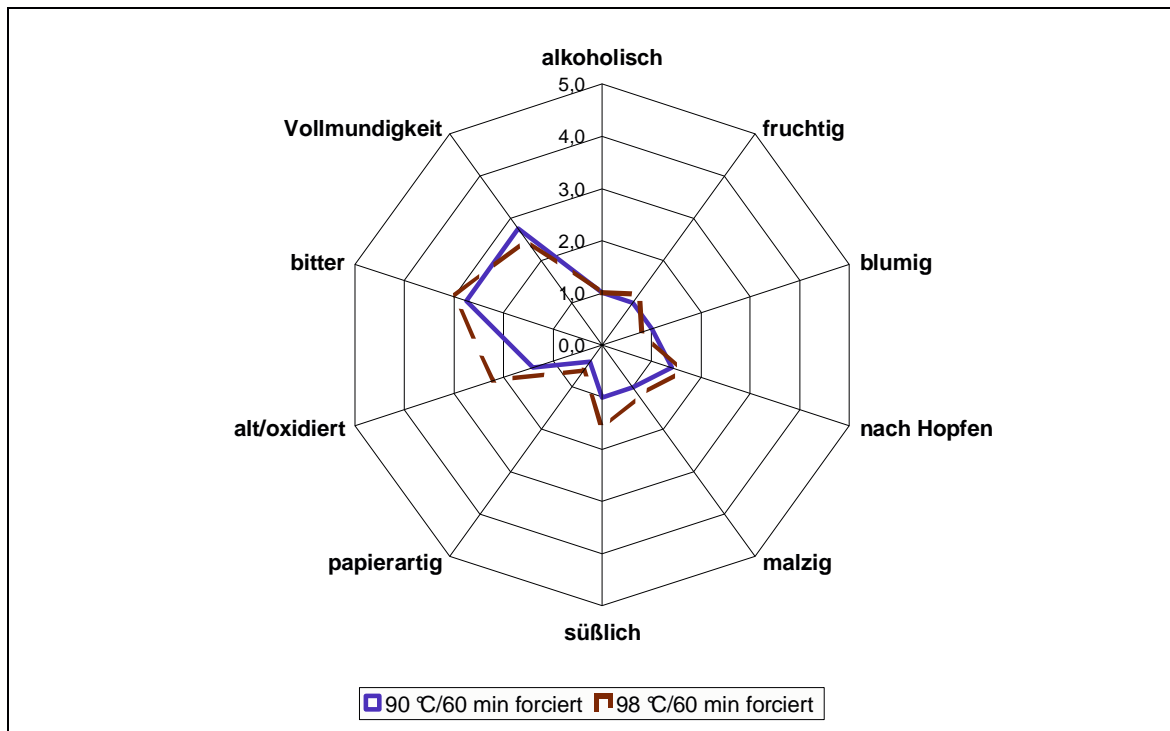
Die mit dem Heißhalteverfahren SchoKo hergestellten Biere unterscheiden sich in den Geschmacksattributen Vollmundigkeit, fruchtig, blumig und nach Hopfen. Im Gegensatz zu den Bieren des 90 °C-Vakuumkochverfahren, die mit Bieren einer atmosphärischen Kochung verglichen wurden, ist beim Heißhalteverfahren mit dem Kochsystem SchoKo das mit 90 °C-Heißhaltung hergestellte Bier weniger vollmundig und üppig im Geschmacksprofil. Das heißt, es wurden die genannten sensorischen Geschmacksattribute weniger stark gewertet, als bei dem mit 98 °C-Heißhaltung hergestellten Bier (Abb. 44).

Abbildung 44: Geschmacksprofile der frischen Versuchsbiere (System SchoKo)



Nach einer forcierten Alterung kann auch hier ein Angleichen der Profillinien beobachtet werden (Abb. 45). Der geringer ausgeprägte Alterungsgeschmack, der schon durch die DLG-Verkostungen sowie durch die Verkostungen nach Eichhorn, des Bieres aus dem 90 °C-Heißhaltungsverfahren bestätigt sich auch hier.

Abbildung 45: Geschmacksprofile der forcierten Versuchsbiere (System SchoKo)



4.5.6 Zusammenfassung der Bieranalysergebnisse

Für die Biere aus den Praxisversuchen wurden die Versuchswürzen unverschnitten in der jeweiligen Brauerei vergoren und abgefüllt. Dadurch ist es möglich, sowohl hinsichtlich der chemisch-technischen Analysergebnisse als auch hinsichtlich der Verkostungsergebnisse Vergleiche durchzuführen.

Die Schaumzerfallszeiten der Biere aus der 90 °C-Vakuumkochung und der 90 °C-Heißhaltung, gemessen mit dem NIBEM Foam Tester, waren signifikant besser als die Vergleichsbiere. Als Vergleich diente für das Kochsystem Varioboil ein Bier, welches aus einer unter atmosphärischen Bedingungen hergestellten Würze bereitet wurde. Für das Kochsystem SchoKo war es ein Bier aus einer bei 98 °C heiß gehaltenen Würze. Im ersten Fall ergab sich eine Verbesserung der Schaumhaltbarkeit um 24 s, im zweiten Fall von 36 s.

Die kolloidale Stabilität der Biere aus den 90 °C-Versuchsreihen im Vergleich zu den Bieren, hergestellt mit herkömmlichen Kochverfahren, verschlechterte sich von 13 beziehungsweise 10 Warmtagen auf 9 Warmtage beim System Varioboil. Beim System SchoKo ergab sich gegen die Erwartung und die theoretischen Hintergründe eine Verbesserung von 3 auf 6 Warmtage durch eine Reduzierung der Heißhaltetemperatur von 98 °C auf 90 °C.

Die Verkostungsergebnisse zeigen, dass eine Koch-, Verdampfungs- oder Heißhaltetemperatur von 90 °C Biere produzieren lässt, die in einer DLG-Verkostung im frischen Zustand alle über einer gewichteten Note von 4,15 bewertet werden. Unterschiede in den Verkostungsbewertungen zeigen sich bei der beschreibenden Verkostung und der Alterungsverkostung nach dem Eichhorn-Schema. Bezüglich der beschreibenden Verkostungen schneiden die frischen Biere aus weniger thermisch belasteten Würzen des Kochsystems Varioboil im Vergleich vollmundiger, etwas süßlicher und grundsätzlich etwas üppiger in Hinsicht auf die Attribute fruchtig, malzig und blumig ab. Für die Biere, hergestellt mit dem Kochsystem SchoKo wurden nicht die Versuchsbiere, sondern die übliche Verfahrensweise besser bewertet. Das Bier aus der Versuchsreihe mit 98 °C Heißhaltetemperatur schneidet etwas voller und stärker ausgeprägt in den Attributen fruchtig, blumig, malzig und nach Hopfen ab. Der süßliche Eindruck wurde identisch bewertet.

Die forciert gealterten Biere unterscheiden sich bezüglich DLG- und Alterungsverkostung deutlicher. Durch die geringere thermische Belastung der Würze bilden sich bei den 90 °C-Kochverfahren weniger Carbonyle und Melanoidine, welche die Geschmacksstabilität negativ beeinflussen. Dies bestätigen die gewichteten Noten der DLG-Verkostungen und der Alterungsakzeptanz. Die Geschmacksprofile der forciert gealterten Biere gleichen sich, bis auf den Alterungseindruck, einander an. Der sensorisch festgestellte Alterungseindruck stimmt wie bei den Laborversuchen auch bei den Praxisversuchen überein. Die Biere mit der stärksten Alterungsbewertung verzeichneten auch die größte Zunahme an Alterungsindikatoren durch die forcierte Alterung.

4.6 Energietechnische Betrachtung der 90 °C-Praxisversuche

Für eine energietechnische Betrachtung wird die 90 °C-Vakuumkochung beziehungsweise das 90 °C-Heißhalteverfahren mit einer atmosphärischen Kochung bei gleicher Gesamtverdampfung für das jeweilige Würzekochsystem verglichen. Dazu wird der Wärmebedarf ab Pfanne-voll bis zum Anstellen der Würze unter Berücksichtigung eines Pfannendunstkondensators errechnet. Des Weiteren werden die durch Wärmerückgewinnung erzeugten Volumen an Heißwasser gegenübergestellt. Der notwendige Strombedarf für die Modellrechnung ist nicht berücksichtigt, da bis auf eine für das Vakuum verwendete Vakuumpumpe (z. B.: 60 min. Kochzeit mit 0,75 W bei 0,16 €/kWh pro Sud, ⇒ 0,12 €/Sud), die während der kompletten Vakuumverdampfungszeit mitläuft, die Pumpenleistungen beispielsweise für die Umwälzungen gleich angenommen werden können. Das Vakuum wird hauptsächlich durch die Kondensation der Brüden im Pfannendunstkondensator aufrechterhalten.

4.6.1 Vakuumkochung bei 90 °C mit dem Würzekochsystem Varioboil

In Tabelle 17 werden die Ergebnisse der Berechnungen zum Wärmebedarf und zum nutzbaren Heißwasser zwischen einer atmosphärischen und einer Vakuumkochung gegenübergestellt.

Aufgrund des Aufheizens auf eine niedrigere Temperatur für die Vakuumkochung ergibt sich bei dem hier durchgeführten Vergleich ein um etwa 20 % geringerer Wärmebedarf. Das Volumen des im Sudhaus durch Wärmerückgewinnung und Würzekühlung gewonnenen 80 °C heißen Wassers fällt jedoch bei der Vakuumkochung um etwa 8 % geringer aus. Es müsste eine komplette Warmwasserbilanz der Brauerei durchgeführt werden, um beurteilen zu können, ob sich ein geringeres Heißwasservolumen negativ auswirkt. Negativ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Bedarf an Heißwasser nicht mehr gedeckt werden könnte und damit Wasser nachgeheizt werden müsste (Heißwasserbilanz der Brauerei/Sudhaus). Die Berechnung des kompletten Warmwasserbedarfs sollte jede Brauerei für sich selbst durchführen, um zu sehen, wie durch die oben beschriebene Verfahrensweise eine Energieeinsparung möglich ist.

Tabelle 17: Ergebnisse der energietechnischen Berechnungen der 90 °C-Vakuumkochung

	atmosphärische Kochung	Vakuumkochung
Wärmebedarf zum Aufheizen	310 kWh/Sud	194 kWh/Sud
Wärmebedarf zum Kochen	265 kWh/Sud	268 kWh/Sud
80 °C heißes Wasser aus Wärmerückgewinnung mittels Pfannendunstkondensator	3,18 m ³ /Sud	3,22 m ³ /Sud
80 °C heißes Wasser aus Würzekühlung	11,92 m ³ /Sud	10,71 m ³ /Sud
Summe Wärmebedarf	575 kWh/Sud	462 kWh/Sud
Summe Heißwasser	15,10 m³/Sud	13,93 m³/Sud
Aufheizen	75–99 °C	75–90 °C
Kochzeit	60 min	60 min
Kaltwassertemperatur	5 °C	5 °C
Anstelltemperatur	8 °C	8 °C
Gesamtverdampfung	4 %	4 %

4.6.2 Heißhalteverfahren bei 90 °C mit dem Würzekochsystem SchoKo

Für die Berechnung der in Tabelle 18 aufgeführten Werte wurde wie in 4.6.1 eine Gesamtverdampfung von 4 % für beide Kochverfahren angenommen. Um diese Gesamtverdampfung zu erreichen, muss im Entspannungsverdampfer ein Absolutdruck von etwa 320 mbar herrschen. Daraus resultiert eine Würzeeinlauftemperatur von 96 °C und eine Würzeauslauftemperatur von etwa 72 °C. Bei einer Würzeeinlauftemperatur von 87 °C und einer Würzeauslauftemperatur von etwa 65 °C müssten 250 mbar Absolutdruck im Entspannungsverdampfer herrschen. In beiden Fällen kann kein Heißwasser mit 80 °C zurückgewonnen werden, da sich die Würze nach der Entspannungsverdampfung auf unter 80 °C abgekühlt hat. Somit muss der Wärmebedarf zum Aufheizen des Wassers auf 80 °C mit in die Berechnung für den Gesamtwärmebedarf einbezogen werden.

Tabelle 18: Ergebnisse der energietechnischen Berechnungen der 90 °C-Heißhaltung

	Standard	90 °C-Variante
Wärmebedarf zum Aufheizen	195 kWh/Sud	127 kWh/Sud
Wärmebedarf zum Heißhalten ^{a)}	zu vernachlässigen	zu vernachlässigen
60 °C heißes Wasser aus Wärmerückgewinnung mittels Pfannendunstkondensator	2,97 m ³ /Sud	2,99 m ³ /Sud
60 °C heißes Wasser aus Würzekühlung	7,94 m ³ /Sud	7,07 m ³ /Sud
Wärmebedarf zum Aufheizen des Heißwassers von 60 °C auf 80 °C	196 kWh/Sud	174 kWh/Sud
Summe Wärmebedarf	391 kWh/Sud	301 kWh/Sud
Summe Heißwasser	10,91 m³/Sud	10,06 m³/Sud
Aufheizen	75–98 °C	75–90 °C
Heißhaltezeit	60 min	60 min
Kaltwassertemperatur	5 °C	5 °C
Anstelltemperatur	8 °C	8 °C
Gesamtverdampfung	4 %	4 %

^{a)} Isolierte Würzepfanne

Auch in diesem Fall lassen sich etwa 20 % Wärme für die Würzekochung aufgrund der geringeren Heißhaltetemperatur einsparen. Jedoch muss mit ungefähr 8 % weniger Heißwasser gearbeitet werden. Beim Vergleich der beiden Systeme, müssten alle Werte auf dasselbe Würzevolumen berechnet werden. In diesem Fall benötigt die Würzekochvariante mit Heißhaltung der Würze einen vergleichsweise höheren Wärmebedarf, da das zurückgewonnene Heißwasser keine 80 °C hat und extra nachgeheizt werden muss, um vergleichbare Verhältnisse zu haben. Ist dieses Nachheizen nicht nötig, wird durch das Heißhalteverfahren weniger Wärme für eine Würzekochung mit 4 % Gesamtverdampfung benötigt.

5 Diskussion und Ausblick

5.1 Entwicklungen und Erkenntnisse im Bereich Analytik

5.1.1 L-Glutamin als thermischer Indikator

Die thermische Belastung durch die Würzekochung wird, wie in den vorigen Kapiteln erwähnt, meist durch die Erfassung der TBZ festgestellt. Dieser Analysenparameter stellt eine Summenkennzahl dar, von der nicht genau bekannt ist, welche Produkte der Maillard-Reaktion erfasst werden. Dadurch ist auch nicht gesichert, ob mit dieser Kennzahl Stoffe erfasst werden, die leicht flüchtig sind. Deren Konzentration würde durch die, während der Kochung stattfindende, Verdampfung reduziert werden. Dies bedeutet, dass der Wert für die TBZ nicht der tatsächlichen thermischen Belastung durch die Würzekochung entsprechen würde. Die in dieser Arbeit als thermischer Indikator für die Würzekochung herausgefundene Aminosäure L-Glutamin ist im Vergleich zur TBZ kein Summenparameter, sondern eine Einzelsubstanz. Dadurch und aufgrund der hohen Korrelation zwischen Reaktionstemperatur und Konzentrationsabnahme des L-Glutamins ergibt sich eine große Genauigkeit bezüglich der Aussage über die thermische Belastung der Würze.

Leider gibt es zurzeit im Vergleich zur verhältnismäßig einfachen Analyse der TBZ noch kein einfaches Analysenverfahren zur Konzentrationsbestimmung der Aminosäure L-Glutamin. Zur Bestimmung des L-Glutamins wird momentan ein HPLC-Verfahren genutzt. Dieses Verfahren ist sehr genau, jedoch mit einem vergleichsweise hohen apparativen Aufwand verbunden.

Neben dem gebräuchlichsten Würzeparameter zur Bestimmung der thermischen Belastung der Würze, der TBZ, ist somit durch das L-Glutamin ein weiterer Parameter beziehungsweise Indikator anwendbar, der besonders interessant wird, wenn ein einfaches und kostengünstiges Analysenverfahren zur Konzentrationsbestimmung entwickelt werden würde.

5.1.2 Bestimmung wasserlöslicher B-Vitamine mittels HPLC

Im Zuge des allgemeinen Interesses an der Wirkung und dem gesundheitlichen Wert von Nahrungsmitteln, wie auch hinsichtlich der technologischen Bedeutung von B-Vitaminen während der Bierherstellung, rücken die Vitamine immer mehr ins Blickfeld des Brauers.

Die aktuell üblichen Bestimmungsmethoden zur Erfassung der B-Vitaminskonzentrationen in Bier erfolgen mit mikrobiologischen Ansätzen. Diese Methoden dauern mehrere Tage und sind hinsichtlich ihrer Genauigkeit nicht mit einer HPLC-Analysenmethode zu vergleichen. Daher wurden bestehende Verfahren zur Vitaminanalyse mittels HPLC im menschlichen Blut auf die Matrix Würze und Bier übertragen. So können jetzt die Vitamine B₁ und B₂ mittels einer HPLC-Analysenmethode nicht nur in Würze sondern auch in Bier analysiert werden. Diese Versuche zur Vitaminanalytik zeigen, dass es möglich ist, durch Anwendung der HPLC-Analytik schnellere und genauere Ergebnisse zu erhalten. Die Anwendung des modifizierten Analysenverfahrens stellt eine Basis dar, zukünftig weitere B-Vitamine in Würze und Bier auf diese Weise zu analysieren.

Thiamin zeigt in Abhängigkeit der Kochzeit und damit der thermischen Belastung eine tendenzielle Konzentrationsabnahme. Da es bekannt ist, dass die Thiaminkonzentration auch in anderen Lebensmitteln durch thermische Einwirkung abnimmt, wäre es zukünftig unter Nutzung der erarbeiteten Analytik möglich zu untersuchen, inwieweit sich die Verfolgung der Thiamin-Konzentration im Verlauf der Kochung ebenfalls zur Beurteilung der thermischen Belastung eignet. Dieser Sachverhalt könnte als Ansatz für nachfolgende Forschungsarbeiten dienen.

Die Konzentration des Riboflavins hingegen zeigt keine wesentliche Veränderung während des Kochprozesses. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Horak¹⁴² überein, der für Riboflavin auch in Milch bei 160 °C für 2000 s keine signifikante Veränderung feststellen konnte. Jedoch ist die Erfassung der absoluten Konzentration dieses Vitamins für die Geschmacksstabilität von Bedeutung, da Riboflavin einen Cofaktor bei der Alterung des Bieres darstellt.

¹⁴² HORAK, F. P.: *Über die Reaktionskinetik der Sporenabtötung und chemischer Veränderungen bei der thermischen Haltbarmachung von Milch zur Optimierung von Erhitzungsverfahren*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1980.

5.2 Kochversuche im Labormaßstab

Als wichtiges Ziel dieser Arbeit sollte herausgefunden werden, ob eine schonende Kochung hinsichtlich der thermischen Belastung für die Würze auch deutlich unter der atmosphärischen Kochtemperatur möglich ist.

Im Labormaßstab wurden Kochversuche bei 80 °C Kochtemperatur unter Nutzung eines Entspannungsverdampfers durchgeführt. Die Biere aus diesen 80 °C-Versuchsreihen waren mit den klassischen Bieren der 100 °C-Versuchsreihen, sowohl hinsichtlich der DLG-Verkostungsergebnisse als auch hinsichtlich der beschreibenden Verkostungsergebnisse vergleichbar.

Bei gleicher Hopfengabe, Hopfengabemenge und Hopfengabezeitpunkt ergab sich bei 80 °C Reaktionstemperatur eine deutlich geringere Hopfenisomerisierung, die sich geschmacklich im fertigen Bier durch einen vergleichsweise geringeren Bittereindruck bemerkbar machte. Dies kann in Deutschland aufgrund des vorläufigen Biergesetzes¹⁴³ durch eine höhere oder frühere Hopfengabe, oder im Ausland, ohne geltendes Reinheitsgebot, durch die Gabe von vorisomerisiertem Hopfen ausgeglichen werden. Einen Vorteil bieten die Biere der 80 °C-Versuchsreihen für die Geschmacksstabilität. Aufgrund der geringeren thermischen Belastung durch die Kochung auf einem niedrigen Temperaturniveau bilden sich weniger Maillardprodukte, die sich negativ auf die Geschmacksstabilität, beziehungsweise die Alterungsstabilität der Biere auswirken.

Die Laborversuche zeigten schon, dass sogar bei einer Kochtemperatur von nur 80 °C aus diesen Würzen Biere produziert werden können, die sich mit Bieren aus herkömmlich bei etwa 100 °C hergestellten Würzen vergleichen lassen und dem in der heutigen Zeit gewohnten und erwarteten Biergeschmack entsprechen. Dies führte zu den Praxisversuchen, die bei 90 °C Heißhalte-/Verdampfungstemperatur durchgeführt wurden. Bei dieser Temperatur ist einerseits keine Enzymaktivität mehr zu erwarten und andererseits laufen die notwendigen chemisch-physikalischen Umsetzungen, wie die genannte Hopfenisomerisierung oder Lösungsvorgänge, vergleichsweise schneller ab als bei 80 °C.

¹⁴³ Vorläufiges Biergesetzes i. d. Bek. der Neufassung des vom 29.07.1993, geändert durch Art. 17 der Verordnung zur Neuordnung der Vorschriften über Zusatzstoffe vom 29.01.1998, § 9.

5.3 Kochversuche im Praxismaßstab

Die aktuellen Entwicklungen im Bereich der Würzekochsysteme ermöglichten es erstmalig, die Kochung beziehungsweise Heißhaltung deutlich unterhalb der atmosphärischen Siedetemperatur der Würze durchzuführen. So wurde im Rahmen der Arbeit ein bestehendes Würzekochverfahren, bei dem die Würze knapp unterhalb der Siedetemperatur lag und die komplette Verdampfung durch einen Entspannungsverdampfer erfolgte, dahingehend modifiziert, dass die Heißhaltungstemperatur bei 90 °C isotherm gehalten wurde.

Darüber hinaus wurde ein komplett neues Würzekochverfahren entwickelt und im industriellen Maßstab getestet. Dieses neue Verfahren basiert auf einem Außenkocher-Kreislauf mit einem in Reihe geschalteten Entspannungsverdampfer direkt nach dem Außenkocher. Die so durchgeführte Vakuumwürzekochung findet bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C in der Würzepfanne statt. Durch den Aufbau dieses Systems kann die Verdampfungstemperatur in einem Bereich von 90 °C bis 100 °C variiert werden, wodurch sich eine sehr flexible Parametrierung für das Kochverfahren ergibt.

Ein Temperaturniveau von 90 °C hat sich technologisch als untere Grenze für die Würzekochung herausgestellt. Koch- oder Heißhaltungstemperaturen unterhalb 90 °C führen zu einer Verringerung der temperaturabhängigen Hopfenisomerisierung. Daraus resultieren Ausbeuteverluste, die zu einer Steigerung der Rohstoffkosten führen. Außerdem sind eine Sterilisierung der Würze und die Inaktivierung aller aus dem Malz stammenden Enzyme nicht mehr vollständig gewährleistet.

Die technologischen Vorteile dieser Verfahrensweisen ergeben sich durch eine deutlich geringere thermische Belastung der Würze beim Kochprozess. Dadurch verbessert sich die Schaumhaltbarkeit und Geschmacksstabilität im fertigen Bier. Sensorisch waren die Biere aus diesen neuen Verfahrensweisen einwandfrei. Im Falle der neu entwickelten Vakuumwürzekochung konnten in derselben Brauerei mit demselben System Biere aus einer atmosphärischen Kochung hergestellt und mit den Versuchbieren verglichen werden. Ein Nachteil der schonenden Verfahrensweisen kann das geringere Ausscheiden hochmolekularer Stickstoffverbindungen als Bruch während der Kochung und die damit verbundenen

möglichen negativen Auswirkungen auf die chemisch-physikalische, kolloidale Stabilität des Bieres sein. Eine höhere Konzentration an hochmolekularen Stickstoffverbindungen schafft jedoch aus technologischer Sicht die Möglichkeit, einen optimalen Weg zwischen chemisch – physikalischer Stabilisierung und einer guten Schaumstabilität zu finden. Im Gegensatz dazu sind zu wenig hochmolekulare Stickstoffverbindungen in der Würze, unter Beachtung des vorläufigen Biergesetzes, nicht auszugleichen.

Abgesehen von den technologischen Möglichkeiten, kann durch die Verfahrensweisen bei 90 °C-Heißhalte- beziehungsweise Verdampfungstemperatur etwa 20 % Wärme im Vergleich zu einer atmosphärischen Würzekochung eingespart werden, da um etwa 10 K weniger aufgeheizt werden muss als bei einer atmosphärischer Kochung. Das Aufheizen auf eine geringere Temperatur spart nicht nur Wärme sondern verringert auch die Prozesszeit. Allerdings muss die Warmwasserbilanz für die jeweilige Brauerei erstellt und beachtet werden. Denn bei einer Kochung deutlich unterhalb der atmosphärischen Kochtemperatur, wie bei oben beschriebenen Verfahrensweisen, werden etwa 8 % weniger Heißwasser durch die Würzekühlung zurückgewonnen. Ob durch die beschriebenen Verfahrensweisen tatsächlich eine Energieeinsparung möglich ist, kann nur durch eine betriebsspezifische Berechnung des kompletten Warmwasserbedarfs ermittelt werden. Da es viele Möglichkeiten gibt, die Peripherie um ein Würzekochsystem zu gestalten, wie zum Beispiel die Art und Weise der Wärmerückgewinnung und den Prozessbereich zur Nutzung des zurückgewonnenen Wassers, wurde eine Modellrechnung zu den Wärmeverbräuchen durchgeführt.

Besonders beim modifizierten Verfahren mit 90 °C Heißhaltetemperatur ist bei der Einstellung einer gewünschten Gesamtverdampfung darauf zu achten, dass die Würze mit nur etwa 88 °C in den Entspannungsverdampfer eintritt und je nach gewünschter Gesamtverdampfung durch den entsprechenden Absolutdruck im Entspannungsverdampfer mit Temperaturen < 70 °C durch den Würzekühler geleitet wird. Durch die Verfahrensweise der 90 °C-Vakuumkochung kann immer noch Heißwasser mit 80 °C durch die Würzekühlung zurückgewonnen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass es durchaus möglich ist, mit einer Kochbeziehungsweise Heißhaltetemperatur von 90 °C qualitativ einwandfreie Biere zu produzieren.

Die modifizierte Verfahrensweise der Heißhaltung bei 90 °C stellt eine weitere Verfahrensmöglichkeit für das schon etablierte Würzekochsystem SchoKo dar.

Die Vakuumkochung durch Vakuumverdampfung eröffnet jedoch ganz neue Möglichkeiten der Würzekochung. Dazu ist lediglich ein Außenkocherkreislauf mit einem nach dem Außenkocher in Reihe angeordneten Entspannungsverdampfer erforderlich.

5.4 Die Beurteilung der Ausdampfeffizienz

Zur Beurteilung der unterschiedlichen Würzekochsysteme hinsichtlich der Ausdampfung flüchtiger Aromastoffe während der Würzekochung wurde die Ausdampfeffizienz, eine dimensionslose Kennzahl, entwickelt. Sie wird definiert durch die Konzentrationsabnahme des jeweiligen Ausdampfindikators im Verhältnis zur Gesamtverdampfung. Geeignete Ausdampfindikator sind zum Beispiel Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol, da sie während der Kochung nicht mehr nachbildet werden.

Während der Verdampfung finden Stoffaustauschvorgänge zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase statt. Dieser Vorgang hängt aus verfahrenstechnischer Sicht vor allem von der Konzentration des jeweiligen Stoffes in der flüssigen Phase und der in der gasförmigen Phase ab. Das würde bedeuten, dass die Würzekochsysteme keinen Einfluss auf den Stoffaustausch haben, und bei allen Systemen die Ausdampfeffizienz gleich sein müsste. Die Praxisversuche haben jedoch unterschiedliche Resultate für die drei dabei betrachteten Würzekochsysteme ergeben. Aus verfahrenstechnischer Sicht wird von idealen Bedingungen ausgegangen, die in einer Würzepfanne nicht herrschen, da keine optimale Durchmischung gewährleistet ist. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Temperaturen in der Würzepfanne, wie auch an der Phasengrenze. Temperaturunterschiede entstehen auch durch Fouling an den Heizflächen. Es resultiert ein ungleichmäßiges Aufheizen der Würze, da die Wärmeübergänge der einzelnen Heizzonen unterschiedlich sind. Diese Faktoren führen zu verschiedenen

Konzentrationen der flüchtigen Stoffe in der flüssigen Phase. Somit wird die Ausdampfeffizienz unter Praxisbedingungen auch vom Kochsystem beeinflusst. Die Kennzahl Ausdampfeffizienz kann für die innerbetriebliche Funktionskontrolle des Würzekochsystems eingesetzt werden. Wenn sich beispielsweise der Wert der Ausdampfeffizienz verschlechtert könnte dies am Reinigungszustand der Anlage oder an den Strömungsverhältnissen in der Anlage liegen. Dadurch hat man eine innerbetriebliche Kontrollmöglichkeit inwieweit die Konzentration bestimmter flüchtige Stoffe abnimmt und damit einen Hinweis auf die Funktion des Kochsystems. Darüber hinaus lassen sich auch unterschiedliche Würzekochsysteme voneinander abgrenzen. So wäre es möglich, dass von den entsprechenden Zulieferfirmen ein Datenblatt zur Ausdampfeffizienz mit einem neuen Kochsystem mitgeliefert wird. Inwieweit ein Wert für die Ausdampfeffizienz positiv oder negativ für das jeweilige Würzekochsystem zu bewerten ist, werden zukünftige Versuche beziehungsweise die Anwendung dieser Kennzahl in der Praxis zeigen.

6 Zusammenfassung

Das Thema schonende Würzebehandlung hinsichtlich der thermischen Belastung für die Würze ist aufgrund der immer weiter steigenden Energiekosten sehr aktuell. Moderne Würzekochsysteme sind so ausgelegt und entwickelt, dass sich durch den Prozessschritt Würzekochung im Vergleich zu älteren Systemen deutlich geringere thermische Belastungen für die Würze ergeben. Dies wird durch vergleichsweise kürzere Kochzeiten (etwa 60 min) und damit verbunden geringere Gesamtverdampfungen von 3–5 %, im Vergleich zu > 10 % noch vor 30 Jahren, und durch die Nutzung der Entspannungsverdampfung sowie strömungstechnisch verbesserte Gefäße erreicht. Damit verbunden ist die Verringerung des Wärmebedarfs für die Würzekochung. Es soll mit möglichst geringem Energieeinsatz ein qualitativ hochwertiges Bier produziert werden.

Im Labormaßstab wurden Koch- und Heißhalteversuche bei unterschiedlichen Kochtemperaturen, Kochzeiten und Verdampfungen unter Nutzung eines Rotationsverdampfers durchgeführt. Zur Beurteilung der Würzen aus diesen Versuchen wurden die klassischen Analysen zur Bestimmung der Thiobarbitursäurezahl (TBZ), des koagulierbaren Stickstoffes, des Dimethylsulfids (DMS) und der Würzearomastoffe Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol durchgeführt. Darüber hinaus kam der im Rahmen der Arbeit herausgefundene neue thermische Indikator L-Glutamin zur Anwendung. Sowohl in den Laborversuchen als auch in den Praxisversuchen stellte sich heraus, dass sich diese Aminosäure als thermischer Indikator eignet. Die Konzentration der Aminosäure L-Glutamin nimmt in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur ab. Aus den Werten der durchgeführten Versuche wurden die Aktivierungsenergie, die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen für die Abbaureaktion berechnet. Für den mathematischen Zusammenhang hinsichtlich der Reaktionskinetik ergab sich eine Reaktion 0. Ordnung. Als Vergleich für die Bestimmung der thermischen Belastung durch die Konzentrationsabnahme des L-Glutamins wurde die seit mehreren Jahren

etablierte Kennzahl TBZ herangezogen. Der Verlauf der TBZ während der Würzekochung folgt ebenfalls einer Reaktion 0. Ordnung.

Um die Auswirkung der Würzekochung auf die Konzentrationsänderung der wasserlöslichen Vitamine B₁ (Thiamin) und B₂ (Riboflavin) herauszufinden, waren zur Analyse bisher langwierige mikrobiologische Analysenmethoden nötig. Im Rahmen der Arbeit ist es gelungen, eine bestehende HPLC-Analysenmethode, die zur Vitaminbestimmung im menschlichen Blut genutzt wird, zu adaptieren. In Vorversuchen zur Würzeheißhaltung fand diese neu angepasste Analysenmethode erstmals Anwendung. Dabei ergab sich eine tendenzielle Konzentrationsabnahme des hitzeinstabilen Vitamins B₁, jedoch keine messbare Konzentrationsänderung des hitzestabilen Vitamins B₂.

Die Praxisversuche fanden in zwei Brauereien statt. Eine der beiden Brauereien verfügt über das Würzekochsystem SchoKo, das sich durch die Aufteilung der Würzekochung in zwei Schritte auszeichnet.

Die zweite Brauerei nutzt ein Außenkochersystem mit integrierter Vakuum-Würzevorkühlung, das Würzekochsystem Varioboil. Beide Verfahren zeichnen sich durch flexible Parametrierungsmöglichkeiten und die Anwendung der Vakuumverdampfung aus.

Zur analytischen Beurteilung der Praxiswürzen wurde neben den klassischen Analysenmethoden wie der Bestimmung der TBZ, des DMS und des koagulierbaren Stickstoffs, der in dieser Arbeit neu herausgefundene thermische Indikator L-Glutamin genutzt.

Um das Ausdampfvermögen der verschiedenen Würzekochsysteme vergleichen und beurteilen zu können, kam auch die neu entwickelte dimensionslose Kennzahl, die Ausdampfeffizienz, zur Anwendung. Sie basiert auf den Konzentrationsabnahmen der drei betrachteten Ausdampfindikatoren Hexanal, 1-Hexanol und 1-Pentanol in Abhängigkeit der Gesamtverdampfungen. Diese Kennzahl ermöglicht eine Funktionskontrolle des jeweiligen Würzekochsystems hinsichtlich des Ausdampfverhaltens bestimmter Indikatorsubstanzen bei unterschiedlichen Gesamtverdampfungen. Dadurch kann schon während der Kochung eine Aussage

über die Ausdampfmöglichkeiten des Systems getroffen werden, da als Indikatoren nur Substanzen verwendet werden, die sich nicht nachbilden.

Für die Biere aus den Praxisversuchen wurden die Versuchswürzen unverschnitten in der jeweiligen Brauerei vergoren und abgefüllt. Vergleiche wurden sowohl hinsichtlich der chemisch-technischen Analysenergebnisse als auch hinsichtlich der Verkostungsergebnisse durchgeführt. Um die Biere aus den Kochversuchen beurteilen zu können, fanden Verkostungen nach DLG-Kriterien, beschreibende Verkostungen sowie Alterungsverkostungen nach dem von EICHHORN erarbeiteten Schema statt. Darüber hinaus wurden die Schaumqualität, die chemisch-physikalische Stabilität und die Alterungsindikatoren erfasst und bewertet.

Anhand der Ergebnisse der Vorversuche sowohl im Labor- als auch im industriellen Maßstab wurden zwei neue Würzekochverfahren entwickelt und im industriellen Maßstab getestet. Das eine stellt eine Modifizierung des schon etablierten Heißhalteverfahrens mit dem Kochsystem SchoKo dar, indem die Heißhaltephase nicht mehr auf einem Temperaturniveau knapp unterhalb der atmosphärischen Kochtemperatur der Würze durchgeführt wird sondern bei konstant 90 °C. Mit dem zweiten Verfahren wird erstmals eine Vakuumkochung bei 90 °C durchgeführt. Dabei wird die Würze im Kreislauf durch den Außenkocher und über den Entspannungsverdampfer wieder zurück in die Würzepfanne geleitet. In der Würzepfanne herrscht so über die gesamte Kochzeit eine Temperatur von 90 °C. Dieses spezielle Verfahren der Vakuumkochung wird von der Brauerei auch nach den Versuchen weiterhin durchgeführt.

Beide neu entwickelten Würzekochverfahren führen zu besseren Schaum- und Geschmacksstabilitäten des Bieres, ohne den typischen vom Verbraucher erwarteten Biergeschmack zu verändern. Darüber hinaus kann durch die neuen Verfahren der Verbrauch an Wärme reduziert werden, woraus sich die Möglichkeit zur Einsparung von Energiekosten ergibt.

7 Literaturverzeichnis

- Analytica-EBC/European Brewery Convention. Kap.13.10. Lauf a. d. Pegnitz : Hans Carl, 1998.
- ANNES B. J., BAMFORTH C. W.: Dimethyl Sulfide – a Review. In: *J. Inst. Brew.* (1982), July-August, Vol. 88, S. 244–252.
- BACK, W., FORSTER, C., KROTTENTHALER, M., LEHMANN, J., SACHER, B., THUM, B.: Neue Forschungserkenntnisse zur Verbesserung der Geschmacksstabilität. In: *Brauwelt* (1997), Nr. 38, S. 1677–1692.
- BALL, G. F. M.: *Vitamins – Their Role in the Human Body*. Blackwell Publishing, 2004.
- BÄSSLER, K.-H.: *Vitamine*. 3. Aufl. Darmstadt : Steinkopf, 1989.
- BELITZ, H.-D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Aufl. Berlin : Springer, 2001.
- BINKERT, J., HAERTL, D.: Neues Würzekochsystem mittels Expansionsverdampfung. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 37, S. 1494–1503.
- BLOCKMANS, C., VAN DE MEERSSCHE, J., MASSCHELEIN C. A., DEVREUX, A.: *Photodegradation and formation of carbonyl- and sulphur compounds in beer (Proceedings of the 18th Congress Copenhagen 1981)*. Oxford : IRL, 1981, S. 347–358.
- BÖßENDÖRFER, G., BIRKENSTOCK, B., THALACKER, R.: Ein Beitrag zur Geschmacksstabilität des Bieres. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 27/28, S. 1042–1047.
- BOULTON, C., QUAIN, D.: *Brewing Yeast and Fermentation*. Oxford : Blackwell Science Ltd., 2001.
- BREYWISCH, D.: Entspannungsverdampfung. In: *Brauwelt* (1987), Nr. 4, Sonderdruck.
- BRINK, K., ERNST, P., FASTERT, G., IGNATOWITZ, E.: *Technische Mathematik für Chemieberufe*. Haan-Gruiten: Europa Lehrmittel, 1996.

- BUCKEE, G. K., BARRETT, J.: Effect of Wort-Evaporation on Flavour and other Beer Qualities. In: *J. Inst. Brew.* (1982), September-October, Vol. 88, pp. 329–331.
- BUCKEE, G. K., MALCOLM, P.T., PEPPARD, T. L.: Evolution of Volatile Compounds during Wort-Boiling. In: *J. Inst. Brew.* (1988), May-June, Vol. 88, S. 175–181.
- BUCZYS, R.: *Untersuchung zur Beeinflussung der Ammoniakbildung bei der technischen Zuckergewinnung*. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Diss., 1993.
- COORS, G., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Auswirkungen einer Würzevorkühlung beim Ausschlagen. In: *Brauwelt* (2000), Nr. 42/43, S. 1696–1699.
- DEVREUX, A., BLOCKMANS, C., VAN DE MEERSSCHE, J.: *Carbonyl compounds formation during aging of Beer (E. B. C.- Flavour Symposium Copenhagen 1981, Monograph-VII)*. Nürnberg : Brauwelt, 1997, S. 191–201.
- DIEREN VAN, B., PIETERS, W., BREKELMANS, M., MEERSMAN, E., SENGE, I.: Würzekochen, flexibel und effizient. In: *Brauindustrie* (2003), Nr. 10, S. 18–21.
- EICHHORN, P.: *Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres*. TU-München/Weihenstephan, Diss., 1991.
- Energietechnisches Seminar (2002). Thema: Würzekochung. Veranstalter: IGS Ingenieurbüro Dr. Georg F. Schu. Schirmherrschaft: Bayerischer Brauerbund e. V..
- ENGLMANN, J.: Stand der Entwicklung beim Würzekochen. In: *Brauwelt* (2004), Nr. 3, S. 49.
- EVERS, H.: Würzekochung im Wandel der Zeit. In: *Brauwelt* (2002), Nr. 5, S. 148–155.
- FITZER, E., FRITZ, W., EMIG, G.: *Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 4. Auflg. Berlin : Springer, 1995.
- FOHR, M.: Höhepunkte der Sudhaustechnik auf der Brau 2000. In: *Brauwelt* (2000), Nr. 48, S. 2090–2092.

- FORSTER, C.: *Der Einfluss der Darrtechnologie auf Malz- und Bierqualität*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1996.
- GOTTWALD, W.: *Statistik für Anwender*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- GRASSMANN, P.: *Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik*. Bd. 1 Aarau : H. R. Sauerländer & Co., 1961.
- HACKENSELLNER, TH.: Würzebereitung mit dynamischer Niederdruckkochung: Energie- und Anlagentechnik – Teil 1. In: *Brauindustrie* , Nr. 3, S. 14–16.
- HACKENSELLNER, TH.: Dynamische Niederdruckkochung – Optimierte Energie-Verfahrenstechnik. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 1/2, S. 17–29.
- HILL, JR. C. G., GRIEGER-BLOCK, R. A.: Kinetic Data: Generation, Interpretation, and Use. In: *Food Technology* (1980), 94 (2), S. 56–66.
- HILL, P., LUSTIG, S., SAWATZKI, V.: The amino acid Glutamine as a parameter for the determination of the extent of staling in beer. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* (1998), 51, No. 3/4, S. 36–38.
- HORAK, F. P.: *Über die Reaktionskinetik der Sporenabtötung und chemischer Veränderungen bei der thermischen Haltbarmachung von Milch zur Optimierung von Erhitzungsverfahren*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1980.
- HUG, H., ANDEREGG, P., PFENNINGER, H. B.: *Zur Frage der minimal notwendigen Gesamtverdampfung beim Würzekochen mit und ohne Überdruck (Proceedings of the 20th Congress Helsinki 1985)*. Oxford : IRL, 1985, S. 371–378.
- JACOB, F., KRIEGER, R., WAHL, R.: „Würze-Stripping“ – Auswirkungen auf die Würze- und Bierqualität. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 5, S. 166–170.
- JAKUBKE, H.-D, JESCHKEIT, H.: *Aminosäuren, Peptide, Proteine*. Weinheim : Chemie, 1982.
- KALTNER, D.: *Untersuchungen zur Ausbildung des Hopfenaromas und technologischer Maßnahmen zur Erzeugung hopfenaromatischer Biere*. TU München/Weihenstephan, Diss., 2000.
- KANTELBERG, B., HACKENSELLNER, TH.: Zeitgemäße Würzekochung. In: *Brauindustrie* (2001), Nr. 9, S. 18–22.

- KARLSON, P., DOENECKE, D., KOOLMAN, J.: *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*. Stuttgart : Georg Thieme, 1994.
- KESSLER, H.-G.: *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik*. München : A. Kessler 1996.
- KRETSCHMER, H.: *Der Einfluss physiologischer Vorgänge beim Mälzen auf das Verhalten der Lipide und deren Einfluss auf Bieraromastoffe und Bieralterung*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1996.
- KROTTENTHALER, M., HARTMANN, K., BACK, W.: Einsatz eines Entspannungsverdampfers zur Würzebehandlung. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 39, S. 1690–1693.
- KRÜGER, E., ANGER, H.-M.: *Kennzahlen zur Betriebskontrolle und Qualitätsbeschreibung in der Brauwirtschaft*. Berlin : Behr's, 1992.
- KUNZE, W.: *Technologie Brauer und Mälzer*. 8. Aufl. Berlin : VLB Berlin, Verlagsabteilung, 1998.
- LONCIN, M.: *Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie*. Aarau : Sauerländer, 1969.
- LUSTIG, S.: *Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1994.
- LUSTIG S., MIEDANER, H., NARZIß, L., BACK, W.: Untersuchungen flüchtiger Aromastoffe bei der Bieralterung mittels multidimensionaler Gaschromatographie. In: *Proceedings of the European Brewery Convention Congress* (1993), S. 445–452.
- LUSTIG, S., KUNST, TH., HILL, P.: *Einfluss einer Vakuumverdampfung vor der Würzekühlung auf Bierqualität und Geschmacksstabilität (Proceedings of the 26th Congress Maastricht 1997)*. Oxford : IRL, 1997, S. 341–348.
- Meura: Meura – Traditionally Pioneers since 1845. Tournai/Belgien, 2001. - CD-ROM.
- MEZGER, R., BACK, W.: *The Influence of Different Wort Boiling Procedures and - Systems on the Concentration of Amino Acids and the Meaning for Beer Quality (Proceedings of the 30rd Congress Prague 2005)*. Nürnberg : Hans Carl, CD-ROM, 2005.

- MEZGER, R., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Die Aufteilung des Prozessschrittes Würzekochung in zwei Phasen. In: *Brauwelt* (2003), Nr. 33, S. 1055–1061.
- MEZGER, R., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Moderne Würzekochsysteme – ein Überblick. In: *Brauwelt* (2003), Nr. 4-5, S. 93–99.
- MEZGER, R., KROTTENTHALER, M., BACK, W.: Vakuumkochung – eine neue Möglichkeit zur schonenden Würzebehandlung im Sudhaus. In: *Brauwelt* (2005), Nr. 12/13, S. 950–954.
- MICHEL, R. A., VOLLHALS, B.: Dynamic Wort Boiling. In: *MBAA Technical Quaterly* (2003), vol. 40, no. 1, S. 25–29.
- MIEDANER, H. (Hrsg.): *Brautechnische Analysemethoden (MEBAK)*. Band II, 4. Aufl., 2002.
- N. N.: Sudhaustechnologie – Messlatten deutlich höher gelegt. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 43/44, S. 1873–1876.
- NARZIß L., MIEDANER H., SCHNEIDER, F. P.: Weiterführende Untersuchungen zur Technologie der Würzekochung unter besonderer Berücksichtigung energiesparender Maßnahmen (Teil 3). In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* (1991), Heft 9, S. 304.
- NARZIß, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 7. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- NARZIß, L.: *Die Technologie der Malzbereitung*. 6. Aufl. Stuttgart : Enke, 1976.
- Norm DIN 8777: *Sudhausanlagen in Brauereien*. 1996.
- O'ROURKE, T.: The function of wort boiling. In: *The Brewer International* (2003), Volume 3, Issue 9, September, S. 33–38.
- PARSONS, M.: New brewing technologies. In: *The Brewer International* (2002), February, S. 17–19.
- PIENDL, A.: *Physiologische Bedeutung der Eigenschaften des Bieres*. Nürnberg : Hans Carl, 1998.
- RAINBOW, C., FLOAT, G. E. S.: *An Introduction to Brewing Science and Technology*. London : The Institute of Brewing, 1980.
- RECHNER, G., DANIEL, H.: *Biochemie der Ernährung*. Heidelberg : Spektrum, 1999.

- REED, R. J. R., JORDAN, G.: *Factors affecting trub formation during wort boiling (Proceedings of the 23rd Congress Lisbon 1991)*. Oxford : IRL, 1991, S. 673–680.
- REIFF, F., KAUTZMANN, R., LÜERS, H., LINDEMANN, M.: *Die Hefen*. Bd. 1 Nürnberg : Hans Carl, 1960.
- RENNIE, H.: Is Wort Boiling Necessary? In: *J. Inst. Brew.* (1972), Vol. 78, S. 162–164.
- RÖMPP, H. : *Chemie Lexikon*. 9. Aufl. Stuttgart : Georg Thieme, 1993.
- SCHNEIDER, F. P.: *Weiterführende Untersuchungen zur Technologie der Würzekochung unter besonderer Berücksichtigung energiesparender Maßnahmen*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1989.
- SCHÖNBERGER, C.: *Bedeutung nicht-flüchtiger Geschmacksstoffe in Bier*. München, Technische Universität München/Weihenstephan, Diss., 2003.
- SCHUSTER, K., WEINFURTNER, F., NARZIß, L.: *Die Bierbrauerei – Die Technologie der Würzebereitung*. Bd. 2, 7. Aufl. Stuttgart : Ferdinand Enke, 1992.
- SCHÜTZ, M., MEZGER, R., BACK, W.: Vitaminbestimmung in Würze und Bier. In: *Der Weihenstephaner* (2005), 73. Jahrgang, März, Nr. 1, S. 11–16.
- SCHWILL, A.: *Untersuchung der Hochtemperaturwürzekochung unter besonderer Berücksichtigung der flüchtigen Würzeinhaltsstoffe*. TU München/Weihenstephan, Diss., 1983.
- SCHWILL-MIEDANER, A.: Würzekochung heute – gibt es Alternativen? In: *Brauwelt* (2002), Nr. 17, S. 603–615.
- SELDESLACHTS, D.: Wort stripping – the practical experience. In: *Brewers' Guardian* (1999), March, S. 26–30.
- STEINFELD, J. I., FRANCISCO, J. S., HASE, W. L.: *Chemical Kinetics and Dynamics*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall Inc., 1989.
- STIPPLER, K., FELGENTRAEGER, J.: Vergleich energiesparender Würzekochsysteme mit dem Merlin-System. In: *Brauwelt* (1999), Nr. 35, S. 1556–1559.
- STIPPLER, K., WASMUHT, K., GATTERMEYER, P.: Generationswechsel beim Innenkocher, Teil I. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 31/32, S. 1265–1267.
- STIPPLER, K., WASMUHT, K., GATTERMEYER, P.: Generationswechsel beim Innenkocher, Teil II. In: *Brauwelt* (2001), Nr. 35/36, S. 1386–1397.

- THALACKER, R., BIRKENSTOCK, B.: Eine neue Kennzahl in der brautechnischen Analyse – die Thiobarbitursäurezahl (TBZ). In: *Brauwissenschaft* (1982), Jahrgang 35/Heft 6, S. 133–137.
- THALACKER, R., BÖßENDÖRFER, G.: Die Thiobarbitursäurezahl (TBZ). In: *Brauwelt* (2001), Nr. 44, S. 1441–1445.
- THAUSING, J. E.: *Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation*. 5. Aufl. Leipzig : J. M. Gebhardt's Verlag, 1898.
- VDI Wärmeatlas. 9. Aufl. Berlin : Springer, 2002.
- Vorläufiges Biergesetzes i. d. Bek. der Neufassung des vom 29.07.1993, geändert durch Art. 17 der Verordnung zur Neuordnung der Vorschriften über Zusatzstoffe vom 29.01.1998, § 9.
- WAGNER, W.: *Wärmeübertragung*. 4. Aufl. Würzburg : Vogel Fachbuch, 1993.
- WASMUHT, K., WEINZIERL, M., GATTERMEYER, P., BAUMGÄRTNER, Y.: Stromboli – ein „Vulkan“ auf der Überholspur. In: *Brauwelt* (2004), Nr. 30/31, S. 925–927.
- WASMUHT, K., WEINZIERL, M., VASEL, B.: Neue Ergebnisse zum Kochsystem Merlin®. In: *Brauwelt* (2000), Nr. 26, S. 1057–1059.
- WASMUND, R.: Überarbeitete und erweiterte Reihen der mechanischen und thermischen Stoffwerte von Würze und Bier im Temperaturbereich zwischen 0 und 75 °C. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* (1976), Juli, S. 294–296.
- WEINZIERL, M., STIPPLER, K., WASMUHT, K., MIEDANER, H., ENGLMANN, J.: Ein neues Würzekochsystem – Teil 1: Erste Ergebnisse aus Pilotversuchen. In: *Brauwelt* (1999), Nr. 5, S. 185–189.
- WESTPHAL, G., BUHR, H., OTTO, H.: *Reaktionskinetik in Lebensmitteln*. Berlin : Springer, 1996.
- ZÖFEL, P.: *Statistik in der Praxis*. 3. Aufl., 1992.
- ZÜRCHER, CH., GRUSS, R., KLEBER, K.: Technologische Maßnahmen zur Reduzierung des Dimethylsulfidgehaltes im Bier. In: *EBC-Proceedings* (1979), S. 175–187.

8 Anhang

Berechnungen zu Kapitel 2.6:

Atmosphärische Würzekochung

Um ein Pfanne-voll-Würzevolumen (hier 105 hl/Sud) von 75 °C auf 99 °C (Kochtemperatur) und bei angenommenen 5 % Verlusten während dem Aufheizen zu erwärmen, werden

$$Q_{\text{Aufheizen}} = 105 \text{ hl / Sud} \cdot 100 \text{ l / hl} \cdot 1,03 \text{ kg / l} \cdot 4,1 \text{ kJ / (kg} \cdot \text{K)} \cdot (99 - 75) \text{ K} \cdot 1,05 = \dots$$

$$= 1.117.405 \text{ kJ / Sud} \div 3.600 \frac{\text{kJ}}{\text{kWh}} = 310 \text{ kWh / Sud}$$

benötigt.

Wird an die Würzekochung die Forderung gestellt, dass eine Gesamtverdampfung von 4 %, bezogen auf das Pfanne-voll-Volumen, erreicht wird, so errechnet sich die benötigte Wärme bei einem Pfanne-voll-Volumen von 105 hl und einem Würzeausschlagvolumen von 100,8 hl zu:

$$Q_{\text{Verdampfen}} = \frac{4,2 \text{ hl / Sud} \cdot 100 \text{ l / hl} \cdot 0,96 \text{ kg / l} \cdot 2.257 \text{ kJ / kg} \cdot 1,05}{3.600 \frac{\text{kJ}}{\text{kWh}}} = 265 \text{ kWh / Sud}$$

Werden die entstehenden Kochbrüden aus der Würzekochung in einem Pfannendunstkondensator, der einen angenommenen energetischen Wirkungsgrad von 95 % aufweist, niedergeschlagen, so kann eine thermische Energie von:

$$Q_{\text{Wärmerückgewinnung}} = 4,2 \text{ hl / Sud} \cdot 100 \text{ l / hl} \cdot 0,96 \text{ kg / l} \cdot 2.257 \text{ kJ / kg} \cdot 0,95 = \dots$$

$$= 864.521 \text{ kJ} \div 3.600 \frac{\text{kJ}}{\text{kWh}} = 240 \text{ kWh / Sud}$$

zurückgewonnen werden und es ergibt sich folgendes Heißwasservolumen mit 80 °C, wenn der Pfannendunstkondensator mit 13 °C kaltem Wasser beschickt wird:

$$V_{\text{Pfaduko}} = \frac{864.521 \text{ kJ} / \text{Sud}}{970 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 4,18 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot (80 - 13) \text{ K}} = 3,18 \text{ m}^3 / \text{Sud}$$

Das Ausschlagwürzevolumen von 100,8 hl soll auf die Anstelltemperatur 8 °C abgekühlt werden, das heißt, es muss durch die Würzekühlung folgende Wärme abgeführt werden, unter Beachtung, dass die Würze um 2 K im Whirlpool abkühlt, bei einem angenommenen Wirkungsgrad des Plattenwärmeübertragers von 99 %:

$$\begin{aligned} Q_{\text{Würzekühlung}} &= 100,8 \text{ hl} / \text{Sud} \cdot 100 \text{ l} / \text{hl} \cdot 4,0 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 1,02 \text{ kg} / \text{l} \cdot (97 - 8) \text{ K} \cdot 0,99 = \dots \\ &= 3.623.647 \text{ kJ} \div 3.600 \text{ kJ} / \text{kWh} = 1.006 \text{ kWh} / \text{Sud} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich mit 5 °C kaltem Wasser ein Volumen an 80 °C heißem Wasser von:

$$V_{\text{Würzekühlung}} = \frac{3.623.647 \text{ kJ} / \text{Sud}}{970 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 4,18 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot (80 - 5) \text{ K}} = 11,92 \text{ m}^3 / \text{Sud}$$

Vakuumkochung bei 90 °C

Bei der Vakuumkochung wird das Pfanne-voll-Würzevolumen von 75 °C auf nur 90 °C (Kochtemperatur) erwärmt:

$$Q_{\text{Aufheizen}} = \dots = 194 \text{ kWh} / \text{Sud}$$

Auch hier soll mit einer Gesamtverdampfung von 4 %, bezogen auf das Pfanne-voll-Volumen, gearbeitet werden. Die benötigte Wärme $Q_{\text{Verdampfen}}$ errechnet sich zu:

$$Q_{\text{Verdampfen}} = \dots = 268 \text{ kWh} / \text{Sud}$$

Bei einer gegebenen Temperaturdifferenz zwischen Würzeeinlauftemperatur und Würzeauslauftemperatur von 5 K kann die Anzahl der notwendigen Umläufe des Pfanneninhalts folgendermaßen berechnet werden:

$$m_{\text{Verdampfen}} = \frac{105 \text{ hl} \cdot 100 \frac{\text{l}}{\text{hl}} \cdot 1,03 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot (397,99 - 376,94) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 101 \text{ kg} / \text{Sud}$$

$$m_{\text{Pfanne-voll}} = 10500 \text{ l} \cdot \rho_{\text{Würze bei } 90^\circ\text{C}} = 10500 \text{ l} \cdot 1,03 \frac{\text{kg}}{\text{l}} = 10815 \text{ kg}$$

⇓

$$\text{Verdampfung}_{\text{ein Umlauf}} = \frac{101 \text{ kg}}{10815 \text{ kg}} \cdot 100 \% = 0,9 \%$$

Somit ergeben sich etwa 4,5 Umläufe für das gesamte Würzevolumen durch den Entspannungsverdampfer für 4 % Gesamtverdampfung.

Werden die entstehenden Kochbrüden aus der Würzekochung in einem Pfannendunstkondensator, der einen energetischen Wirkungsgrad von 95 % aufweist, niedergeschlagen, so wird eine Wärme Q_{Pfaduko} von:

$$Q_{\text{Pfaduko}} = \dots = 874.480 \text{ kJ} / \text{Sud} \div 3600 \frac{\text{kJ}}{\text{kWh}} = 243 \text{ kWh} / \text{Sud}$$

zurückgewonnen und es ergibt sich folgendes Heißwasservolumen mit 80 °C:

$$V_{\text{Pfaduko}} = \frac{874.480 \text{ kJ} / \text{Sud}}{970 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 4,18 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot (80 - 13) \text{ K}} = 3,22 \text{ m}^3 / \text{Sud}$$

Durch die Würzekühlung ergeben sich folgende Werte, unter Beachtung, dass die Würze um 2 K im Whirlpool abkühlt, bei einem Wirkungsgrad von 99 % des Plattenwärmeübertragers und einer Anstelltemperatur von 8 °C:

$$Q_{\text{Würzekühlung}} = \dots = 905 \text{ kWh} / \text{Sud}$$

Daraus ergibt sich ein 80 °C heißes Wasservolumen von:

$$V_{\text{Würzekühlung}} = \dots = 10,71 \text{ m}^3 / \text{Sud}$$

90 °C-Heißhaltung

Um ein Pfanne-voll-Würzevolumen von 68,5 hl von 75 °C auf 90 °C (Heißhaltetemperatur) zu erwärmen, werden:

$$Q_{\text{Aufheizen}} = \dots = 127 \text{ kWh} / \text{Sud}$$

benötigt.

Das Würzevolumen wird für 60 min bei 90 °C heißgehalten, somit errechnet sich der hierfür benötigte Wärmestrom bei einem Pfanne-voll-Volumen von 68,5 hl und einer isolierten Würzepfanne:

$$Q_{\text{Heißhaltung}} = \dots = 0,67 \text{ kW} / \text{Sud}$$

Werden die entstehenden Kochbrüden aus der Würzekochung in einem Pfannendunstkondensator, der einen energetischen Wirkungsgrad von 95 % aufweist, niedergeschlagen, so wird eine thermische Energie von:

$$Q_{\text{Pfaduko}} = \dots = 158 \text{ kWh}$$

zurückgewonnen und es ergibt sich folgendes Heißwasservolumen mit nur 60 °C:

$$V_{\text{Pfaduko}} = \dots = 2,99 \text{ m}^3 / \text{Sud}$$

Wenn von einer Würzeeinlaufstemperatur von 88 °C ausgegangen wird, errechnet sich die Würzeauslaufstemperatur bei einer Gesamtverdampfung von 4 % (... = 2,74 hl verdampftes Wasser), über die Enthalpie zu:

$$h' = 360 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - \frac{274 \text{ kg} \cdot 2288 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{68,5 \text{ hl} \cdot 100 \frac{\text{l}}{\text{hl}} \cdot 1,03 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} = 271,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Aus der Dampftafel ergibt sich für diese Enthalpie eine Temperatur von 65 °C.

Wenn die 65,8 hl Ausschlagwürzevolumen von 65 °C auf 8 °C abgekühlt werden, muss folgende Wärme abgeführt werden, bei einem Wirkungsgrad des Plattenwärmeübertragers von 99 %:

$$\begin{aligned} Q_{\text{Würzekühlung}} &= 68,5 \text{ hl} \cdot 100 \text{ l/hl} \cdot 4,0 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \cdot 1,02 \text{ kg/l} \cdot (65 - 8) \text{ K} \cdot 0,99 = \dots \\ &= 1.577.106 \text{ kJ} \div 3600 \text{ kJ/kWh} = 438 \text{ kWh/Sud} \end{aligned}$$

Damit resultiert aus der Würzekühlung mit 5 °C kaltem Wasser ein Volumen an 60 °C heißem Wasser von:

$$V_{\text{Würzekühlung}} = \frac{1.577.106 \text{ kJ}}{970 \text{ kg/m}^3 \cdot 4,18 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \cdot (60 - 5) \text{ K}} = 7,07 \text{ m}^3 / \text{Sud}$$

Analysenvorschriften zu Kapitel 3.3:

Prüflaboratorien Lehrstuhl f. Technologie der Brauerei I TU München Weihenstephan	Prüfverfahren Nr. GC005/96 Bestimmung der wasserdampfllüchtigen Würze aromastoffe	
erstellt/geändert: Forster Datum: 13.06.96 Unterschrift:	geprüft/freigegeben: Forster Datum: 10.02.1997 Unterschrift:	Änderungsindex: 1 Seite 1 von 3

1. Einführung

Mit der Bestimmung der wasserdampfllüchtigen Würze aromastoffe werden flüchtige Maillardprodukte, Streckeraldehyde, Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste sowie Hopfenaromakomponenten erfasst. Diese Substanzen besitzen zum Teil Indikatorfunktion wie z. B. für die thermische Belastung oder das Maß der Ausdampfung beim Würzekochen.

2. Prinzip

Flüchtige Aromakomponenten werden aus der Probe durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben. Das ethanolische Destillat wird alkalisch eingestellt und mit NaCl gesättigt. Die Extraktion der Aromastoffe erfolgt durch Ausschütteln mit Dichlormethan, das Trennen der Phasen durch Zentrifugieren. Die organische Phase wird im Stickstoffstrom weiter aufkonzentriert. Die Zugabe der Ammoniaklösung erfolgt zur Abtrennung der Säuren, da diese aufgrund von Koelutionen die Quantifizierung wichtiger Substanzen verhindern.

3. Geräte

Kapillargaschromatograph mit 2 FID's
 Heraeus-Zentrifuge mit Kühlung: Varifuge RF
 Turbula-Schüttler
 Modifizierte Büchi-Destillationsapparatur
 Messkolben 200 ml, 100 ml
 Enzympipette 1,0 ml
 Auslaufpipette 20 ml
 Kolbenhubpipette 1000 µl (Eppendorf)
 Zentrifugengläser 100 ml mit Schraubverschluß
 Pasteurpipetten, Länge 230 mm
 Rollrandfläschchen 1 ml
 Konusfläschchen mit Septumverschluß

4. Reagenzien und Hilfsstoffe

H₂O dest.

Ethanol p.A.

Buttersäuremethylester in GC-Qualität (Aldrich) als interner Standard I

Heptansäuremethylester in GC-Qualität (Aldrich) als interner Standard II

Reinsubstanzen in GC-Qualität für die Eichung

Glycerinmonostearat (ICN-Biochemicals No. 195334) als Antischaum

Dichlormethan p.A. (Riedel-de Haën, No. 3222), zusätzlich über Glasfüllkörperkolonne destilliert

NaCl p.A. (Merck 6404.5000)

25 %-ige NH₃-Lösung p.A. (Merck 5432.5000)

Stickstoff - Reinheitsgrad 5.0 (Linde)

5. Interner Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.

ISTD I: 14,8 mg/l Buttersäuremethylester

ISTD II: 10,9 mg/l Heptansäuremethylester

6. Durchführung

6.1 Vorbereitung trüber Würzen

Trübe Würzen (ca. 300 ml) 15 min. bei 0 °C und 3000 U/min. zentrifugieren.

6.2 Wasserdampfdestillation und Extraktion

- gekühlte Würze in 200 ml Messkolben bis zur Marke auffüllen,
- Zugabe von 10 ml Ethanol p.A. und 1 ml Standardlösung in Messkolben,
- Vorlegen einer Spatelspitze Antischaum in ein Büchi-Destillationsglas und quantitatives Überführen des Messkolbeninhalts in das Destillationsglas,
- Überdestillieren und 100 ml Destillat in einem in Eis gekühlten Messkolben auffangen,
- nach kräftiger Durchmischung 20 ml Destillat mit Pipette abziehen und verwerfen,
- 22,5 g NaCl in ein Zentrifugenglas einwiegen und 80 ml Destillat, 4 ml 25 %-ige NH₃-Lösung (mit Dispensette) und 1 ml Dichlormethan (mit Eppendorfpipette) zugeben und mit Schraubverschluss verschließen (auf Dichigkeit überprüfen!),
- Zentrifugenglas 30 min. im Turbula-Schüttler schütteln,
- Zentrifugenglas 15 min. bei 0 °C und 2800 U/min. zentrifugieren,
- mit Wasserstrahlpumpe wässrige Phase aus Zentrifugenglas absaugen,
- überführen der organischen Phase (Methylenchlorid-Perle) mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein 1 ml Rollrandfläschchen und im Stickstoffstrom auf ca. 150 µl einengen,
- Aromaextrakt in ein Konusfläschchen überführen und mit 2 Tropfen destilliertem Wasser überschichten,
- nach Einstellen des Phasengleichgewichts werden 4 µl Aromaextrakt in den GC injiziert.

7. Gaschromatographische Bedingungen

7.1 Geräte

- Hewlett Packard HP 5890 mit zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit je einem Flammenionisationsdetektor und Split- /Splitless-Injektor
- Hewlett Packard HP 7673 A Automatic Sampler
- Hewlett Packard HP 3396 A Integriatoren

Tab. 8.1: Gerätebedingungen

		Temperaturen	Flussraten
Injektor	Säulenvordruck: 190 kPa	250 °C	
Einspritzmenge	Malzextrakt: 3 µl Würzeextrakt: 4 µl		
Trägergas	Wasserstoff 5.0		1,9 ml/min.
Septum-Purge			1,0 ml/min.
Split	1 : 7		
Kapillarsäule I	HP Innowax (Polyethylene Glycol) 50 m * 0,20 mm * 0,40 µm	4 min.: 50 °C 4 °C/min. auf 210 °C 36 min.: 210 °C	
Kapillarsäule II	HP Ultra 2 (5 % Ph.- 95 % Me-Si) 50 m * 0,20 mm * 0,33 µm	4 min.: 50 °C 4 °C/min. auf 210 °C 36 min.: 210 °C	
Detektor	2 FID's	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Druckluft Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		31 ml/min. 300 ml/min. 40 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

8. Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt durch Addition von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen zur Probe und Auswertung der relativen Peakflächen. Die zugemischten Konzentrationen werden über den zugehörigen relativen Peakflächen aufgetragen und eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich der Kalibrierfaktor für die jeweilige Substanz.

Prüflaboratorien Lehrstuhl f. Technologie der Brauerei I TU München Weihenstephan	Prüfverfahren Nr. GC007/96 Bestimmung der Alterungsindikatoren in Bier	
erstellt/geändert: Forster Datum: 26.03.1998 Unterschrift:	geprüft/freigegeben: Forster Datum: 26.03.1998 Unterschrift:	Änderungsindex: 2 Seite 1 von 3

1. Einführung

Mit der Bestimmung der Alterungsindikatoren in Bier werden flüchtige Substanzen erfasst, die bei der Lagerung von Flaschenbier in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalts des Bieres einen signifikanten Anstieg erfahren. Aus der Zunahme der Alterungskomponenten während der Lagerung kann in Kombination mit der sensorischen Analyse des Bieres eine Aussage über die Geschmacksstabilität getroffen werden.

2. Prinzip

Flüchtige Alterungssubstanzen werden aus der Probe durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben. Das ethanolische Destillat wird alkalisch eingestellt und mit NaCl gesättigt. Die Extraktion der Aromastoffe erfolgt durch Ausschütteln mit Dichlormethan, das Trennen der Phasen durch Zentrifugieren. Die organische Phase wird im Stickstoffstrom weiter aufkonzentriert. Die Zugabe der Ammoniaklösung erfolgt zur Abtrennung der Säuren, da diese aufgrund von Koelutionen die Quantifizierung wichtiger Substanzen verhindern.

3. Geräte

Kapillargaschromatograph mit 2 FID's
 Heraeus-Zentrifuge mit Kühlung: Varifuge RF
 Turbula-Schüttler
 Modifizierte Büchi-Destillationsapparatur
 Messkolben 200 ml, 100 ml
 Enzympipette 1,0 ml
 Auslaufpipette 20 ml
 Kolbenhubpipette 1000µl (Eppendorf)
 Zentrifugengläser 100 ml mit Schraubverschluss
 Pasteurpipetten, Länge 230 mm
 Rollrandfläschchen 2 ml (N11-1)
 Konusfläschchen mit Septumverschluss (N11)

4. Reagenzien und Hilfsstoffe

H₂O demin.
 Ethanol p.A.

Heptansäuremethylester in GC-Qualität (Aldrich) als interner Standard II
Reinsubstanzen in GC-Qualität für die Kalibrierung
Glycerinmonostearat (ICN-Biochemicals No. 195334) als Antischaum
Dichlormethan p.A. (Riedel-de Haën, No. 3222), zusätzlich über
Glasfüllkörperkolonne destilliert
NaCl p.A. (Merck 6404.5000)
25 %-ige NH₃-Lösung p.A. (Merck 5432.5000)
Stickstoff - Reinheitsgrad 5.0 (Linde)

5. Interner Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.
ca. 100 mg/l Heptansäuremethylester

6. Durchführung

6.1 Wasserdampfdestillation

- gekühltes Bier in 200 ml Messkolben bis zur Marke auffüllen, Zugabe von 5 ml Ethanol p. A. (bei normalem Vollbier mit ca. 5 Vol.-% Ethanol) und 1 ml Standardlösung in Messkolben,
- Vorlegen einer Spatelspitze Antischaum in ein Destillationsglas und quantitatives Überführen des Messkolbeninhalts in das Destillationsglas,
- Überdestillieren in einen in Eiswasser gekühlten 100 ml Messkolben bis zur Marke.

6.2 Extraktion

- 100 ml Messkolben mit Destillat gut schütteln und 20 ml Destillat mit Pipette abziehen und verwerfen,
- 20,8 g NaCl in ein Zentrifugenglas einwiegen und 80 ml Destillat, 4 ml 25 %-ige NH₃-Lösung (Dispensette) und 1 ml Dichlormethan (Eppendorfpipette) zugeben und mit Schraubverschluß verschließen (auf Dichtigkeit überprüfen!),
- Zentrifugenglas 30 min. im Turbula-Schüttler schütteln,
- Zentrifugenglas 15 min. bei 0 °C und 2800 U/min. zentrifugieren,
- mit Wasserstrahlpumpe wässrige Phase aus Zentrifugenglas absaugen,
- Überführen der organischen Phase (Methylenchlorid-Perle) mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein 2 ml Rollrandfläschchen und im Stickstoffstrom auf ca. 150 µl einengen,
- Aromaextrakt in ein Konusfläschchen überführen und mit 2 Tropfen destillierten Wasser überschichten,
- nach Einstellen des Phasengleichgewichts werden 3 µl Aromaextrakt in den GC injiziert.

7. Gaschromatographische Bedingungen

7.1 Geräte

- Hewlett Packard 5890 Series II Plus mit zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit je einem Flammenionisationsdetektor,
- Hewlett Packard 7673 A Automatic Sampler,
- Hewlett Packard 3365 Series II Chemstation zur Datenauswertung,

Tab. 8.2: Gerätebedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor A	Anfangs-Säulenvordruck: 150 kPa, 1 min.; danach Druckprogramm geregelt über Electronic Pressure Control (EPC)	250 °C	
Einspritzmenge	3 µl		
Trägergas	Wasserstoff 5.0		
Purgevent			5,8 ml/min.
Splitvent			61,9 ml/min.
Splitverhältnis	Säule I = 1: 22,3		
	Säule II = 1: 23,2		
Kapillarsäule I	HP Innowax (Polyethylene Glycol) 60 m * 0,25 mm * 0,25 µm	3 min.: 40 °C 4 °C/min. auf 220 °C 25 min.: 220 °C	
	Anfangsfluss		2,77 ml/min.
Kapillarsäule II	HP 5 (5 % Ph.- 95 % Me-Si) 60 m * 0,25 mm * 0,25 µm	3 min.: 40 °C 4 °C/min. auf 220 °C 25 min.: 220 °C	
	Anfangsfluss		2,67 ml/min.
Detektor A	FID	250 °C	
	Wasserstoff 5.0 (110 kPa) synthet. Luft (260 kPa) Stickstoff 5.0 (200 kPa)		35,5 ml/min. 375 ml/min. 16,5 ml/min.
Detektor B	FID	250 °C	
	Wasserstoff 5.0 (110 kPa)		35,4 ml/min.
	synthet. Luft (260 kPa)		400 ml/min.
	Stickstoff 5.0 (200 kPa)		19,3 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

8. Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt durch Addition von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen zur Probe und Auswertung der relativen Peakflächen. Die zugemischten Konzentrationen werden über den zugehörigen relativen Peakflächen aufgetragen und eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich der Kalibrierfaktor für die jeweilige Substanz.

Prüflaboratorien Lehrstuhl f. Technologie der Brauerei I TU München Weihenstephan	Prüfverfahren Nr. GC003/96 Bestimmung von Dimethylsulfid in Malz, Würze und Bier	
erstellt/geändert: Franz Datum: 02.04.97 / 19.10.01 Unterschrift:	geprüft/freigegeben: Franz Datum: 02.04.97 / 19.10.01 Unterschrift:	Änderungsindex: 5 Seite 1 von 12

1. Einführung

Dimethylsulfid (DMS) ist in Konzentrationen über 100 µg/l in Bier für ein Fehl aroma verantwortlich. Die Menge an DMS in Würze und Bier wird hauptsächlich durch die Mälzungs- und Würzekochtechnologie beeinflusst. DMS entsteht aus dem DMS-Precursor (im allgemeinen S-Methyl-Methionin). Dieser wird thermisch zu DMS abgebaut, welches beim Darren und bei der Würzekochung ausgedampft wird. Der Darr- und Würzekochprozess muss darauf ausgerichtet werden, dass möglichst viel DMS-Precursor (DMS-P) zu freiem DMS umgewandelt wird, um eine weitgehende Ausdampfung zu erreichen. Die Gehalte an freiem DMS in Bier sollten in Allmalz-Bieren 100 µg/l nicht übersteigen. In Bieren, die mit Rohfruchtanteil gebraut werden, liegt der Schwellenwert niedriger.

2. Anwendung

Die Methode eignet sich für Malze sowie Würzen und Biere sämtlicher Stammwürzebereiche und Alkoholgehalte.

3. Prinzip

Freies DMS in Würze und Bier wird gaschromatographisch mit Headspace-Technik und schwefelselektivem Detektor (FPD) analysiert. Durch alkalische Kochung werden die DMS-Vorstufen (DMS-P) des Malzes und der Würze in freies DMS umgewandelt und wie das freie DMS in Würze und Bier bestimmt. Die Kalibrierung erfolgt mittels Zumischung und Auswertung der relativen Peakflächen.

4. Geräte

DANI HSS 86.50 Headspace-Sampler
 HP 5890 Series II Gaschromatograph mit FPD
 HP 3396 Integrator
 Zentrifuge (Runne)
 Analysenwaage, Genauigkeit 0,1 mg
 Technische Waage, Genauigkeit 0,1 g
 Kochplatte mit Kochtopf
 PC-Auswerteprogramm zur Berechnung der Kalibrierfunktion (MS Excel)

5. Reagenzien und Hilfsmittel

Ethanol p.A.

H₂O demin.

Reinsubstanzen in GC-Qualität (Haltbarkeit: gekühlt ca. 2 Jahre):

Dimethylsulfid, wasserfrei (Aldrich Nr. 27,438-0, Reinheit > 99 %)

Ethylmethylsulfid (Aldrich Nr. 23,831-7, Reinheit 99 %)

1 N NaOH (Merck; 1.09956. Titrisol)

Messkolben 25 ml, 50 ml, 200 ml, 1000 ml

Kolbenhubpipette 1000 µl (Eppendorf)

Vollpipetten 5 ml

Pelleus-Ball

20 ml Schraubreagenzgläser

20 ml Rollrandfläschchen N 20 (h=7,55 mm; d_a=2,3 mm)

Bördelkappen: Butylgummi / PTFE Pharmafix Art.-Nr: CC2022070 (TEUNER-Analysentechnik)

Bördelzange für Bördelkappen N 20

Kapillarsäule: Hewlett Packard HP-5: 30 m * 0,53 mm * 2,65 µm (Hewlett Packard Best.-Nr. 19095J-123)

6. Interner Standard

Ethylmethylsulfid in Ethanol

Konzentration: ca. 0,6 mg/l

Haltbarkeit: gekühlt ca. 6 Monate

7. Durchführung

7.1 Bestimmung von freiem DMS und Gesamt-DMS in Malz

- 10,0 g Feinschrot in ein Becherglas einwiegen,
- mit 100 ml H₂O demin. bei 20 °C einmischen,
- 30 min. auf Magnetplatte rühren,
- Maische vollständig über Faltenfilter abfiltrieren.

Freies DMS in Malz:

- 5 ml Filtrat in ein Rollrandfläschchen pipettieren,
- 1 ml Internen Standard mit Kolbenhubpipette zugeben und Rollrandfläschchen mit Bördelkappe gasdicht verschließen,
- Proben gaschromatographisch mittels Headspace-Methode analysieren.

Gesamt-DMS in Malz:

- 8 ml Filtrat in ein Schraubreagenzglas pipettieren,
- 10 ml 1 N NaOH zugeben,
- Schraubreagenzglas gasdicht verschließen und umschwenken,
- Schraubreagenzglas 1 Stunde im Wasserbad kochen,
- anschließend 15 min. im 0 °C-Bad abkühlen (oder 1 Stunde im Kühlschrank),

- Inhalt des Schraubreagenzglases quantitativ in einen 50 ml Messkolben überführen und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke auffüllen.
- Doppelbestimmung:
 - 5 ml aus dem Messkolben in ein Rollrandfläschchen pipettieren,
 - 1 ml Internen Standard mit Kolbenhubpipette zugeben und Rollrandfläschchen mit Bördelkappe gasdicht verschließen,
 - Proben gaschromatographisch mittels Headspace-Methode analysieren.

7.2 Bestimmung von freiem DMS und Gesamt-DMS in Würze

- Würzeproben vor der Analyse homogenisieren.
- trübe Würzen zentrifugieren (6000 1/min., 20 min., 0 °C).

Freies DMS:

- 5 ml gekühlte, homogenisierte Würze in ein Rollrandfläschchen pipettieren,
- 1 ml Internen Standard mit Kolbenhubpipette zugeben und Rollrandfläschchen mit Bördelkappe gasdicht verschließen,
- Proben gaschromatographisch mittels Headspace-Methode analysieren.

Gesamt-DMS:

- 8 ml gekühlte, homogenisierte Würze in ein Schraubreagenzglas pipettieren,
- 10 ml 1 N NaOH zugeben,
- Schraubreagenzglas gasdicht verschließen und umschwenken,
- Schraubreagenzglas 1 Stunde im Wasserbad kochen,
- anschließend 15 min. im 0 °C-Bad abkühlen (oder 1 Stunde im Kühlschrank),
- Inhalt des Schraubreagenzglases quantitativ in einen 25 ml Messkolben überführen und mit H₂O demin. bis zur Eichmarke auffüllen.
- Doppelbestimmung:
 - 5 ml aus dem Messkolben in ein Rollrandfläschchen pipettieren,
 - 1 ml Internen Standard mit Kolbenhubpipette zugeben und Rollrandfläschchen mit Bördelkappe gasdicht verschließen,
 - Proben gaschromatographisch mittels Headspace-Methode analysieren.

7.3 Bestimmung von freiem DMS in Bier

- 5 ml gekühltes Bier in ein Rollrandfläschchen pipettieren,
- 1 ml Internen Standard mit Kolbenhubpipette zugeben und Rollrandfläschchen mit Bördelkappe gasdicht verschließen,
- Proben gaschromatographisch mittels Headspace-Methode analysieren.

8. Bedienung des Autosamplers (DANI) und des Integrators

8.1 Autosampler

Für die Bedienung des Autosamplers müssen nur die Tasten **SET**, **▼** und **▲** betätigt werden.

- Damit der Autosampler gestartet werden kann, muss er sich im Modus **READY** befinden, was durch das Aufleuchten der entsprechenden LED angezeigt wird.
- Durch einmaliges Drücken der Taste **SET** sicherstellen, dass **METHOD 1** geladen ist.
- Das Tray des Autosamplers mit den Proben bestücken. Die Taste **SET** sooft drücken, bis auf dem Display **TRAY POS.** erscheint. Mit den Tasten **▼** und **▲** kann das Autosampler-Tray vorwärts und rückwärts bewegt werden.
- Nachdem der Autosampler mit den Proben bestückt worden ist, die Taste **SET** sooft drücken bis auf dem Display **FIRST VIAL N.** erscheint. Mit den Tasten **▼** und **▲** nun die Position der ersten Probe eingegeben. Die Position der letzten Probe im Autosampler wird unter dem Menü **LAST VIAL N.** in gleicher Weise festgelegt.
- Den Autosampler durch Drücken der **START**-Taste starten.

8.2 Integrator

- Nachdem der Autosampler gestartet worden ist, kann der Integrator gestartet werden. Vor dem Start muss sich der Integrator im BASIC-Modus befinden, was durch Drücken der ENTER-Taste mit folgendem Zeichen angezeigt wird: **>** (Eingaben am Integrator sind im folgenden in Times New Roman und fett wiedergegeben: Funktionstasten als Text, wie z.B. **ENTER**; Eingaben an der alpha-numerischen Tastatur mit vorgestelltem **@**; Ausgaben des Integrators sind in Univers Condensed wiedergegeben)
- Starten des Basic-Programmes:

>@R **ENTER**

```

STARTING          FEB          7,          1997          10.44.05
BESTIMMUNG        VON          FREIEM        DMS          UND          GESAMT-DMS
FUER              DIE          KORREKTE        BESTIMMUNG    GEBEN
SIE              BITTE          DIE          ANALYSENART    EIN.
DER              INTEGRATOR    WARTET        AUF          DIE          ZAHL          HINTER
DER              BEZEICHNUNG        DER          ANALYSE.

```

```

EINGABE          DER          ANALYSENART
FREIES DMS        IN          MALZ,        WUERZE        ODER          BIER:          1
GESAMT-DMS        IN          WURZE:          2
GESAMT-DMS        IN          MALZ:          3
ANALYSENART          ?
?
```

- Nach dem Fragezeichen die gewünschte Analysenart eingeben durch Drücken der Tasten **@1**, **@2** oder **@3** und **ENTER**

- Darauf erscheint der nächste Menüpunkt:
PROBENZAHL DER ANALYSE
?
- Probenzahl eingeben und bestätigen durch **ENTER**
- EINGABE FERTIG ? (Y/N)
- **@Y ENTER**
- ALLE EINGABEN O:K: ? (Y/N)
- **@Y ENTER**
- Daraufhin startet der Integrator das Basic-Programm und es erscheint folgende Meldung:
START PENDING

9. Auswertung und Berechnung der Konzentrationen

Die Berechnung der Konzentration erfolgt über die Erfassung der Peakhöhe von Dimethylsulfid und der Peakhöhe des Internen Standards. Die Konzentration von Dimethylsulfid in der Probe errechnet sich wie folgt:

$$C = a * (H_{REL})^b \qquad H_{REL} = \frac{H_{DMS}}{H_{ISTD}}$$

C = Konzentration von DMS in der Probe in mg/l

H_{REL} = relative Peakhöhe der Substanz

H_{DMS} = Peakhöhe der Substanz in der Probe

H_{ISTD} = Peakhöhe des Internen Standards in der Probe

a = Konstante aus nicht-linearer Regression

b = Kalibrierfaktor aus nicht-linearer Regression

Das endgültige Analysenergebnis wird nach folgender Formel berechnet:

Malz: DMS-P [mg/kg] = (DMS_{GESAMT} - DMS_{FREI} * 10) / 1000

- angegeben wird nur der DMS-Precursor in mg/kg Malz

Würze: DMS-P [ppb] = DMS_{GESAMT} - DMS_{FREI}

- angegeben werden das freie DMS und der DMS-Precursor in µg/l

Bier: - hier wird nur das freie DMS in µg/l Bier angegeben

10. Geräteparameter

10.1 Headspace-Sampler:

Carrier Gas:	Stickstoff Reinheit 5.0	
	CARR. PRESS.	0,45 bar
	AUX. PRESS.	0,94 bar
METHOD 01:	OVEN TEMP.	50 °C

	MANIF. TEMP.	80 °C
	TUBE TEMP.	100 °C
	INCUB. TIME	20 min.
	SAMPL. INTERV.	05 min.
	SAMPL. REPEAT	01
	SHAKING	SOFT
	METHOD SEQ.	0000
Valving Cycle:	PROBE IN	00.06
	PRESS ON	00.16
	PRESS OFF	00.17
	VENT ON	00.47
	VENT OFF	00.48
	VALVE ON	01.16
	VALVE OFF	01.17
	PROBE OUT	01.18

10.2 Gaschromatograph:

Carrier Gas:	Stickstoff 5.0	
Injector A:	Column Head Pressure	44 kPa
	Column Flow (HSS + GC)	10,2 ml/min.
Insert-Liner:	Direct Liner HP 18740-80200	
Split Vent:		26,5 ml/min.
Split-Verhältnis:		1 : 2,6
Purge Valve	Inlet Purge A	ON
Purge Vent		3,5 ml/min.
Temperaturen:	Säulen-Ofen	50 °C, 650 min.
	Injector A	180 °C
	Detector B	200 °C
Kapillarsäule:	Hewlett Packard HP-5	30 m * 0,53 mm * 2,65 µm
Detektor:	Flammenphotometrischer Detektor (FPD)	
Signal 1	DET B	
Signal 1 Range	7	
Signal 1 Zero	240	
Signal 1 Attn	0	
Grundsignal:	bei nicht gezündetem Detektor	227,5 - 228,0 (< 230)
	bei gezündetem Detektor	ca. 230 – 240
Detektorgase:		
synth. Luft	Vordruck	330 kPa
	Fluss (Detektorausgang)	98 ml/min.
Wasserstoff 5.0	Vordruck	180 kPa
	Fluss (Detektorausgang)	91 ml/min.
Stickstoff 5.0	Vordruck	390 kPa
(Make-up)	Fluss (Detektorausgang)	28 ml/min.

11. Kalibrierung

11.1 Prinzip

Die Kalibrierung der Methode erfolgt in verschiedenen Konzentrationsbereichen. 5%-ige ethanolische Lösung wird mit bekannten Konzentrationen der Referenzsubstanz versetzt und die relativen Peakhöhen dieser Konzentrationen bestimmt. Die Ermittlung der Konstante a und des Kalibrierfaktors b erfolgt mittels nichtlinearer Regressionsanalyse (potentiell), da der Flammenphotometrische Detektor kein lineares Responseverhalten aufweist.

11.2 Durchführung

11.2.1 Herstellen des Internen Standards

- in einen 100 ml Messkolben ca. 80 ml Ethanol p.A. vorlegen,
- Messkolben verschließen und auf Analysenwaage tarieren,
- ca. 100 mg Ethylmethylsulfid zugeben, Kolben verschließen und wiegen,
- gemessenen Wert m_1 [mg] notieren,
- Messkolben mit Ethanol p.A. zur Marke auffüllen und gut durchmischen
→ *Urlösung*: $C_1 = m_1 \cdot 10 \text{ ml}$ (= ca. 1000 mg/l),
- von der Urlösung 10 ml in einen 100 ml Messkolben überführen, in den ca. 80 ml Ethanol p.A. vorgelegt sind,
- Messkolben mit Ethanol p.A. zur Marke auffüllen und gut durchmischen
→ *Stammlösung*: $C_2 = C_1 / 10$ (= ca. 100 mg/l),
- 6 ml Stammlösung in einen mit 950 ml Ethanol p.A. vorgelegten 1000 ml Messkolben pipettieren,
- Messkolben mit Ethanol p.A. zur Marke auffüllen und gut durchmischen
→ *ISTD*: $C_{ISTD} = C_2 \cdot 6 / 1000$ (= ca. 0,6 mg/l = ca. 600 µg/l).

11.2.2 Herstellen der Kalibrierlösungen:

Konzentrationsstufen bei der Kalibrierung:

freies DMS: 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 µg/l

Gesamt-DMS: 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 µg/l

- in einen 100 ml Messkolben ca. 80 ml Ethanol p.A. vorlegen,
- Messkolben verschließen und auf Analysenwaage tarieren,
- ca. 100 mg Dimethylsulfid zugeben, Kolben verschließen und wiegen,
- gemessenen Wert m_2 [mg] notieren,
- Messkolben mit Ethanol p.A. zur Marke auffüllen und gut durchmischen
→ *Urlösung*: $C_1 = m_2 \cdot 10 \text{ ml}$ (= ca. 1000 mg/l),
- von der Urlösung 10 ml in einen 100 ml Messkolben überführen, in den ca. 80 ml Ethanol p.A. vorgelegt sind,
- Messkolben mit Ethanol p.A. zur Marke auffüllen und gut durchmischen
→ *Stammlösung 1*: $C_2 = C_1 / 10$ (= ca. 100 mg/l),

- 2 ml der Stammlösung in einen mit ca. 180 ml 4%-iger ethanolischer Lösung vorgelegten 200 ml Messkolben pipettieren,
- Messkolben mit 4%-iger ethanolischer Lösung zur Marke auffüllen und gut durchmischen
→ *Stammlösung 2*: $C_3 = C_2 * 2 / 200$ (= ca. 1 mg/l = ca. 1000 µg/l).
- Aus der Stammlösung 2 werden folgende Verdünnungen hergestellt:

Verdünnungsreihe für die Kalibrierung des freien DMS:

Verdünnungsreihe							C_{SOLL}	
C_{KALn}							[µg/l]	[µg/l]
Kal. 1:	2 ml 20	Stammlsg. 2 + $C_3 * 2 / 100$	5%-ige	eth.	Lsg.	auf	100	ml
Kal. 2:	4 ml 40	Stammlsg. 2 + $C_3 * 4 / 100$	5%-ige	eth.	Lsg.	auf	100	ml
Kal. 3:	6 ml 60	Stammlsg. 2 + $C_3 * 6 / 100$	5%-ige	eth.	Lsg.	auf	100	ml
Kal. 4:	8 ml 80	Stammlsg. 2 + $C_3 * 8 / 100$	5%-ige	eth.	Lsg.	auf	100	ml
Kal. 5:	10 ml 100	Stammlsg. 2 + $C_3 * 10 / 100$	5%-ige	eth.	Lsg.	auf	100	ml
Kal. 6:	15 ml 150	Stammlsg. 2 + $C_3 * 15 / 100$	5%-ige	eth.	Lsg.	auf	100	ml
Kal. 7:	20 ml 200	Stammlsg. 2 + $C_3 * 20 / 100$	5%-ige	eth.	Lsg.	auf	100	ml

Verdünnungsreihe für die Kalibrierung des Gesamt-DMS:

Verdünnungsreihe							C_{SOLL}	
C_{KALn}							[µg/l]	[µg/l]
Kal. 1:	2 ml 20	Stammlsg. 2 + $C_3 * 2 / 100$	30 ml	1 N	NaOH +	H ₂ O _{DEMIN.}	auf	100 ml
Kal. 2:	4 ml 40	Stammlsg. 2 + $C_3 * 4 / 100$	30 ml	1 N	NaOH +	H ₂ O _{DEMIN.}	auf	100 ml
Kal. 3:	6 ml 60	Stammlsg. 2 + $C_3 * 6 / 100$	30 ml	1 N	NaOH +	H ₂ O _{DEMIN.}	auf	100 ml
Kal. 4:	8 ml 80	Stammlsg. 2 + $C_3 * 8 / 100$	30 ml	1 N	NaOH +	H ₂ O _{DEMIN.}	auf	100 ml
Kal. 5:	10 ml 100	Stammlsg. 2 + $C_3 * 10 / 100$	30 ml	1 N	NaOH +	H ₂ O _{DEMIN.}	auf	100 ml
Kal. 6:	15 ml 150	Stammlsg. 2 + $C_3 * 15 / 100$	30 ml	1 N	NaOH +	H ₂ O _{DEMIN.}	auf	100 ml
Kal. 7:	20 ml 200	Stammlsg. 2 + $C_3 * 20 / 100$	30 ml	1 N	NaOH +	H ₂ O _{DEMIN.}	auf	100 ml

- von den Kalibrierlösungen 1 bis 7 wird jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt:
5 ml der jeweiligen Kalibrierlösung werden in ein Rollrandfläschchen pipettiert, mit 1 ml Internem Standard versetzt und gasdicht verschlossen.

- Die Proben werden gaschromatographisch mittels Headspace-Methode analysiert.

11.3. Auswertung und Berechnung der Kalibrierfaktoren

- Aus der Doppelbestimmung der Kalibrierlösungen werden die Mittelwerte der Höhen von Dimethylsulfid und des ISTD berechnet. Die Konzentrationen C_{KALn} werden über den relativen Höhen H_{RELn} aufgetragen und eine nichtlineare Regressionsanalyse (potentiell) durchgeführt.
- Daraus ergeben sich mit nachfolgenden Berechnungen die in der Tabelle dargestellten Kalibrierdaten für Dimethylsulfid:

Beispiel: Einwaage:Dimethylsulfid: m_2 = 106,9 mg

$$H_{RELn} = \frac{H_{DMSn}}{H_{ISTDn}}$$

Kalib.- Isg.	Freies DMS			Gesamt-DMS			C_{KALn} [µg/l]
	$H_{DMS-FREIn}$	H_{ISTDn}	H_{RELn}	$H_{DMS-GESn}$	H_{ISTDn}	H_{RELn}	
1	55394	3913097	0,01418	64513	4323090	0,01518	21,4
2	210619	3038793	0,07136	372654	5504550	0,06771	42,8
3	620000	3897988	0,15898	610529	2865719	0,21292	64,1
4	1227304	3941375	0,31126	2050673	5665989	0,36191	85,5
5	2132612	4318794	0,49366	3197639	5761866	0,55537	106,9
6	4136092	3981483	1,03990	5631218	4795213	1,17752	160,4
7	8661885	4483532	1,93213	8662240	3759897	2,43345	213,8

C_{KALn} = Konzentration der Substanz in der Kalibrierlösung n

H_{DMSn} = Höhe des DMS-Peaks in der Kalibrierlösung n (Mittelwert aus Doppelbestimmung)

H_{ISTDn} = Höhe des ISTD-Peaks in der Kalibrierlösung n (Mittelwert aus Doppelbestimmung)

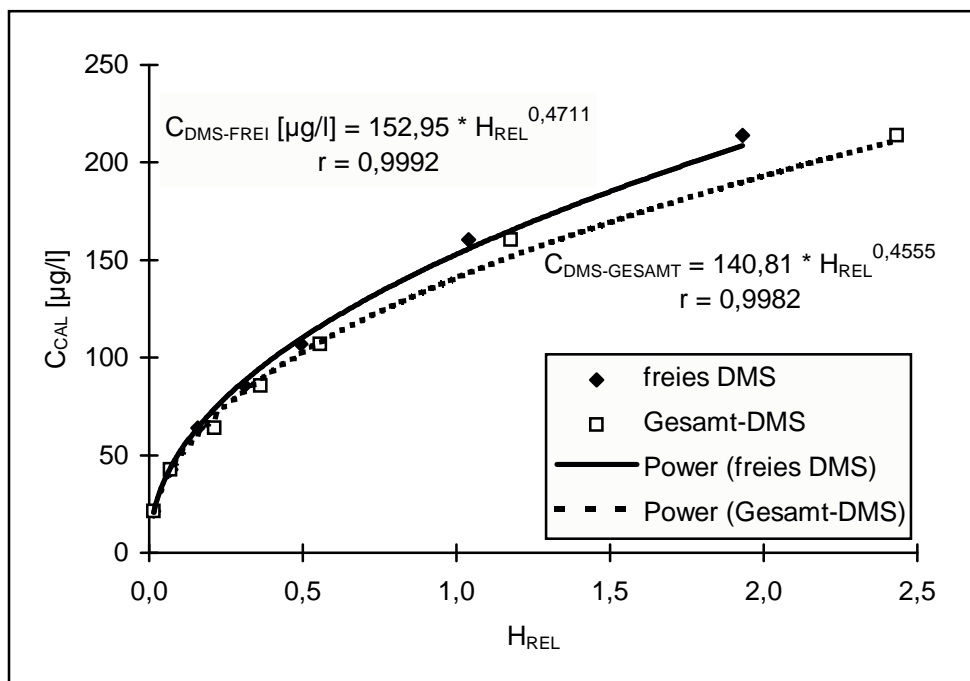
H_{RELn} = relative Höhe der Kalibrierlösung n

n = Nummer der Kalibrierlösung

Die Ergebnisse der nicht-linearen Regressionsanalyse (potentiell) für freies DMS und Gesamt-DMS sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

Für die Konstante a und den Kalibrierfaktor b ergeben sich aus obigem Beispiel somit folgende Werte:

- freies DMS: $a_1 = 152,95$; $b_1 = 0,4711$,
- Gesamt-DMS: $a_2 = 140,81$; $b_2 = 0,4555$.



11.4. Berechnungsformeln für freies DMS und Gesamt-DMS

Um die Analysenergebnisse für Gesamt-DMS in µg/kg Malz bzw. µg/l Würze zu erhalten, müssen die aus der Potenzfunktion erhaltenen Ergebnisse noch mit den entsprechenden Faktoren multipliziert werden, die sich aus der Verdünnung bei der Probenvorbereitung ergeben.

- freies DMS in Malz, Würze und Bier: $C_{\text{DMS-FREI}} = a_1 * H_{\text{REL}}^{b_1}$
- Gesamt-DMS in Würze:

$$C_{\text{DMS-GESAMT}} = a_2 * F_1 * H_{\text{REL}}^{b_2}$$

$$a_2 * F_1 = k_1$$

$$F_1 = \mathbf{3,125}$$
 (8 ml Würze auf 25 ml verdünnt)
- Gesamt-DMS in Malz:

$$C_{\text{DMS-GESAMT}} = a_2 * F_2 * H_{\text{REL}}^{b_2}$$

$$a_2 * F_2 = k_2$$

$$F_2 = \mathbf{62,5}$$
 (10 g Malz auf 100 ml; 8 ml Filtrat auf 50 ml verdünnt)

11.5 Eingabe der Kalibrierfaktoren am Integrator

Die Berechnung der Konzentration des freien Dimethylsulfids und des Gesamt-DMS in Malz und Würze wird im Basic-Programm DMS.BAS des Integrators nach obigen Formeln durchgeführt. Nach jeder Kalibrierung müssen die Kalibrierdaten im Basic-Programm aktualisiert werden.

Eingabe der Kalibrierdaten am Integrator:

- **@1000 LET Y=(X^b₁) * a₁**
- **@2000 LET Y=(X^b₂) * [k₁]** {[k₁] ist dabei der Betrag von k₁}
- **@3000 LET Y=(X^b₂) * [k₂]** {[k₂] ist dabei der Betrag von k₂}
- **@SAVE DMS ENTER**
OVERWRITE EXISTING FILE (Y/N*): **Y ENTER**
- Überprüfen der korrekten Eingabe der Formeln:
@LIST ENTER
- Abheften des Basic-Methodenausdruckes im Kalibrierordner

11.6 Aktualisieren der Retentionszeiten am Integrator

Bei Veränderungen am System (neue Säule, Gasflüsse, etc.) kann es zu einer Verschiebung der Retentionszeiten der Substanzen im Chromatogramm kommen. Um eine korrekte Zuordnung zu den Peaks zu gewährleisten, müssen in diesem Fall die Retentionszeiten aktualisiert werden.

Hierbei ist folgendermaßen vorzugehen:

- Verlassen des Basic-Modus des Integrators:
> **@EXIT ENTER**

KEEP PROGRAMME IN WORKSPACE [Y*/N]: **@Y ENTER**

EXIT BASIC

- Editieren des DMS-Calibrations-Files:
*** EDIT CALIB ENTER**
- Darauf erscheint folgendes Menü:
1 = CALIB PROCEDURE
2 = RETENTION TIME WINDOWS
3 = TABLE ENTRIES
4 = PEAK GROUPS
5 = CALIB OPTIONS

SECTION TO BE EDITED: **@3 ENTER**

CAL#: **@1 ENTER**
RT: **@Aktualisierte Retentionszeit des ISTD ENTER**
AMT: **ENTER**
AMT/HEIGHT: **ENTER**
NAME: **ENTER**

CAL#: **@2 ENTER**
RT: **@Aktualisierte Retentionszeit von DMS ENTER**
AMT: **ENTER**
AMT/HEIGHT: **ENTER**
NAME: **ENTER**

CAL#: **ENTER**

SECTION TO BE EDITED: **ENTER**

- Speichern des Calibration-Files:
 - * **STORE CALIB @DMS ENTER**
 - OVERWRITE EXISTING FILE [Y/N*]: **@Y ENTER**
- Richtigkeit der Eingaben überprüfen durch:
 - * **LIST CALIB @DMS ENTER**
- Die aktualisierten Retentionszeiten des Calibrations-Files müssen nun noch in die Methode DMS übernommen werden:
 - * **EDIT METH**

1 = RUN PARAMETERS
 2 = TIMETABLE EVENTS
 3 = CALIBRATION FILE
 4 = INTEGRATION POLT TYPE
 5 = RUN DATA STORAGE OPTIONS
 6 = REPORT OPTIONS
 7 = POST RUN REPORT OPTIONS
 8 = REMOTE DEVICE ACCESS

SECTION TO BE EDITED: **@3 ENTER**

REPLACE CURRENT CALIBRATION [Y/N*]: **@Y**
 CALIBRATION FILE NAME: **@DMS ENTER**

SECTION TO BE EDITED: **ENTER**

- *
 - Speichern der Methode DMS:
 - * **STORE METH @DMS ENTER**
 - OVERWRITE EXISTING FILE [Y/N*]: **@Y**
 - Zurückkehren in BASIC-Modus:
 - * **@BA**
 - (TYPE "H" FOR HELP)
 - >
 - Richtigkeit der Eingaben überprüfen durch:
 - * **LIST METH @DMS ENTER**
 - Ausdrucke des Calibration-Files und der Methode DMS im Kalibrierordner abheften

11.7 Vergleichslösung

Bei jedem Analysenlauf muss eine Vergleichslösung mitlaufen, um die korrekte Funktionsweise des GC-Systems zu überprüfen

- Die Vergleichslösungen werden folgendermaßen hergestellt:
 - Nach erfolgter Kalibrierung werden von den Resten der Kalibrierlösungen 1 bis 7

für freies DMS jeweils 5 ml in ein Rollrandfläschchen pipettiert, 1 ml ISTD zugegeben, die Fläschchen gasdicht verschlossen und tiefgefroren.

- Die DMS-Werte sind zu notieren und die erhaltenen Konzentrationen mit den bekannten Konzentrationen der Kalibrierlösungen zu vergleichen. Die Abweichung von der Sollkonzentration der Kalibrierlösung darf höchstens 5 % betragen.

12. Literatur

MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden, Band III, 2. Auflage; Freising 1996
Miedaner, H.; Mück. E.: Der Weihenstephaner 55, 134 (1987)

<p>000 Prüflaboratorien Lehrstuhl f. Technologie der Brauerei I TU München Weihenstephan</p>	<p>Prüfverfahren HPLC Nr. 002/03 Bestimmung der primären Aminosäuren in Würze und Bier mittels Vorsäulenderivatisierung mit OPA Reganz (Institutsmethode)</p>	
<p>erstellt/geändert: Thomas Hadwiger Datum: Unterschrift:</p>	<p>geprüft/freigegeben: Datum: Unterschrift:</p>	<p>Änderungsindex: 0 Seite 1 von 8</p>

Bestimmung von 20 Aminosäuren in Würze und Bier

1. Einführung:

Aminosäuren sind essentiell für den Hefestoffwechsel bei der Gärung. Eine Unterbilanzierung kann zu erheblichen Störungen bei der Hauptgärung, einer Bildung von Gärungsnebenprodukten und zu einer Verzögerung bei der Reifung führen.

Prolin ist in Bier und Würze die in höchsten Konzentrationen vorkommende Aminosäure, und besitzt geschmacksaktive Wirkung.

2. Anwendung:

- Diese Methode eignet sich für Würze und Bier

3. Prinzip:

Aminosäuren sind im nativen Zustand polar und besitzen nur in wenigen Fällen UV absorbierende Chromophore. Durch die Vorsäulenderivatisierung mit OPA (Orthophtaldialdehyd) und FMOC (9-Fluorenyloxycarbonylchlorid), das im Überschuß zugesetzt wird, entstehen fluoreszierende Derivate die an der HPLC aufgetrennt und mit einem Fluoreszenzdetektor detektiert werden. Während OPA nur mit primären Aminosäuren reagiert, reagiert FMOC auch mit sekundären Aminosäuren, hier Prolin und Hydroxyprolin.

Da Prolin und Hydroxyprolin bei einer anderen Wellenlänge gemessen werden, müssen für jede Probe zwei Läufe veranschlagt werden. Die Probenvorbereitung unterscheidet sich für primäre und sekundäre Aminosäuren, da die

Konzentrationsbereiche sowohl im Standard als auch im Bier und Würze sehr unterschiedlich sind.

4. Reagenzien:

Acetonitril für die Chromatographie	DL-Norvalin (als ISTD)
Tetraethylammoniumhydroxid (20%ig) (TEA)	- γ -Amino Buttersäure
Methanol für HPLC	L-Tryptophan
Natriumacetat (CH ₃ COONa)	L-Glutamin
10% ige Salzsäure (HCL)	L-Asparagin
5-Sulfosalicylsäure	Aminosäurestandardlsg. (Pierce;
Borsäure, pH 10,6	Prod # 20088)
H ₂ O für HPLC	OPA Reagenz
	10% ige Essigsäure

5. Geräte:

Analysenwaage
 pH-Meter
 Magnetrührer + Rührstabchen
 Eppendorf Zentrifuge
 Eppendorf-CAB's (Reaktionsgefäße)
 Membranfilter (LCR 0,45 μ m)
 Eppendorf Pipetten:- 10 – 100 μ l
 - 100 – 1000 μ l
 - 1 ml
 Messkolben (100 ml)

6. Arbeitsplatz besteht aus einem vollautomatischen, Rechner gesteuerten HPLC-Gerät von Agilent, mit folgenden Komponenten:

- Quatern.Pumpe
- Autosampler
- Säulenofen
- Hauptsäule (Phenomenex Luna 5u C18(2) 250*4,60 mm mit Vorsäulensystem)
- FLD Detektor

7. Herstellung der Puffer und Eluenten:

Eluent C:

16,406 g Natriumacetat (wasserfrei) und 0,5 g Natriumacid (giftig!) werden zur Herstellung von 2 l Eluent C abgewogen und in 1900 ml bidest. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 880 μ l Tetraethylammoniumhydroxid (20%ige Lsg. in Wasser)

(TEA) wird mit 10 %iger HCL auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt. Anschließend wurde mit bidest. Wasser auf 2L aufgefüllt und über ein 0,45 µm Membranfilter filtriert.

VOR GEBRAUCH UNBEDINGT FILTRIEREN

Sollte sich noch Eluent C in dem Eluentenvorratsgefäß befinden, muss dieser in jedem Fall neu filtriert werden. Das Gefäß sollte außerdem gründlich mit Wasser (HPLC Qualität) ausgespült werden. Zu beachten ist: *Flasche ist danach mit Eluent C vorzuspülen.*

Eluent D:

50% Acetonitril + 50% Methanol (v/v)

Boratpuffer:

12,36g Borsäure in ca. 180 ml HPLC Wasser lösen (durch Erwärmen) und nach dem lösen sofort mit konz. NaOH auf pH 10, 7 einstellen, anschließend mit HPLC-Wasser (20°C) auf 200 ml auffüllen.

OPA-Lösung:

Das OPA-Reagenz mit Boratpuffer 1:10 verdünnen und in ein braunes Vial überführen.

Standardlösung 4 AS:

16 mg Asparagin

18mg Glutamin

13 mg γ-Aminobuttersäure

27 mg Tryptophan

zusammen in einen 100ml Meßkolben einwiegen (mit Wägeschiffchen), und mit HPLC Wasser auffüllen. Genaue Einwaagen aufschreiben, diese Einwaagen werden bei der Auswertung berücksichtigt.

Standardlösung 19 AS:

In einem Reaktionsgefäß 0,5 ml Standard (Amino Acid Standard Solution von Pierce) mit 1,0 ml Standardlösung 4 AS mischen.

Interner Standard (für primäre AS):

6-7 mg Norvalin als interner Standard und 5 g 5-Sulfosalicylsäure in 100 ml Messkolben einwiegen und bis zur Marke mit HPLC Wasser auffüllen. Danach wird die Aminosäuremaske mit dem AS-STD kalibriert. Jede Auswertung wird mit dieser Maske durchgeführt.

8. HPLC Bedingungen für primäre Aminosäuren:

- Flow = 1 ml/min
- Ofen = 38°C
- FLD = EX=230 nm; Em= 450 nm

- Gradientenverlauf :

Siehe „Method Information“

- Injektionsprogramm :

Siehe „Method Information“

9. Probenvorbereitung

Biere nicht entkohlensäuern, keine Filtration oder Zentrifugieren

- 400 µl Bier/Würze (bzw. Standardlösung 19AS:) + 600µl Interner Standard
- 30 min Kühlschrank (ausfällen lassen)
- Zentrifugieren mindestens 15 min bei höchster Umdrehung (kann bei Bier entfallen)

entweder

- 20 µl Würze (oder Standardlösung 19 AS) + 200 ml Boratpuffer + 1000 µl HPLC Wasser mischen

oder

- 40 µl Bier + 200 µl Boratpuffer + 980 µl HPLC Wasser mischen
- Über einen Membranfilter (LCR 0,45 µl) in Samperflaschen füllen

10. Ausführung:

Folgende Reihenfolge beim Beladen des Autosamplers beachten

Für primäre AS	Für Prolin
Vial 1 → OPA (braunes Vial)	Vial 1 → OPA
Vial 2 → Abfallvial (leeres Vial)	Vial 2 → Fmoc
Vial 3 → 10% ige Essigsäure	Vial 3 → HPLC Wasser

11. Berechnung:

Methode des internen Standards für beide Arten von Proben in einer EXCEL Maske.

(Aminosäuren.xls)

Tabelle zu Kapitel 4.2.1.1:

C_t/C_0	0	15	30	45	60	80
80 °C (MW)	1,00	0,94	0,92	0,86	0,85	0,81
80 °C (LN)	0,00	-0,07	-0,09	-0,15	-0,16	-0,22
80 °C (VB)	0,00	0,06	0,03	0,09	0,06	0,09
90 °C (MW)	1,00	0,95	0,90	0,80	0,72	0,64
90 °C (LN)	0,00	-0,05	-0,11	-0,23	-0,33	-0,44
90 °C (VB)	0,00	0,01	0,06	0,02	0,07	0,07
100 °C (MW)	1,00	0,88	0,75	0,64	0,52	0,40
100 °C (LN)	0,00	-0,13	-0,28	-0,44	-0,65	-0,93
100 °C (VB)	0,00	0,04	0,07	0,08	0,07	0,08

MW = Mittelwert; LN = natürlicher Logarithmus; VB = Vertrauensbereich

Tabelle zu Kapitel 4.2.1.2:

TBZ	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
	80 °C			
0 min	17,4	17,0	17,4	17,2
80 min	19,8	19,9	19,6	19,2
Zunahme	2,4	2,9	2,2	2,0
	90 °C			
0 min	18,0	18,0	14,2	22,0
80 min	25,0	23,0	20,2	27,0
Zunahme	7,0	5,0	6,0	5,0
	100 °C			
0 min	26,0	15,0	25,0	16,0
80 min	41,0	27,0	37,0	27,0
Zunahme	15,0	12,0	12,0	11,0

Tabelle zu Kapitel 4.2.1.3:**Konzentrationsabnahme in µg/l**

Zeit	Thiamin	Zeit	Riboflavin
	100°C		100°C
0 min	100	0 min	100
15 min	105	15 min	98
30 min	97	30 min	100
45 min	93	45 min	101
60 min	95	60 min	101
75 min	94	75 min	99

Abnahme in %

	100°C		100°C
30 min	-3,0	30 min	0,1
60 min	-5,2	60 min	1,2
75 min	-6,1	75 min	-0,9

Tabelle zu Kapitel 4.2.2.1:

Würzearomastoffe in µg/l	0	20	40	60	80	100
Hexanal 90 °C offen	51,0	48,5	44,0	38,0	34,8	31,3
Hexanal 90 °C geschlossen	62,6	63,2	65,4	63,0	63,2	63,8
Hexanol 90 °C offen	50,8	49,5	43,8	38,8	35,5	31,5
Hexanol 90 °C geschlossen	54,2	54,6	55,6	53,6	58,0	56,2
1-Pentanol 90 °C offen	34,8	33,8	30,0	27,3	24,5	22,3
1-Pentanol 90 °C geschlossen	37,0	36,8	36,6	38,4	36,6	38,6

Tabelle zu Kapitel 4.2.2.2:**Konzentrationsabnahme in %**

100 °C	4 %/h	6 %/h	8 %/h	12 %/h
Hexanal	97,1	96,7	98,0	97,6
1-Hexanol	93,0	95,3	99,2	98,5
1-Pentanol	89,3	92,3	98,0	97,8

Tabelle zu Kapitel 4.4.1.1:

Zusammenhang TBZ/L-Glutamin

Konzentrationsabnahme in mg/l	35	24	54	35	52	13	33	17	22
TBZ-Zunahme	7	5	6	6	12	3	10	8	3
Abnahme in %	32	14	32	27	49	15	38	29	19

Tabellen zu Kapitel 4.5.3 und 4.5.5:

	60 min atm.	40 min atm./ WVK	60 min bei 90 °C	60 min bei 90 °C/WVK	60 min 98 °C Heißhaltung	60 min 90 °C Heißhaltung
DLG-frisch	4,36	4,36	4,31	4,39	4,36	4,18
DLG-forciert	3,64	3,67	3,74	3,96	3,77	3,86
Eichhorn forciert	51	62	68	70	71	73
Eichhorn gewichtet	2,12	2,02	1,81	1,64	1,89	1,52
VB DLG-frisch	0,12	0,22	0,17	0,24	0,2	0,24
VB DLG-forciert	0,21	0,29	0,18	0,2	0,2	0,13
VB Eichhorn forciert	11	13	6	13	11	11

90 °C/60 min								
n=7	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	1	1	1	1	0	1	1	0,9
fruchtig	2	3	1	2	1	2	2	1,9
blumig	1	2	0	1	1	3	1	1,3
nach Hopfen	2	2	1	1	1	1	1	1,3
malzig	1	1	1	1	1	0	2	1,0
süßlich	1	2	2	2	2	2	2	1,9
gekochtes Gemüse	1	0	0	0	0	1	0	0,3
bitter	3	3	2	2	2	2	2	2,3
Vollmundigkeit	3	3	2	3	3	2	3	2,7

atm./60 min								
n=7	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	1	2	1	2	0	1	1	1,1
fruchtig	1	0	1	2	3	2	2	1,6
blumig	1	0	0	1	3	1	1	1,0
nach Hopfen	3	0	1	3	2	2	2	1,9
malzig	1	1	1	0	0	1	1	0,7
süßlich	1	1	2	2	1	1	1	1,3
gekochtes Gemüse	1	2	2	3	2	2	2	2,0
bitter	3	4	3	3	2	3	2	2,9
Vollmundigkeit	3	2	2	3	2	2	2	2,3

90 °C/60 min/WVK								
n=7	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	0	1	1	1	1	1	1	0,9
fruchtig	1	2	3	2	1	2	2	1,9
blumig	1	1	2	1	0	1	3	1,3
nach Hopfen	2	1	2	2	1	1	1	1,4
malzig	1	1	1	1	1	1	0	0,9
süßlich	2	2	2	1	1	2	2	1,7
gekochtes Gemüse	0	0	0	0	0	0	0	0,0
bitter	2	2	3	3	2	2	2	2,3
Vollmundigkeit	3	3	3	3	3	2	2	2,7

90 °C/60 min forciert						
n=5	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	1	1	2	1	2	1,4
fruchtig	2	1	1	2	2	1,6
blumig	0	0	1	1	1	0,6
nach Hopfen	1	3	1	2	2	1,8
malzig	0	1	2	3	1	1,4
süßlich	2	1	2	2	1	1,6
papierartig	0	0	1	3	1	1,0
alt/oxidiert	3	2	1	3	3	2,4
gekochtes Gemüse	0	0	0	1	0	0,2
bitter	1	3	2	1	2	1,8
Vollmundigkeit	3	4	4	3	3	3,4

atm./60 min forciert						
n=5	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	1	0	1	1	1	0,8
fruchtig	1	1	1	3	1	1,4
blumig	0	0	2	0	0	0,4
nach Hopfen	3	1	1	1	1	1,4
malzig	0	1	1	1	1	0,8
süßlich	1	1	1	2	1	1,2
papierartig	0	0	2	0	2	0,8
alt/oxidiert	4	4	3	3	4	3,6
gekochtes Gemüse	0	0	0	0	0	1,8
bitter	2	1	1	1	2	1,4
Vollmundigkeit	3	3	2	3	3	2,8

98 °C/60 min							
n=6	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	0	1	2	1	0	0	0,7
fruchtig	1	3	2	0	0	2	1,3
blumig	2	0	2	2	1	1	1,3
nach Hopfen	3	2	2	2	3	1	2,2
malzig	1	3	1	1	0	1	1,2
süßlich	1	3	2	1	0	0	1,2
bitter	2	3	4	4	4	2	3,2
Vollmundigkeit		3	3	3		2	2,8

90 °C/60 min							
n=6	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	0	1	2	1	0	0	0,7
fruchtig	0	1	1	2	0	0	0,7
blumig	1	0	1	1	1	0	0,7
nach Hopfen	2	2	1	1	1	1	1,3
malzig	0	1	0	1	0	2	0,7
süßlich	1	2	2	2	0	0	1,2
bitter	3	3	3	3	3	4	3,2
Vollmundigkeit	2	2	2	2	2	2	2,0

90 °C/60 min forciert						
n=5	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	1	1	2	1	0	1,0
fruchtig	2	1	1	0	1	1,0
blumig	2	0	1	1	1	1,0
nach Hopfen	2	1	1	2	1	1,4
malzig	0	2	1	1	1	1,0
süßlich	1	2	1	1	0	1,0
papierartig	1	0	1	0	0	0,4
alt/oxidiert	2	1	1	1	2	1,4
bitter	-	3	3	3	2	2,8
Vollmundigkeit	-	3	3	3	2	2,8

98 °C/60 min forciert						
n=6	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Verkoster	Mittelwert
alkoholisch	1	1	2	1	0	1,0
fruchtig	2	1	1	1	1	1,2
blumig	1	0	1	1	1	0,8
nach Hopfen	2	2	1	2	1	1,6
malzig	1	1	1	1	2	1,2
süßlich	2	2	2	1	1	1,6
papierartig	1	0	2	0	0	0,6
alt/oxidiert	1	3	3	2	2	2,2
bitter	-	3	3	2	4	3,0
Vollmundigkeit	-	2	2	3	3	2,5

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ralf Alfred Mezger
Geburtsdatum/-ort: 20. 11. 1971 in Göppingen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

09/1978–08/1982: Grundschule
09/1982–05/1991: Werner Heisenberg Gymnasium
05/1991: Schulabschluss mit allgemeiner Hochschulreife

Zivildienst

11/1993–11/1994: Zivildienst in der katholischen Kirchengemeinde in Rechberghausen

Studienbegleitende Praktika

06/1993–08/1993: Praktikum bei Schwarzbräu GmbH in Zusmarshausen
09/1993–10/1993: Praktikum bei der Bierbrauerei zum Lamm in Wiesensteig
03/1998–06/1998: Auslandspraktikum bei Gordon Biersch Brewing Co. Inc. in San Jose (USA)

Berufsausbildung

08/1991–05/1993: Ausbildung zum Industriemechaniker Fachrichtung Produktionstechnik bei Gebr. Märklin & Cie. GmbH in Göppingen.
11/1994–08/2000: Studium Brauwesen und Getränketechnologie an der Technischen Universität München (Dipl.-Ing.), Verwaltungsstelle Weihenstephan.

10/2000–06/2005: Promotionsstudium am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, Technische Universität München, Verwaltungsstelle Weihenstephan.

Berufspraxis

10/2000–04/2001: Projektingenieur in der Abteilung Energie- und Verfahrenstechnik bei Hrch. Huppmann GmbH in Kitzingen.

06/2001–03/2003: Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I der TU München, Verwaltungsstelle Weihenstephan.

04/2003–06/2005: Laborleiter des nasschemischen Labors am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I der TU München, Verwaltungsstelle Weihenstephan.

07/2005: Ingenieur in der Abteilung Prozesstechnologie bei Krones AG Werk Steinecker.