

Ultraschallsensorarray zur Analyse von wässrigen Zucker-Ethanol-Gemischen für die zuckervergärende Industrie

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie FG Prozessanalytik und Getreidetechnologie Prof. Dr. T. Becker/Dr. M. Mitzscherling
Industriegruppen:	Wissenschaftsförderung der Dt. Brauwirtschaft e.V., Berlin Verein der Zuckerindustrie e.V. (VdZ), Berlin
	Projektkoordinator: Dr. J. Bernard, Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt, Obrigheim/Pfalz
Laufzeit:	2006 – 2008
Zuwendungssumme:	€ 170.700,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Die hochgenaue Konzentrationsbestimmung der Hauptkomponenten Extrakt und Ethanol ist von jeher von zentraler Bedeutung sowohl für die zuckervergärende Industrie (z.B. Brauwirtschaft, Weinbau, Sektkellereien), als auch für die weiterverarbeitende Industrie (z. B. Genussspirituosen, Bioethanolherstellung). In vielen Prozessschritten werden dazu Analysen im Prozess und im Labor vorgenommen. Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen sind seit Jahren zur Konzentrationsmessung reiner Zuckerlösungen etabliert. Mit kommerziellen Systemen werden dabei bereits hohe Genauigkeiten von 0,5 g/l Zucker erreicht. Bei der gleichzeitigen signifikanten Anwesenheit einer weiteren Substanz, wie beispielsweise Ethanol, versagen diese Messsysteme. Eine zweite Messgröße wird zu einer spezifischen Extrakt- bzw. Ethanolanalyse benötigt, wozu derzeit nahezu ausschließlich kombinatorische physikalische Messverfahren verwendet werden. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie zwei komplett unterschiedliche Messsysteme einsetzen, eine spezielle Kalibrierung erfordern und zusätzliche – teilweise methodenabhängige – Probenaufbereitungsschritte benötigen. Es existiert keine Methode, die ohne diese Konditionierung auskommt, und direkt gleichzeitig auf den Extrakt- und Ethanolgehalt abbildet. Dies führt zwangsläufig zu

einem komplexen Messaufbau, der mit hohen Kosten und beträchtlichem Service- und Wartungsaufwand einhergeht. Der Erwerb und die Wartung eines derartigen Systems sind mit einem hohen finanziellen Aufwand verbunden, was insbesondere für kleine und mittlere Betriebe einen Kostenfaktor darstellt. Eine Online-Prozessanalyse von Zucker und Ethanol ist mit keinem dieser Systeme wirtschaftlich möglich.

Ziel des Forschungsvorhabens war deshalb die Entwicklung und Evaluierung eines Messverfahrens zur simultanen Zucker/Ethanol-Bestimmung. Das System basiert auf einem Ultraschallsensorarray, der im Vergleich zu den etablierten Messverfahren:

- lediglich eine Sensoreinheit verwendet,
- zu einem geringeren Preis als etablierte Verfahren angeboten werden kann,
- Zucker und Ethanol in beliebigen Konzentrationsverhältnissen, aber insbesondere auch „hefeunphysiologischen“ Relationen analysiert,
- über die normalen Analysenwerte hinaus die Bestimmung weiterer Qualitätsgrößen zulässt (Kohlendioxidgehalt, weitere Analyse des Zuckerspektrums),
- eine von der vorliegenden Probe unabhängige Kalibrierung aufweist,
- keine Aufbereitung der Probe erfordert und

- Ergebnisse in zu etablierten Verfahren vergleichbarer Genauigkeit bereitstellt sowie
- Potential für eine spätere online-Anwendung besitzt.

Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Projekts wurde gezeigt, dass für verschiedene Substanzen die Temperaturabhängigkeit der beiden Ultraschallkenngrößen Schallgeschwindigkeit und Schallimpedanz zum Aufbau eines arraybasierten Messverfahrens für die spezifischen Analyse einzelner Substanzen in einem Gemisch herangezogen werden kann; dies erfolgt am Beispiel der Zucker- und Ethanolbestimmung.

Grundlage des Messverfahrens ist die Erstellung eines Kennlinienfeldes, welches die temperatur- und frequenzabhängigen Ultraschallkennzahlen für mindestens Mono-, Disaccharide, Ethanol und Kohlendioxid bereitstellt. Die Fluidanalyse zur Ermittlung der Ultraschallkenndaten erfolgte mittels des Puls-Echo-Ultraschallmessverfahrens.

Es wurden die US-Kenngrößen verschiedenster Gemische (Saccharose: 2 - 16 %; Ethanol: 1 - 6 %) mittels des beschriebenen Messverfahrens bestimmt (wobei auch „hefeunphysiologischen“ Relationen untersucht wurden, um mit dem entwickelten Modell für das erweiterte Datenfeld eine möglichst hohe Genauigkeit zu erreichen), ein probenunabhängiges Modell für das Datenfeld entwickelt und die Genauigkeit des Modells mittels multivariater Datenanalyse überprüft. Das Modell der einfachen, multiplen Regression für das erfasste Datenfeld zeigte eine maximale Abweichung von $\pm 0,15$ g/100 g. Die Überprüfung durch multivariate Datenanalyse ergab durchschnittliche, absolute Abweichungen von $\pm 0,04$ g/100 g.

Es wurde eine Methode entwickelt, bei der mittels der Ultraschallgeschwindigkeit in einem Fluid bei zwei Temperaturen die Konzentrationen von Zucker und Ethanol im Gemisch bestimmt werden können. Mit dieser Methode kann die Zuckerkonzentration eines Gemisches mit einer Genauigkeit von 0,1 g/100 g und die Ethanolkonzentration mit einer Genauigkeit von 0,05 g/100 g bestimmt werden.

Weiterhin wurden Schallgeschwindigkeitsmessungen an Gemischen mit Kohlendioxid und mit weiteren im Brauextrakt vorkommenden Zuckersorten durchgeführt, um mögliche Abwei-

chungen von reinen Ethanol-Zucker-Wasser-Gemischen zu erfassen. Schließlich wurde eine Modellevaluation an verschiedensten Fermentationsfluiden (verschiedene Bierproben, Dicksaft- und Weizenmaischeproben) durchgeführt. Für die untersuchten Bierproben wurden Zuckerkonzentrationen mit einer mittleren Abweichung von 0,086 g/100 g und Ethanolkonzentrationen mit einer mittleren Abweichung von 0,196 g/100 g ermittelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass:

- basierend auf dem beschriebenen Messverfahren ein kostengünstiges und universell kalibrierbares Zucker-Ethanol-Analysesystem entwickelt werden kann, das die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen von kleinen und mittleren Betrieben berücksichtigt und das Potential für eine online-Anwendung besitzt,
- mit der beschriebenen Messanordnung ein Analysensystem zur Verfügung steht, das ohne eine Probenaufbereitung zur Abtrennung von Partikeln (z.B. Blasen, Kristalle) auskommt,
- ein adäquates Modell entwickelt werden konnte, welches die Hauptkomponenten des Vierstoffgemisches Wasser-Zucker-Ethanol-Kohlendioxid so auf temperaturabhängigen Ultraschallkenngrößen abbildet (auch den Einfluss von Kohlendioxid und Zuckersammensetzung), dass damit eine selektive Analyse möglich ist,
- derzeit generell kein Analyseverfahren bekannt ist, das die Querempfindlichkeit auf Kohlendioxid direkt eliminiert oder auch Variationen im Zuckerspektrum berücksichtigt und damit Informationen über den summarischen Extrakt- und Ethanolgehalt hinaus liefert.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Durch den vorherrschenden Verdrängungsmarkt stehen besonders kleine und mittelständische Betriebe unter einem enormen Wirtschaftlichkeitsdruck. So ist beispielsweise für die Brauindustrie die Anzahl der Braustätten in den letzten sechs Jahren um 143 Betriebe auf 1.210 Produktionsbetriebe zurückgegangen und es sind, insbesondere für mittelgroße Betriebe, weitere existenzgefährdende Entwicklungen zu erwarten, die auch durch den enormen internationalen Druck im Zuge der weltweiten Globalisierung begründet sind. Zumindest letzteres

trifft in gleichem Maße für die Weinindustrie zu. Auch für die branntweinherstellende und destillierende Industrie werden sich künftig aufgrund der Änderungen in der Monopolstellung neue Herausforderungen ergeben. Dies erfordert neue innovative Lösungskonzepte, die zu einer Minimierung der Produktionskosten, zu einer Verbesserung der Qualität und zu einer Verringerung der Produktunterschiede beitragen. Mit den in diesem Vorhaben anvisierten Entwicklungen wird insbesondere auch kleinen und mittelständischen Betrieben die Möglichkeit gegeben, diesen Erfordernissen gerecht zu werden.

Sowohl für die Lebensmittelindustrie (z.B. Wein-, Branntwein- und Bierherstellung), als auch für den stark wachsenden Bereich der Bioethanolerzeugung wurde ein Messsystem entwickelt, das lediglich ein Messprinzip mit vergleichsweise geringen Hardwareanforderungen nutzt. Es steht daher in einem günstigen Preisvergleich zu dem am Markt verfügbaren Extrakt-/Ethanolgeräten. Das neuartige Messsystem verspricht darüber hinaus Eigenschaften, die von keiner bisher bekannten Messmethode geleistet werden kann. Im gleichen Maße wie die zuckerverarbeitende Industrie profitieren die Sensorhersteller. Die Ergebnisse zeigen Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Produkte, die ein grundlegend ähnliches Messprinzip verwenden.

Der Fokus des Vorhabens lag in der Untersuchung des wässrigen Dreistoffgemisches Zucker-Ethanol-Kohlendioxid und der Entwicklung eines entsprechenden Modells für den untersuchten Bereich. Sicherlich lassen sich die Ergebnisse auch auf andere relevante Zwei-, Drei- oder Mehrstoffgemische übertragen. Dies führt zu einem kaum übersehbaren Nutzungspotential, denkt man an die Vielzahl der in der chemischen bzw. pharmazeutischen Industrie eingesetzten chemischen oder biochemischen Katalyseprozesse. Ebenso wurde durch dieses Projekt der Grundstein für neue Aspekte in der online-Überwachung von Fermentationsprozessen gelegt. Dies bietet die Möglichkeit für

weitere Verbesserungen in Bereichen wie Prozessüberwachung, Qualitätsstabilität oder automatischer Prozessführung.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2009.
2. Schöck, T. und Becker, T.: Sensor array for the combined analysis of water-sugar-ethanol mixtures in yeast fermentation using ultrasound. *Food Control* 4, 362-369 (2010).
3. Becker, T.: Ultraschallsensorik in der Prozessanalytik von getreidebasierten Lebensmitteln. Tagungsband 68. FEI-Jahrestagung 2010, 73-90 (2010).
4. Schöck, T., Hussein, M. und Becker, T.: Konzentrationsbestimmung in Wasser-Zucker-Ethanol-Gemischen mittels adiabatischer Kompressibilität und Dichte. *tm-Technisches messen* 12, 583-584 (2010).

Weiteres Informationsmaterial:

Universität Hohenheim
Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie
FG Prozessanalytik und Getreidetechnologie
Garbenstr. 25, 70599 Stuttgart
Tel.: 0711/459-3286, Fax: 0711/459-3259
E-Mail: tb@uni-hohenheim.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150
E-Mail: fei@fei-bonn.de

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

gefördert durch/via:

