



Forschungsthema:

Untersuchung zur Verbesserung der organoleptischen Qualität alkoholfreier Biere durch Ausmischen mit einer Kondensatfraktion aus Gärgasen

AiF-Vorhaben-Nr.:

16528 N

Name der Forschungsstelle(n):

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V. (VLB) /
Forschungsinstitut für Bier- und Getränkeproduktion (FIBGP)

Kontakt:

Dr.-Ing. Roland Pahl, pahl@vlb-berlin.org

Bewilligungszeitraum:

1.5.2010 – 30.4.2012

IGF

Industrielle
Gemeinschaftsforschung

AiF

Forschungsnetzwerk
Mittelstand

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

SCHLUSSBERICHT



WISSEN
SCHAFFT
QUALITÄT

Impressum

Herausgeber:

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.
Forschungskoordination - Gerhard Andreas Schreiber
Seestraße 13, 13353 Berlin, Deutschland

Vereinsregister-Nr.: 24043 NZ, Amtsgericht Berlin-Charlottenburg

www.vlb-berlin.org

Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Alle Rechte vorbehalten, sofern nicht im Text nicht anders angegeben.

Kein Teil des Berichts darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert werden.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen in Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

All rights reserved (including those of translation into other languages).

No part of this book may be reproduced in any form.

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V. (VLB)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **AiF 16528**

***Untersuchung zur Verbesserung der organoleptischen Qualität alkoholfreier Biere durch
Ausmischen mit einer Kondensatfraktion aus Gärgasen***

(Bewilligungszeitraum: 01.5.2010 - 30.04.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V. (VLB)

Berlin,
Ort, Datum

5.1.2013

Thomas Tyrell

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Danksagung

Die Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) möchten sich ganz herzlich bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) und beim Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die Bewilligung und Finanzierung des Vorhabens bedanken.

Besonders herzlich bedanken möchten wir uns für die tatkräftige Unterstützung bei:

Privat Brauerei Bolten (Korschenbroich)

Dipl. oec. Troph. Heinrich Hartwigsen (Leiter Qualitätssicherung)

Erzquell Brauerei (Wiehl)

Dipl. Brm. Jens Hofmann (Techn. Betriebsleiter)

Dipl. Brm. Ralf Schulz (Produktionsleiter)

Brm. Dieter Breit (Stellv. QS), Michael Fuchs (Braucher)

Pfungstädter Brauerei Hildebrand (Pfungstadt)

Dipl.-Ing. Markus Lopsien (Techn. Betriebsleiter)

Brm. Michael Schmitzer (Produktionsleiter)

Alexander Grünewald, Boris Bender (Braucher)

Frankfurter Brauhaus GmbH (Frankfurt/Oder)

Dipl.-Ing. Stefan Skommeda (Betriebsleiter)

Dipl.-Ing. Jürgen Richter (Produktionsleiter)

Thomas Schmidt (Braucher)

CLEMENS Maschinenfabrik (Wittlich)

Dipl.-Ing. Hans-Peter Bach (Freier Mitarbeiter)

Dipl.-Ing. Christof Loch (Projektleiter)

Ohne ihre kompetente Beratung und tatkräftige Unterstützung im Projektbegleitenden Ausschuss, der Bereitstellung von Bier und Durchführung von Projektteilen in den Betrieben wäre es nicht möglich gewesen, dieses Projekt in diesem Maße durchzuführen.

Das IGF-Vorhaben 16528 der Forschungsvereinigung Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V., Seestraße 13, 13353 Berlin, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	1
Inhaltsverzeichnis	3
1. Zusammenfassung	5
2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	7
2.1. Stand der bisherigen Forschung und Technik	8
2.1.1. Produktionsverfahren für alkoholfreie Biere.....	8
2.1.1.1. Physikalische Methoden.....	8
2.1.1.2. Biologische Methode.....	9
2.1.2. Angewandte Möglichkeiten zur Verbesserung der organoleptischen Eigenschaften alkoholfreier Biere	10
2.1.3. Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Organoleptischen Eigenschaften alkoholfreier Biere.....	11
2.1.3.1. Rückgewinnungsanlagen für Gärungskohlensäure	15
2.1.3.2. Technologische Einflüsse auf die Quantität und Qualität von Aromen in Gärgasen	15
3. Durchgeführte Arbeiten und Versuche	17
3.1. Arbeitspaket 1: Optimierung der Ausbeute an Kondensat pro Gärvolumen.....	18
3.1.1. Ziel.....	18
3.1.2. Durchführung und Material und Methoden	18
3.1.3. Ergebnisse und Auswertung	20
3.1.3.1. Auswirkung der Variation des Volumenstromes auf die Ausbeute an Gärgaskondensat	20
3.1.3.2. Auswirkung der Variation der Temperaturen in den Kühlstufen auf die Ausbeute an Gärgaskondensat.....	23
3.1.4. Fazit.....	31
3.2. Arbeitspaket 2: Beurteilung der Gärgaskondensate in verschiedenen Brauprozessen.	33
3.2.1. Ziel.....	33
3.2.2. Durchführung und Material und Methoden	35
3.2.3. Ergebnisse und Auswertung	35
3.2.3.1. Vergleich der Versuchsreihen bei den Kondensationstemperaturen 0/-15°C36	

3.2.3.2. Vergleich der Kondensatzzusammensetzung als Gesamtdarstellung aller Versuchsreihen (in Abhängigkeit der Temperaturvariation).....	40
3.2.4. Fazit.....	48
3.3. Arbeitspaket 3: Untersuchung der Auswirkung einer Kondensationsanlage auf die Reinheit des CO ₂ und auf die CO ₂ -Rückgewinnung.....	50
3.3.1. Ziel.....	50
3.3.2. Durchführung und Material und Methoden.....	50
3.4. Arbeitsschritt 4: Ausmischungsversuche der gewonnenen Gärgaskondensatfraktionen in alkoholfreien Bieren.....	57
3.4.1. Ziel.....	57
3.4.2. Durchführung und Material und Methoden.....	57
3.4.3. Ergebnisse und Auswertung.....	62
3.4.3.1. Vergleich der Verkostungsversuche der VR 0/-15°C.....	62
3.4.3.2. Auswertung und Vergleich der Verkostungen in Zusammenfassung.....	69
4. Zusammenfassung:.....	74
5. Auswertung Gesamt und Gegenüberstellung mit den Zielen des Forschungsvorhabens.	77
6. Verwendung der Zuwendung.....	79
7. Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft.....	80

1. Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens war die eingehende wissenschaftliche Untersuchung der kondensierbaren Gärgas-Aromen und ihre Wiederverwendbarkeit in der Produktion alkoholfreier Biere. Zusätzlich sollten Ausbeutebetrachtungen die Praktikabilität des Verfahrens für die Brauindustrie darstellen. Ein weiteres in diesem Forschungsvorhaben angestrebtes Ziel war die Beurteilung des Einsatzes einer Kondensationsanlage als erste Reinigungsstufe vor der CO₂-Rückgewinnung.

Die Ergebnisse, welche sich zu den aus den Vorversuchen und aus der Übersicht zum Stand der Forschung und Entwicklung ergebenden Ansatzpunkten, erzielt wurden, können wie folgt beschrieben werden:

- Verwendung der Kondensate zur organoleptischen Optimierung von alkoholfreien Bieren: Es konnte gezeigt werden, dass gewonnene Aromen aus dem Gärgasstrom in frischer Ausmischung alkoholfreie Biere sensorisch aufwerten. Im Besonderen alkoholfreie Biere aus einer „unvollständigen“ wurden positiver mit den ausgemischten Kondensaten bewertet. Das optimale Ausmischverhältnis findet sich in etwa bei 1:300.
- Ausbeutebetrachtung: Die verfügbaren Mengen an Aroma Kondensat sind jedoch nicht ausreichend um dieses Verfahren mit der hier dargestellten Zielstellung anzuwenden.
- Betrachtung der Verwendung des Verfahrens als erste Aufreinigungsstufe einer CO₂ Rückgewinnung: Die organische Belastung konnte mit dem angewandten Verfahren nicht reduziert werden und damit wird die Aufreinigung nicht unterstützt. Es zeigte sich aber auch, dass mit dem Verfahren nur ein sehr geringer Teil des vorhandenen Potentials an Aromen gewonnen werden kann. Damit kann das vorhandene Potential der Gärgasaromen mit diesem Verfahren nur kaum genutzt werden. Es zeigt sich aber, dass Anwendung anderer Verfahren zur Aromarückgewinnung aus Brauereigärgasen sinnvoll sein kann.

Die Ergebnisse des abgeschlossenen Forschungsvorhabens ermöglichen eine qualitative Beurteilung der mit dem Verfahren gewinnbaren Aromakondensate im Bezug auf die Optimierung von alkoholfreiem Bier. Ebenfalls ist eine Einschätzung der Praktikabilität des Verfahrens mit verschiedenen Brauereitypen und Gärverfahren möglich.

Damit wurden mit diesem Forschungsvorhaben sämtliche im Antrag beschriebene Zielstellungen verfolgt und die Ziele erreicht.

2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Nach einigen Jahren sinkender Marktbeitilgung erfahren alkoholfreie Biere wieder einen Aufschwung. Der Marktanteil alkoholfreier Biere, welche jedoch von kleinen und mittelständischen Brauereien produziert werden, ist im Vergleich zum Anteil alkoholfreier Biere aus der Produktion großer Brauereien geringer als dies für normales Bier der Fall ist. Dies ist einer Gegenüberstellung aktueller Marktzahlen zu entnehmen [1; 2]. Aus diesem Grund partizipieren kleine und mittelständische Brauereien im geringeren Maße an der vorgenannten positiven Marktentwicklung.

Dieser Aufschwung beim Konsum alkoholfreier Biere wird von vielen Marktbeobachtern hauptsächlich der qualitativen Verbesserung und im Besonderen den im Markt etablierten alkoholfreien Weizenbieren zugeschrieben. Kurz gesagt, alkoholfreie Biere welche den geschmacklichen Unterschied zum Original durch ein starkes Eigenaroma besser wettmachen als vergleichbare Produkte setzen sich im Markt durch. Auch erreichen sogenannte 0,0 Biere neue Konsumentengruppen, welche den Konsum von alkoholfreien Bieren der 0,5 % Grenze aus religiösen oder anderen Gründen ablehnen.

Trotz vieler qualitativer Verbesserungen gibt es immer noch weiteres Potential den Geschmack des alkoholfreien Bieres dem Original weiter anzugleichen.

Eine bisher in der Brauerei nicht eingesetzte Technik, die jedoch bei der Weinbereitung erfolgreich eingesetzt wird, ist die Aromarückgewinnung aus Gärgasen [3]. Es ist sehr gut vorstellbar, dass diese Aromen einen wertvollen Beitrag zur organoleptischen Verbesserung und Differenzierung alkoholfreier Biere leisten können. Zudem würde ihr Zusatz konform mit dem deutschen Reinheitsgebot sein. Bisher gibt es jedoch keine veröffentlichten Untersuchungen die eine Zugabe von Aromen aus Gärgasen zum alkoholfreien Bier näher beleuchten. Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es folglich, die Möglichkeiten dieser Technologie für den Brauer genauer zu untersuchen.

1 Kelch, K.; Alkoholfreies auf dem Vormarsch; Brauwelt 24, 2008, 668-669

2 Der Inlandsabsatz für „Selbsthergestelltes Bier“ in den Jahren 2006 und 2007

3 Bach, H.P., Natürliche „Aromatisierung“, Das deutsche Weinmagazin 19, 2000, 30-33

2.1. Stand der bisherigen Forschung und Technik

2.1.1. Produktionsverfahren für alkoholfreie Biere

Alkoholfreie Biere werden gewöhnlicher Weise charakterisiert durch den sogenannten Würzgeschmack und dem Fehlen einer fruchtigen oder estrigen Aromanote, welche in normalen Bieren gefunden wird.

Als Grund für diesen geschmacklichen Unterschied ist in erster Linie der fehlende Alkohol zu sehen. Dieser trägt selbst erheblich zum Geschmack des Bieres bei und verschiedene Geschmackskomponenten werden durch den Alkohol intensiver wahrgenommen. Aber auch die Produktionsweise trägt entscheidend zum geschmacklichen Unterschied zum normalen Bier bei. Generell kann zwischen zwei Methoden unterschieden werden: Physikalische und biologische. Physikalische Methoden entziehen dem Bier im Nachhinein den Alkohol; biologische Methoden zielen darauf ab, die Alkoholentstehung während der Gärung gering zu halten.

2.1.1.1. Physikalische Methoden

Zur Reduzierung des Alkoholgehaltes im Bier werden vornehmlich thermische Prozesse, wie die Vakuumverdampfung oder Membranprozesse (Dialyse, Umkehrosmose) angewandt [4, 5]. Die Sensorischen Eigenschaften dieser Biere unterscheiden sich stark von ihren Originalen. Oft ist von einem Verlust der Frische, des Aromas und des Körpers dieser Biere die Rede. Viele leichtflüchtige Aromakomponenten gehen während der Entalkoholisierung verloren und gleichzeitig werden verstärkt andere nicht vorteilhafte Geschmackseindrücke, wie brotartige, würzartige oder karamellartige Noten, wahrgenommen [6].

4 Zufall, C., Wackerbauer, K.; Verfahrenstechnische Parameter bei der Entalkoholisierung von Bier mittels Fallstromverdampfer und ihr Einfluss auf die Bierqualität; Monatsschrift für Brauwissenschaft 7/8, 2000, 124 - 137

5 Zufall, C., Wackerbauer, K.; Die Entalkoholisierung von Bier durch Dialyse – Verfahrenstechnische Beeinflussung der Bierqualität; Monatsschrift für Brauwissenschaft 9/10, 2000, 164 – 179

6 Eckert, M.; Entalkoholisierung von Bier mittels Verdampfung bzw. Hochdruckextraktion unter besonderer Berücksichtigung der Aromastoffe; Dissertation Universität Hohenheim, 1990

2.1.1.2. Biologische Methode

Biologische Methoden werden „Kältekontakt“-Verfahren oder die gestoppte Gärung genannt, die auf eine Begrenzung des Hefestoffwechsels abzielen. Mit diesen Methoden werden Alkoholkonzentrationen im fertigen Bier von unter 0,5 % erzielt. Folglich liegt weiterhin ein großer Anteil vergärbare Zucker der Würze im fertigen alkoholfreien Bier vor, welches auch geschmacklich wahrnehmbar ist. Meist werden Würzen mit einem geringeren Endvergärungsgrad und/oder geringerer Stammwürze verwendet. Auch wird die Verwendung von Hefen mit genetischen Defekten im Kohlenhydratstoffwechsel [7] diskutiert. Alkoholfreie Biere, die mit dem „Kältekontakt“-Verfahren hergestellt werden, weisen meist einen sogenannten würzeartigen Charakter auf. Zusätzlich werden sie als süßlich beschrieben und lassen ein typisches Bieraroma missen. Bezüglich der „nicht biologischen“ Stabilität (Trübungsneigung) ist gelegentlich eine Bodensatzbildung bereits nach wenigen Wochen feststellbar. Um geschmacklichen Nachteile zu überspielen wird häufig ein intensiveres Hopfenaroma und Hopfenbittere für das Bier eingestellt (Im Ausland ist es auch möglich leichtflüchtige Hopfenaromen dem fertigen Bier zuzugeben).

Für das „Kältekontakt“-Verfahren selber haben sich kalte Gärtemperaturen als vorteilhaft erwiesen. Dies erklärt auch die Namensgebung. Im Vergleich zu warmen Gärtemperaturen ist bei diesen eine stärkere Reduktion von Aldehyden der Würze zu beobachten. Diese Aldehyde entstehen bei der Kochung der Bierwürze und werden für den sogenannten Würzgeschmack verantwortlich gemacht. Als Leitsubstanz dieser Aldehyde wird das 3-Methylthiopropionaldehyd angesehen. Seine Reduktion, als auch die anderer Streckeraldehyde, ist mehr oder weniger eine Funktion der Gärzeit [8]. Es ist daher nicht verwunderlich, dass dieser Würzgeschmack bei unvollständig vergorenen Bieren im Besonderen festzustellen ist, sei es bei kalten oder warmen Gärtemperaturen. Er ist allerdings auch bei vollständig vergorenen und dann entalkoholisierten Bieren wahrnehmbar.

7 Selecky, R. Smogrovicova, D., Sulo, P., Beer with reduced ethanol content produced using *Saccharomyces Cerevisiae* yeasts deficient in various tricarboxyl acid cycle enzymes, *J. Inst. Brew.* 114(2), 2008, 97-101

8 Perpète, P., Collin, S., Contribution of 3-Methylthiopropionaldehyde to the worty flavour of alcoholfree beers, *J. Agrc. Food Chem.* 47, 1999, 2374-2378

2.1.2. Angewandte Möglichkeiten zur Verbesserung der organoleptischen Eigenschaften alkoholfreier Biere

Um die geschmacklichen Nachteile eines Würzgeschmackes zu kompensieren wenden viele Brauereien, die alkoholfreies Bier mit „physikalischen“ Methoden produzieren, weitere Verfahren an. Gewöhnlicher Weise wird das entalkoholisierte Bier mit geringen Mengen des originalen Bieres versetzt, dieses ist natürlich nur bis zum Erreichen der gesetzlichen Obergrenze von 0,5 % Vol möglich. Auch werden besonders aromatische Biere hergestellt, die speziell zur Veredelung des entalkoholisierten Bieres genutzt werden. Die Möglichkeit der Rückgewinnung von Aromastoffen aus dem Destillat/Filtrat einer Entalkoholisierung stellt eine weitere Möglichkeit dar, wird jedoch auf Grund der hohen Kosten zur Erzielung eines qualitativ hochwertigen Aromas bei der Bierproduktion kaum angewandt. Eine weitere Möglichkeit, welche eine nachweislich gute Verbesserung der Qualität alkoholfreier Biere darstellt ist die Zugabe von „Kräusen“ in Mengen, wie dies im Rahmen der gesetzlichen Obergrenze von 0,5% Vol möglich ist. Diese Kräusengabe hat den Vorteil, dass neben den eingebrachten Gäraromen auch die reduzierende Wirkung der Hefe im entalkoholisierten Bier zur Entfaltung kommt und damit würzartige Geschmackseindrücke stärker zurück gedrängt werden als dies durch die Zugabe von normalem Bier möglich ist [9]. Der Nachteil dieser Methode ist darin zu sehen, dass eine erneute Filtration des Bieres erfolgen muss und damit erheblich höhere Kosten entstehen. Die Zugabe von Bier oder gärender Bierwürze kann jedoch bei der Produktion von sogenannten 0,0 Bieren nicht angewandt werden, da hier ein Alkoholgehalt von unter 0,02 vol % angestrebt wird.

Die neueste technologische Entwicklung ist in einem Verfahren zu sehen, welches bei einer Brauerei in Portugal Anwendung findet und durch ein Weltpatent geschützt ist [10]. Das Patent beansprucht ein Verfahren, welches die Aromaextraktion vor der eigentlichen Entalkoholisierung mittels Pervaporation durchführt. Dazu wird das Bier an einer hydrophoben Membran entlang geleitet. Durch Unterdruck auf der anderen Seite der Membran verdampfen Alkohol und andere flüchtige Substanzen durch die Membran. Dieses Alkohol/Aroma-Dampfgemisch wird anschließend bei Temperaturen von $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ kondensiert. Durch die richtige Auswahl der Membran und Temperatur und

9 Zürcher, A., Jakob, Markus, Back, W.; Improvements in flavour and colloidal stability of alcohol free beers; European Brewers Convention 2005, 28

10 WO 2008/099325 A2

Druckverhältnisse ist es dabei möglich das Verhältnis von Alkohol zu höheren Alkoholen und Estern zu verändern und die Aromakomponenten aufzukonzentrieren. Dieses Aromakonzentrat kann so dem Bier nach der thermischen Entalkoholisierung wieder zugegeben werden. Nach Angaben der Brauerei gleicht das resultierende Bier, nachdem ihm ebenfalls eine gewisse Menge des Ausgangsbieres zugegeben wurde, überraschend gut dem Original [11]. Dieses Verfahren ist jedoch als sehr komplex zu bezeichnen und stellt deshalb kaum eine Alternative für kleine und mittelständische Betriebe dar.

2.1.3. Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Organoleptischen Eigenschaften alkoholfreier Biere

Eine weitere Alternative ist in der Behandlung des entalkoholisierten Bieres mit Gärungskohlensäure zu sehen. Das Einblasen von CO₂ direkt vom gärenden Bier wird als positiv für die Biersensorik beschrieben [9]. In der hier zitierten Untersuchung erfolgte jedoch keine Fraktionierung der Gärgasaromen, somit wurden auch weniger wünschenswerte Substanzen aus den Gärgasen in das alkoholfreie Bier überführt. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, dass Optimierungspotential für dieses Verfahren besteht.

Eine differenzierte Gewinnung von Aromen aus Gärgasen ist durch zwei verschiedene Methoden vorstellbar: Adsorption und Kondensation.

Bei der Adsorption wird das beladene Gas durch einen Adsorber geleitet, der mit Adsorberharz, Zeolith oder Aktivkohle beschickt ist. Das im Gasstrom befindliche Aroma wird adsorbiert und muss in einem zweiten Arbeitsgang mittels einer Desorption zurück gewonnen werden [12, 13, 14]. In der Desorption ist der eigentlich Nachteil der Rückgewinnung dieser Aromen zu sehen. Das rückgewonnene Aroma ist nun mit dem Eluent (meist Ethanol) verbunden, welches bei Rückführung zum Produkt einen deklarierungspflichtigen Zusatzstoff darstellt. Zudem wäre dies nicht konform mit dem Deutschen Reinheitsgebot, welches beim Konsumenten weiterhin einen hohen Stellenwert

¹¹ Moreira da Silva, P., Unicer Brewery, VLB-Symposium, June 2008, Sevilla, Spain

¹² Arnould, M., Bes, M., Harmegnies, F., Delvaux, F., Escudier, J.-L., Derdelinckx, G.; Recovery of volatiles from gasses of fermenting wort; European Brewers Convention 2001, 83

¹³ Scott, J.A., Daugulis, A.J., Al-Mahmoud, A., Trotin, M., Field, R.W.; Recovery of "Waste" Volatile Organic Compounds Condensed from Beverage Off-Gas by Recyclable High-Boiling Point Extractants; *Journal American Soc. Brew. Chemists* 55(1), 1997, 11-15

¹⁴ United States Patent 5308631

genießt. Daher kann die Methode der Aromarückgewinnung aus Gärgasen per Adsorption momentan nicht als praktikable Möglichkeit angesehen werden.

Die indirekte Kondensation von Aromen aus Gärgasen stellt sich dagegen als eine „sauberere“ Lösung dar, da in diesem Prozess die aus dem Produkt mit den Gärgasen ausgetragenen Aromen direkt und ohne Zugabe eines Lösungsmittels zurück gewonnen werden können. Diese in der Brauerei bisher nicht eingesetzte Technik, findet bei der Weinbereitung Anwendung [3]. Dabei durchfließt das Gärgas eine zweistufige Kühlvorrichtung, und das bei der Abkühlung des Gasgemisches anfallende Kondensat wird aufgefangen. Als vorteilhaft hat sich dabei herausgestellt, eine erste Fraktion bei 0 °C kondensieren zu lassen. Diese Fraktion besteht vornehmlich aus Wasser und wird verworfen. Die Vorkühlung hat den Effekt, dass in der zweiten Kühlstufe keine Vereisung auftritt. Eine zweite Fraktion wird bei -15 °C gewonnen. Je nach Weintyp hat es sich als für die Qualität vorteilhaft erwiesen, die ein- oder zweifache Menge des je Gärvolumen anfallenden Kondensats bei -15 °C dem Wein zurückzugeben. Untersuchungen mit dem Kondensat aus einer weiteren Abkühlung der Gärgase auf -30 °C zeigten kaum weitere Verbesserungen. Sehr leicht flüchtige und unerwünschte Komponenten wie Schwefelwasserstoff (Kondensation bei -60,7 °C) werden bei diesem Prozess kondensiert. Die gewonnenen Kondensatmengen werden mit insgesamt 80 ml/hl Gärvolumen angegeben.

Die Anwendung von Gär-gaskondensaten für die Produktion von Bier und Ihr Einsatz bei der Produktion von alkoholfreiem Bier ist jedoch noch nicht untersucht worden. Auf Grund der oben beschriebenen positiven Ergebnisse mit Gärungskohlensäure beim Wein [9] ist es jedoch wahrscheinlich, dass diese auch auf die Produktion von Bier übertragbar sind. Im Besonderen können die fraktionierten Aromen aus den Gärgasen zu einer organoleptischen Verbesserung bei der Produktion von alkoholfreien Bieren führen. Ein Vergleich der Ausbeuten ergibt, dass die gewinnbare Menge an Kondensat pro Gärvolumen geringer ist als beim Wein, da ebenfalls die gebildete CO₂-Menge pro Gärvolumen geringer ist.

Hierbei stellt sich die Frage, bei welchen Kondensationstemperaturen die qualitativ hochwertigsten Kondensate zurück gewonnen werden können. Auch ist es denkbar, dass während der unterschiedlichen Gärstadien ebenfalls unterschiedliche Qualitäten der Gär-gaskondensatfraktion hervorgebracht werden. Weiterhin kann seine Zugabe bei verschiedenen alkoholfreien Bieren unterschiedliche Auswirkungen haben. Qualitative Unterschiede werden auch bei Anwendung dieses Verfahrens bei der Herstellung von Wein beschrieben. An diesem Punkt setzt die Forschung an. Nur nach eingehender Forschung wird es kleinen und mittelständischen Brauereien möglich sein die Technologie der Zugabe von Gär-gaskondensatfraktionen zu alkoholfreiem Bier wirtschaftlich wie auch technologisch

zu beurteilen. Im Besonderen ist hier an die Produktion von „0,0-Bieren“ zu denken, bei denen die oben genannte Möglichkeit des Verschnittes mit originalem Bier nicht möglich ist.

Tabelle 1: Beispielrechnung für die mögliche Rückgewinnung von Ethylacetat und Isoamylacetat aus Gärgasen einer obergärigen Fermentation (angenommene Konzentrationen aus [12] obergäriges Bier)

Einheit		Ethylacetat Siedepunkt 88°C	Isoamylacetat Siedepunkte 142°C
µg Ester/l CO ₂ im Gärgas		100	40
m ³ verfügbares CO ₂ pro hl Gärvolumen bei einem Vollbier		1,5	1,5
mg rückgewinnbare Ester/hl Gärvolumen		150	60
Konzentrationserhöhung bei Rückführung entsprechender Mengen zum Bier [mg/l]	1:2	1,5	0,6
Bier: Kondensat	1:2	3	1,2
	1:3	4,5	1,8
Geschmacksschwellenwert [mg/l]		30	1,4

Bezüglich der Konzentration der Aromen in verschiedenen Biertypen und Gärungen wird davon berichtet, dass Gärgase aus obergärigen Bieren eine bis zu einhundertfach höhere Konzentration an Estern aufweisen können [12]. Eine Beispielrechnung für kondensierbare Ester aus Gärgasen ist in Tabelle 1 dargestellt. Dabei stellt sich zum Beispiel für Isoamylacetat die Möglichkeit dar, durch Zugabe bereits der 2-fachen in den Gärgasen vorhandenen Menge pro hl Bier den Geschmacksschwellenwert zu erreichen. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass die Aromen bereits weit unter Ihrem Geschmacksschwellenwert die geschmackliche Wahrnehmung des Getränkes stark beeinflussen können. Im Besonderen kann das Zusammenspiel verschiedener Substanzen zu unterschiedlichen Eindrücken führen [15].

15 Hanke, S., Wechselseitige Einflüsse von Aromastoffen 42. Technologisches Seminar Weihenstephan

Tabelle 2 Energieaufwand zur Kühlung von CO₂ zur Kondensation von Aromen aus dem Gärgas

Gewinnbares CO ₂ pro hl	3 kg/hl
spez. Wärmekap. Cp des CO ₂	0,85 kJ/kg*K
Delta T (Abkühlung von 15°C auf -15°C)	30 K
Energiedifferenz	76,63 kJ/hl
Kondensationsenthalpie Aromen (Hauptbestandteil Wasser: ca. 2,5 kJ/g) Annahme: 20 g Kondensat/hl	20 g/hl → 50 kJ/hl
Gärvolumen	
Notwendige Kühlenergie	126,6 kJ/hl Gärvolumen

Um ein solches System wirtschaftlich einzusetzen ist es ebenfalls sinnvoll mögliche Betriebskosten zu überschlagen. Eine solche Beispielrechnung ist in der Tabelle 2 dargestellt. Es zeigt sich, dass der energetische Aufwand als gering einzuschätzen ist.

2.1.3.1. Rückgewinnungsanlagen für Gärungskohlensäure

Allen Rückgewinnungsanlagen für Gärungskohlensäure gemein ist eine Aufbereitungsstufe zur Reinigung des gewonnenen CO₂. Dabei wird das gewonnene CO₂ zunächst über einen Gaswascher geleitet. Dieser soll im besonderen Maße wasserlösliche Verbindungen aus dem CO₂-Strom abfangen. Im weiteren Verlauf wird das CO₂ nach einer ersten Verdichtung über einen Aktivkohlefilter geleitet. Beide Reinigungssysteme müssen regeneriert werden. Dies erfolgt bei der Gaswascheranlage durch kontinuierliche Einbringung von Frischwasser (1l Wasser/kg CO₂) und mit Dampf und anschließender Trocknung beim Aktivkohlefilter. Eine Untersuchung, welchen Einfluss eine vorgeschaltete Kühlung und Kondensation von Gärgasaromen des CO₂ auf den Wasserverbrauch des Gaswaschers und auf die Standzeiten des Aktivkohlefilters der CO₂ Aufbereitung hat, gibt es nicht.

2.1.3.2. Technologische Einflüsse auf die Quantität und Qualität von Aromen in Gärgasen

Durch das Fick'sche Gesetz werden die physikalischen Zusammenhänge für den Stofftransport durch Diffusion beschrieben. Ein größerer Konzentrationsgradient führt demnach zu einem verstärkten Stoffübergang. Daraus folgt, dass höhere Konzentrationen von Aromen im Gärgas durch höhere Konzentrationen in der Gärflüssigkeit zu erzielen sind.

Ebenfalls wird der Stoffübergang durch höhere Temperaturen begünstigt, da zum einen die maximale Sättigungskonzentration des Gärgases für Wasser, Alkohol und andere Komponenten steigt und zum anderen der Diffusionskoeffizient des Stoffsystems steigt. Einen weiteren Einfluss auf die maximale Sättigungskonzentration von Stoffen in Gasen hat der Druck. So ist bei niedrigerem Druck eine höhere Beladung des Gärgases möglich.

Für die Wirtschaftlichkeit der Aromarückgewinnung aus Gärgasen sind demnach höhere Temperaturen und geringer Druck von Vorteil.

Aus der Brautechnologie ist bekannt, dass höhere Gärtemperaturen, geringer statischer Druck und höhere Stammwürzekonzentrationen zu einer verstärkten Bildung von Estern führen. Darüber hinaus hat der Hefestamm entscheidenden Einfluss auf die Gärungsaromen. Bezüglich flüchtiger Hopfenöle ist bekannt, dass diese nur in sehr geringem Maße in der Bierwürze verbleiben und spätestens mit den Gärgasen ausgetrieben werden. Weiter ist bekannt, dass das Würzekochverfahren wie das sog. „Schoko“ einen höheren Anteil dieser flüchtigen Hopfenöle in der Würze belassen als dies bei anderen Würzekochverfahren der Fall ist [16]. Daraus ist zu schließen, dass Gärgase die bei der Fermentation dieser Würzen entstehen besonders reich an Hopfenölen sind und ein besonderes Potential für die Gärgasaromarückgewinnung besitzen. Es gibt jedoch keine öffentlich zugänglichen Erkenntnisse, welche dieses Thema näher beleuchten.

16 Kaltner, D., Mitter, W., Steiner, S.H., Binkert, J., Preis, F., Zimmermann, R., Biendl, M., Würzkochsystem SCHOKO und Hopfenkomponenten, Brauwelt 46-47, 2004, 1562-1566

3. Durchgeführte Arbeiten und Versuche

Aus den Vorversuchen und aus der Übersicht zum Stand der Forschung und Entwicklung ergaben sich folgende Ansatzpunkte:

- Optimierung der Ausbeute an Kondensat pro Gärvolumen
- Untersuchung der Auswirkung einer Kondensationsanlage auf die CO₂-Aufreinigung für die CO₂-Rückgewinnung
- Verbesserung der Qualität des Gärgaskondensats durch Variation folgender Parameter
 - o Brau- und Gärverfahren
 - o Kondensationstemperaturen
 - o Durchflussgeschwindigkeit des CO₂ durch die Kondensationsanlage
- Sauerstofffreie Überführung des Kondensats in das alkoholfreie Bier
- Eingehende Analyse des Kondensats auf geschmacklich aktive Substanzen wie Strecker-Aldehyde, höhere Alkohole, Ester, (nachfolgend aromaaktive Substanzen genannt)
- Ausmischungsversuche der gewonnenen Gärgaskondensatfraktionen in alkoholfreien Bieren aus Produktionen deren technologische Parameter bekannt sind.

Auf Grund der fast unlimitierten Verfügbarkeit von Gärungskohlensäure in den am Projekt beteiligten Brauereien war es sinnvoll alle Kondensationsversuche in den Brauereien durchzuführen. Durch diese Vorgehensweise konnten erhebliche Kosten gespart werden, welche Fermentationen im Versuchsmaßstab verursacht hätten, und es wurden Gärgase untersucht, welche bei Fermentationen im Industriemaßstab entstehen. Darüber hinaus erfolgte eine starke Einbindung der mittelständischen Brauereien im Projekt.

Die starke Einbindung mittelständischer Brauereien in das Forschungsvorhaben spiegelte sich auch in den Arbeitspaketen wieder.

3.1. Arbeitspaket 1: Optimierung der Ausbeute an Kondensat pro Gärvolumen

3.1.1. Ziel

Aus Tabelle 2 kann entnommen werden, dass ca. 3 kg CO₂ je Hektoliter Gärvolumen zur Verfügung stehen. Umgerechnet sind das ca. 1,5 m³ CO₂/hl. Diese Zahl ist jedoch für die Ausbeutebetrachtung nur bedingt relevant, da feuchtes CO₂ resp. die Aromabeladung und Anteil an kondensierbarer Flüssigkeit betrachtet werden muss. Analog zur feuchten Luft kann gasförmiges CO₂ nur begrenzt Feuchtigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur aufnehmen. Ziel ist es daher, die maximal mögliche Menge an Feuchtigkeit aus CO₂, welches neben Wasser auch die flüchtigen Aromasubstanzen enthält, zu kondensieren. Dies erfolgt durch Variation von:

- Gas-Volumenstrom
- Kondensationstemperaturen je Kühlstufe

3.1.2. Durchführung und Material und Methoden

In Abbildung 1 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Abweichend vom Versuchsaufbau, der von Bach [3] erstmals beschrieben ist, wurde die Kondensationsapparatur nicht direkt in die CO₂-Abluftsammeleitung installiert sondern als Bypass. Somit wurde nur ein Teilstrom der CO₂-Abluft entnommen und durch die Kühlstufen geführt. Dieser Teilstrom konnte somit auf die in Relation kleine Pilotanlage angepasst werden. Damit keine Verluste an CO₂ für die CO₂-Rückgewinnung im jeweiligen Betrieb entstanden, wurde der Teilgasstrom nach dem Durchströmen der Anlage wieder in die Sammeleitung zurück geführt.

Bei der Kondensationsapparatur handelte es sich um zwei in Reihe geschalteten und geschlossenen Blöcken, in denen jeweils Platten geschweißt sind. Die Platten bzw. Blöcke – im Folgenden Kühlstufen genannt – waren jeweils indirekt gekühlt. Die beiden mobilen Kühlaggregate, bei denen individuell Temperaturen von -15°C bis +30 °C einstellbar waren, wurden direkt an die Kühlstufen angeschlossen. Je Kühlstufe waren sieben Platten á 0,3 m x 0,3 m installiert. Daraus resultierte je Kühlstufe eine Gesamtkühlfläche von 1,26 m².

Um das Kondensat aufzufangen, befand sich jeweils am Boden der Kühlblöcke ein angeschweißter Auslass mit Gewinde (GL 45), in welches Glasflaschen mit einem Inhalt bis zu fünf Liter eingeschraubt werden konnte.

Für die Volumenstrommessung wurde ein Schwebekörperdurchflussmesser für CO₂ vor den Kühlblöcken installiert. Die Regulierung des Volumenstromes musste mit einem

Klappenventil manuell eingestellt werden. Die Erfassung des CO₂-Gesamtvolumens, welches durch die Kühlstufen strömte, erfolgte mit einem Gaszähler.

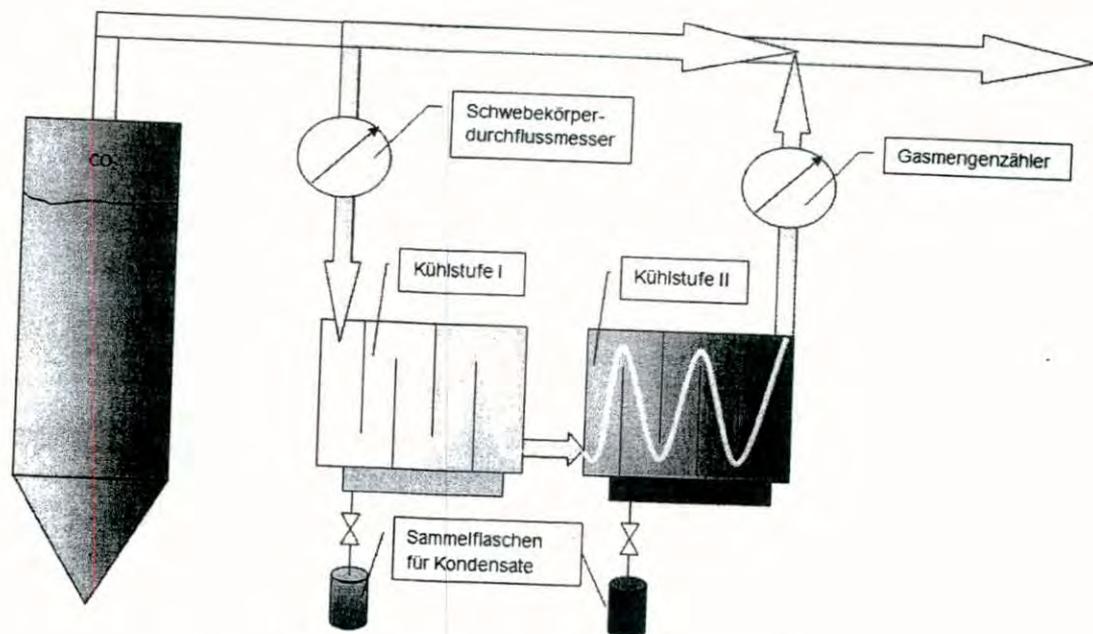


Abbildung 1: Versuchsaufbau und Anordnung der Kondensationsapparatur

Die Versuche bzw. Arbeitspakete wurden in verschiedenen Brauereien durchgeführt. Diese unterschieden sich im Besonderen durch die hergestellten Biertypen.

Brauerei 1: Weizen

- Steigraum 10 %; vergärbarer Extrakt ca. 8 %; 1,8 – 2,0 bar Ü Spundungsdruck

Brauerei 2: Pilsener/Export

- Steigraum 19 %; vergärbarer Extrakt ca. 7,5 %; 1,2 bar Ü Spundungsdruck

Brauerei 3: Kölsch

- Steigraum 19 %; vergärbarer Extrakt ca. 8 %; 1,8 – 2,0 bar Ü Spundungsdruck

Die Vorversuche wurden in einer Altbier-Brauerei durchgeführt.

3.1.3. Ergebnisse und Auswertung

3.1.3.1. Auswirkung der Variation des Volumenstromes auf die Ausbeute an Gärgaskondensat

Ausgangspunkt für diese Untersuchung war die Berechnung des zur Verfügung stehenden CO_2 jeweils pro Brauerei bzw. Biersorte anhand der an die CO_2 -Sammelleitung angeschlossenen Fermentern (Tabelle 3) abzüglich der im Bier verbleibenden Kohlensäure und Steigraum.

Tabelle 3 Zur Verfügung stehendes CO_2

	Gär volumen [hl]	Verfügbares CO_2 [m ³]	Verfügbares CO_2 [m ³ /hl]	CO_2 -Volumenstrom [m ³ /h]
Brauerei 1 (Weizen)	1x 2500	3900	1,6	55
Brauerei 2 (Pils / Export)	6x 1300	6x 2200 = 13200	1,7	125
Brauerei 3 (Kölsch)	1x 1500	2600	1,7	108

*Überschlagsrechnung in Abhängigkeit von der Gärzeit

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich, konnten aufgrund der unterschiedlichen Begebenheiten (Sudfolge, Gärtemperatur, Raumbedarf) für Kölsch und für Weizen nur ein Gärtank für die Untersuchungen an die Anlage angeschlossen werden. Für die Untersuchungen-bzgl. der Brauerei 2 standen jeweils sechs Gärtanks einer Produktionswoche zur Verfügung. Die überlappenden Gärverläufe bzw. die resultierende CO_2 -Bildungen sind exemplarisch in Abbildung 2 dargestellt. Die Werte für das verfügbare CO_2 in [m³/hl_{Gärvolumen}] sind aufgrund der unterschiedlichen Stammwürzen und Vergärungsgrade der Biere etwas höher, stimmen jedoch grob mit denen in Tabelle 2 überein.

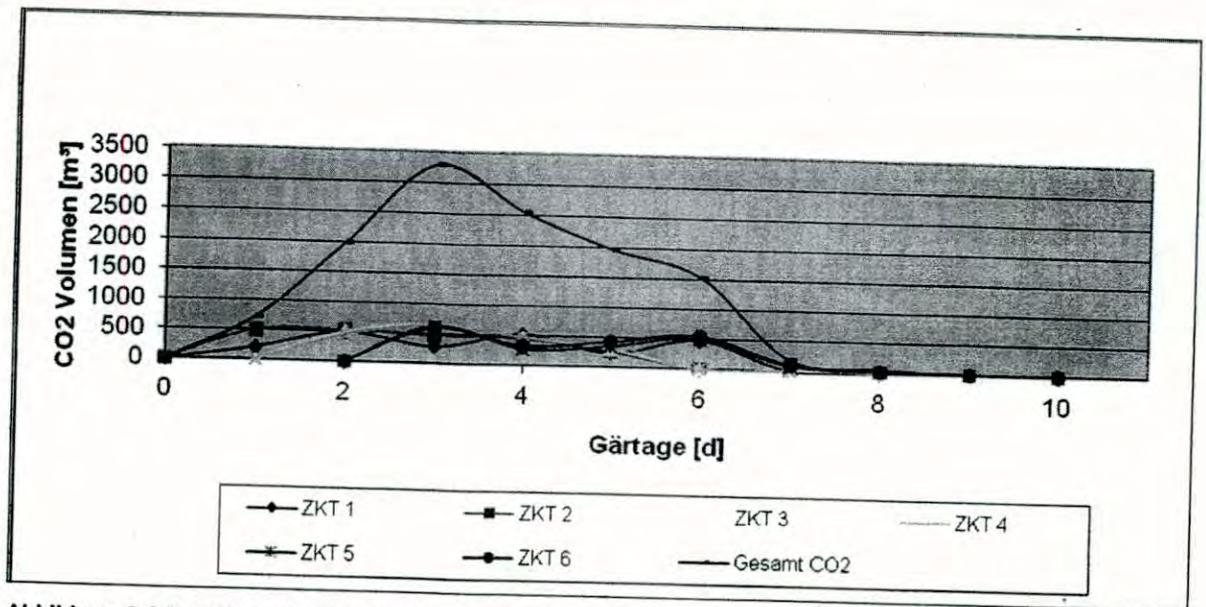


Abbildung 2 CO₂-Bildung je Gärvolumen und in Summendarstellung

Davon ausgehend, sollten die Volumenströme wie folgt variiert werden:

Tabelle 4 Versuchsreihen für Variation der Volumenströme

	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2	Versuchsreihe 3	Versuchsreihe 4
Volumenstrom [m ³ /h]	100	75	50	25

Beginnend mit der Versuchsreihe 1 stellte sich schnell heraus, dass hohe Volumenströme inklusive Versuchsreihe 3 nicht durchführbar waren. Die Ursache war, dass die Kälteaggregate, eine zu kleine Leistung hatten, um die warmen (14-22°C) Gasströme auf Soll-Temperatur in den Kühlstufen zu kühlen bzw. zu halten. Im Gegensatz dazu führten Volumenströme <15m³/h zu Vereisungen zwischen den Kühlplatten und somit zu ineffizienten Wärmeübergängen und verzerrten Angaben bzgl. der gewonnenen Kondensate. Demnach mussten die Versuche neu organisiert werden (Tabelle 5).

Tabelle 5 Neue Versuchsreihen für Variation der Volumenströme

	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2	Versuchsreihe 3	Versuchsreihe 4
Volumenstrom [m ³ /h]	25	20	15	10

Bei diesen Tests zeigte sich schnell, dass aufgrund der Gärverläufe bzw. Gärintensitäten konstante Volumenströme, welche, wie eingangs erwähnt, manuell eingestellt werden

mussten mittels Klappenventil, schwer gehandhabt werden konnten. Als praktikabel stellte es sich demnach heraus, dass die Volumenströme bei mehrmals täglicher Kontrolle zwischen 15 und 25 m³/h gehalten werden konnten. Die durchschnittliche Durchflussrate lag demnach bei ca. 20 m³/h, was einen spezifischen Durchfluss von 12 – 20 m³ / (h*m²_{Kühlfläche}) entsprach. Die Berechnung des energetischen Aufwandes ermittelt sich aus Kühlung des CO₂ plus Kondensation der wässrigen Phase (siehe Bsp. Tabelle 2). Unter Berücksichtigung der Gärtemperatur und der resultierenden Temperaturdifferenz und der in Tabelle 9 angegebenen theoretisch möglichen Menge an gewinnbaren Kondensaten (Stufe I+II) ergeben sich folgende (theoretische) Kühlleistungen für die untersuchten Brauereien bei der vereinfachten Annahme, dass nur jeweils einstufig gekühlt wurde.

Tabelle 6 Benötigte Energie zur Kühlung des CO₂ und Kondensation der wässrigen Phase

		5 °C	0 °C	-10 °C	-15 °C
Brauerei 1 (Weizen 22 °C)	Kühlung CO ₂ [kJ/h]	49,2	62,4	92,5	106,9
	Kondensationsenthalpie [kJ/h] bei 2,5 kJ/g		102,5		
	Gesamtkühlbedarf [kJ/h]	151,7	164,9	195,0	199,4
Brauerei 2 (Pilsener 14 °C)	Kühlung CO ₂ [kJ/h]	26,0	40,5	69,4	83,4
	Kondensationsenthalpie [kJ/h] bei 2,5 kJ/g		47,5		
	Gesamtkühlbedarf [kJ/h]	73,5	88,0	116,9	130,9
Brauerei 3 (Kölsch 22°C)	Kühlung CO ₂ [kJ/h]	46,2	59,8	87,0	100,6
	Kondensationsenthalpie [kJ/h] bei 2,5 kJ/g		107,5		
	Gesamtkühlbedarf [kJ/h]	153,7	167,3	194,5	208,1

Es ist ersichtlich, dass der Energieaufwand, für die Kondensation bzw. Kühlung von CO₂ aus untergärigen Fermentationen fast um die Hälfte geringer ist verglichen mit obergärigen Fermentationen. Die Ursache ist zum einen ganz einfach in der höheren Temperaturdifferenz der Gärtemperatur zur Kühltemperatur zu suchen. Zum zweiten aber auch, dass das Gärungs-CO₂ aus der Obergärung viel wärmer ist und dadurch viel mehr Feuchtigkeit aufnehmen kann. Die Werte für Kölsch- und Weizen-Bierkondensate sind demnach annähernd gleich groß.

Mit der allgemeinen

$Q = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \cdot t$ (Gleichung 1 für den Wärmeübergang ließen sich die nötigen Kühlflächen berechnen, wenn die für Kondensat der Wärmeübergangskoeffizient α bekannt ist.

$$Q = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \cdot t \text{ (Gleichung 1)}$$

3.1.3.2. Auswirkung der Variation der Temperaturen in den Kühlstufen auf die Ausbeute an Gärgaskondensat

Tabelle 7 Variation der Temperaturen je Kühlstufe

	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2	Versuchsreihe 3	Versuchsreihe 4
T [°C]	0 / -15	5 / -15	0 / -10	5 / -10
(Stufe I/Stufe II)				

Für diese Versuchsreihen wurden Temperatursensoren in den Einlauf in Kühlstufe I, in den Übergang von Kühlstufe I in Kühlstufe II sowie in den Auslauf von Kühlstufe II gelegt. Es wurden diese als auch die Temperaturen der Kühlplatten dokumentiert. In den *Abbildung 3 bis 6* sind exemplarisch die Temperaturverläufe für Brauerei 2 dargestellt. Diese Verläufe wurden so auch in ähnlicher Form in den Brauereien 1 und 3 beobachtet, berücksichtigt man entsprechend die kürzeren Gärzeiten.

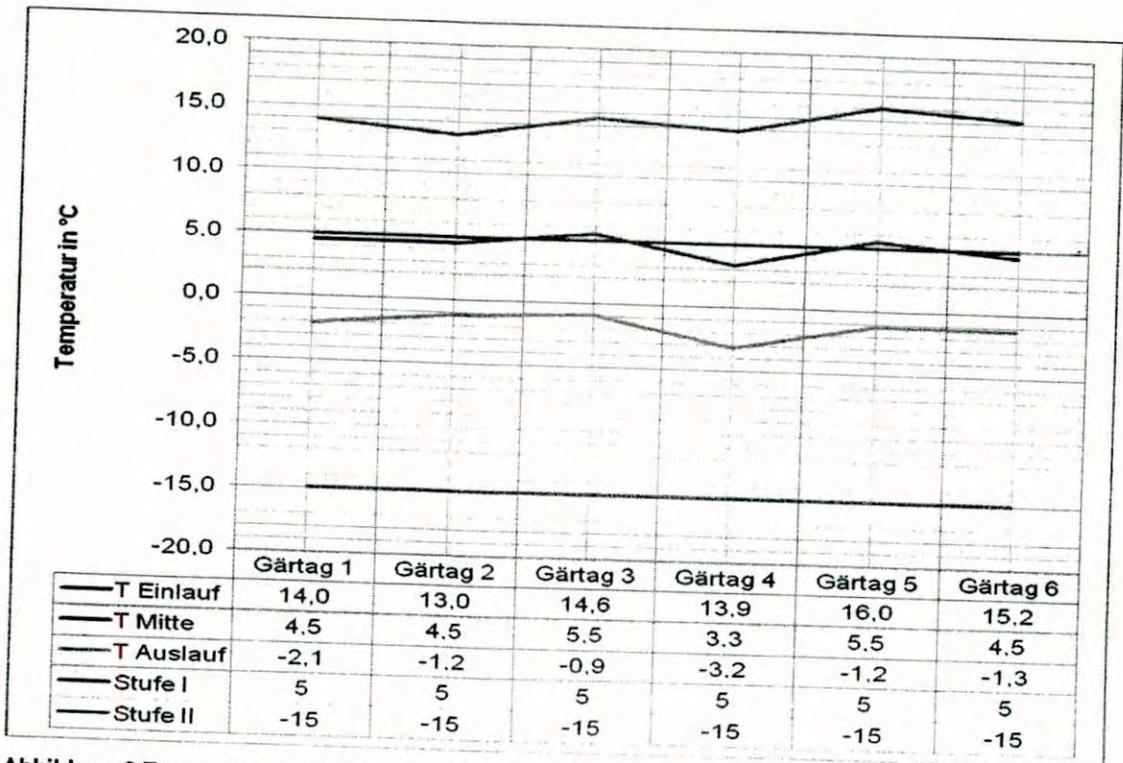


Abbildung 3 Temperaturverläufe während VR 1 (0/-15)

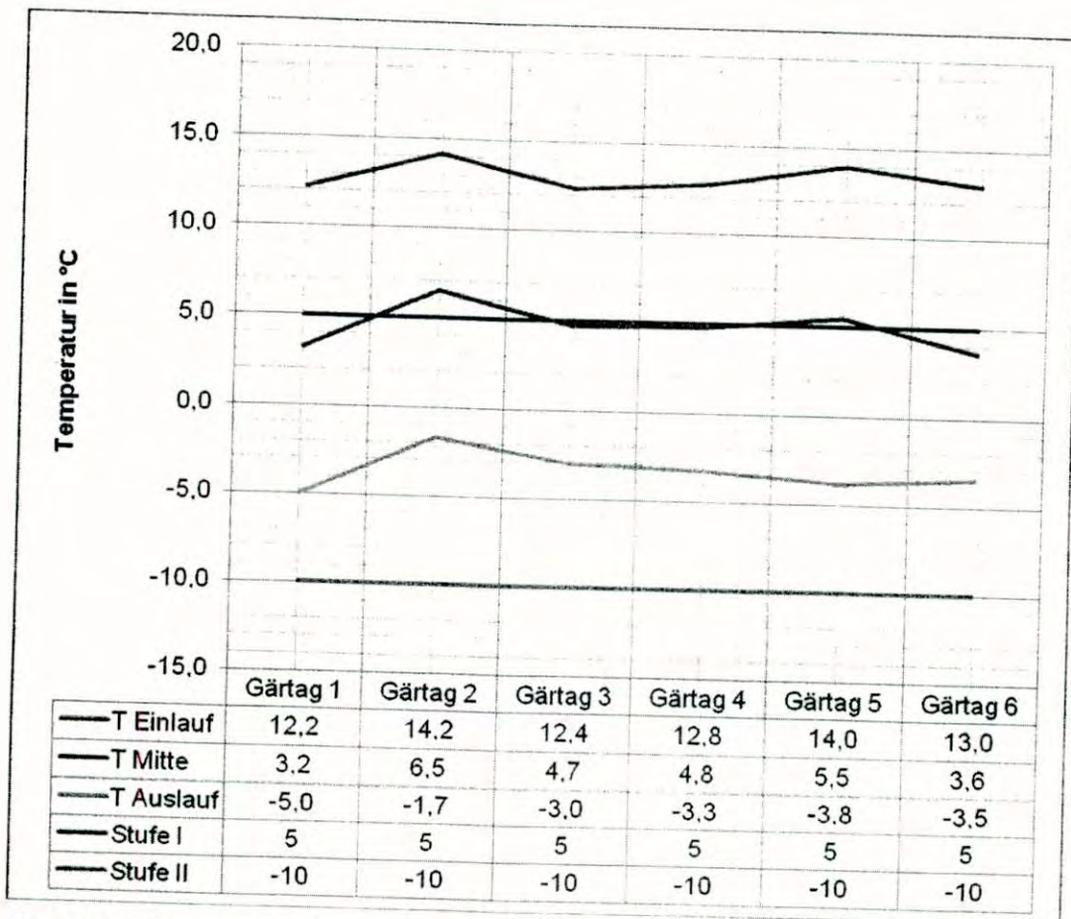


Abbildung 4 Temperaturverläufe VR 4 (5/-15)

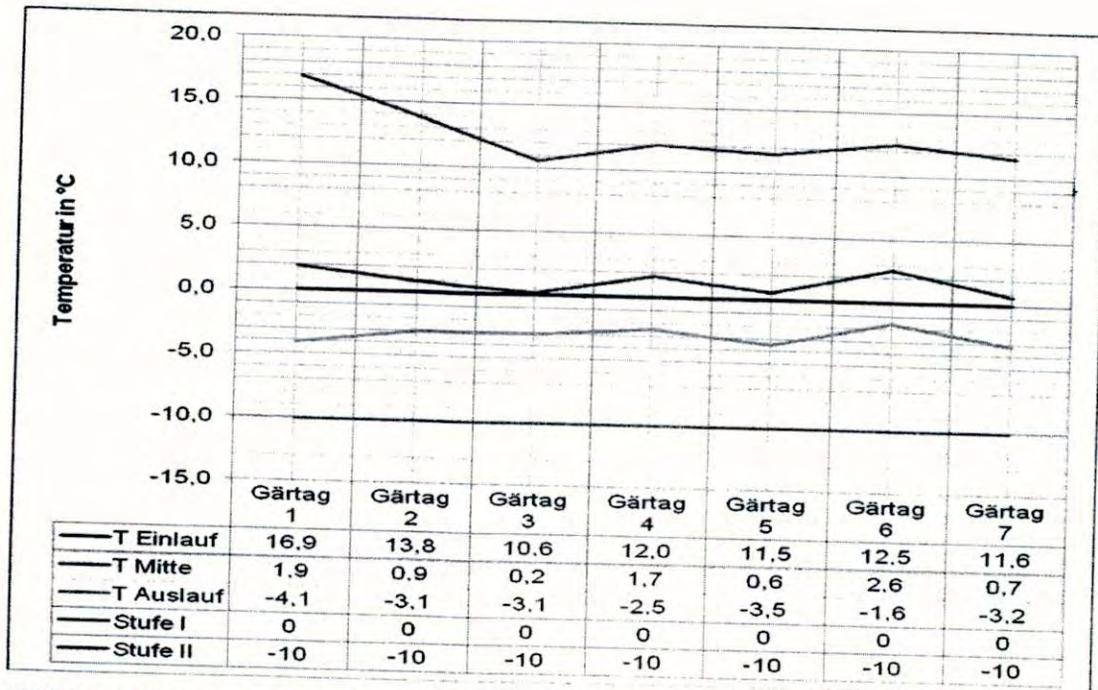


Abbildung 5 Temperaturverläufe während VR 3 (0/-10)

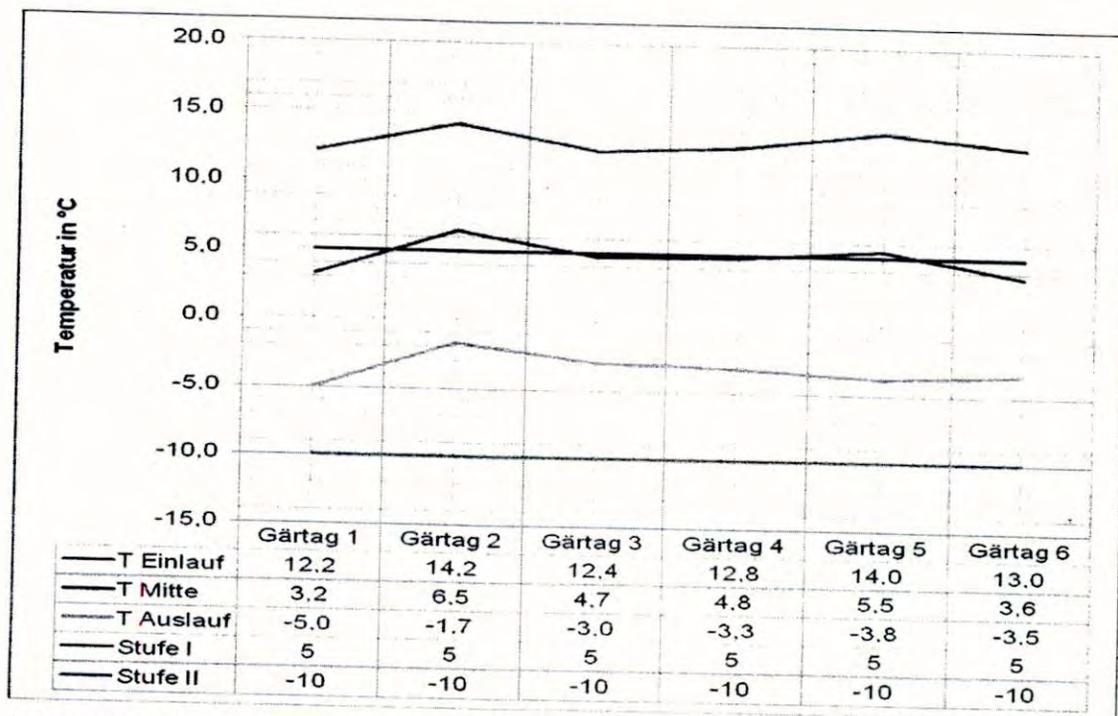


Abbildung 6 Temperaturverläufe VR 4 (5/-10)

In den Diagrammen kann man sehr gut erkennen, dass die Einlauftemperaturen mit leichten Schwankungen der Gärtemperatur entsprachen. Bezüglich der Temperaturverläufe im Übergang von Kühlstufe I zu Kühlstufe II kann man feststellen, dass dieser jeweils der Soll-Temperatur der ersten Kühlstufe abgesehen von ebenfalls leichten Schwankungen glich. Daraus kann geschlossen werden, dass in der ersten Kühlstufe eine relativ gleichmäßige Temperaturverteilung resp. ein nur sehr kleiner Temperaturgradient zwischen Gasstrom und Kühlplatten herrschte.

Für den Temperaturverlauf des ausströmenden Gases ließ sich diese Erkenntnis leider nicht übertragen. Ganz gleich ob die Soll-Temperatur der zweiten Kühlstufe -10 °C oder -15 °C betrug, war die Austrittstemperatur im Mittel ca. -5 °C . Demzufolge lag ein Temperaturgradient von $5 - 10\text{ K}$ zwischen Gasstrom und Kühlplatten vor. Hier lässt es in der Tat den Schluss zu, dass zwar an den Kühlplatten selbst die Soll-Temperatur herrschte, jedoch die Kühlfläche nicht ausreichte, um eine homogen tiefe Soll-Temperatur in der Anlage zu bewirken. Es ist diesem Zusammenhang aber auch anzunehmen, dass ein kleiner „Eispanzer“ auf insbesondere den hinteren Kühlflächen die Kühlung des Gasstromes auf Soll-Temperatur verhinderte. Die zu erwartenden Ausbeuten an Kondensat basierend auf der Tabelle und dem Diagramm für „Feuchte Kohlensäure“ [17] zeigen Tabelle 8 und Tabelle 9.

Tabelle 8: Theoretische Ausbeuten (gerundet) je m^3 gebildetes CO_2

	Brauerei 1		Brauerei 2		Brauerei 3	
	Weizen		Pils / Export		Kölsch	
	Kühlstufe 1 [ml/m ³]	Kühlstufe 2 [ml/m ³]	Kühlstufe 1 [ml/m ³]	Kühlstufe 2 [l/m ³]	Kühlstufe 1 [ml/m ³]	Kühlstufe 2 [ml/m ³]
VR 1 (0/-15)	22,1	3,7	7,9	3,4	22,1	3,7
VR 2 (5/-15)	21,3	4,5	7,1	4,3	21,3	4,5
VR 3 (5/-10)	21,3	3,7	7,0	3,8	21,3	3,7
VR 4 (0/-10)	22,1	2,9	7,9	2,8	22,1	2,9

¹⁷ Eigenschaften der Kohlensäure; Informationsschrift des Fachverbandes Kohlensäure-Industrie e.V. Koblenz

Tabelle 9: Theoretische Ausbeute (gerundet) je hl Gär volumen

	Brauerei 1		Brauerei 2		Brauerei 3	
	Weizen		Pils / Export		Kölsch	
	Kühlstufe 1 [ml/hl]	Kühlstufe 2 [ml/hl]	Kühlstufe 1 [ml/hl]	Kühlstufe 2 [ml/hl]	Kühlstufe 1 [ml/hl]	Kühlstufe 2 [ml/hl]
VR 1						
(0/-15)	35,3	5,9	13,5	5,8	37,5	6,3
VR 2						
(5/-15)	34,0	7,2	12,0	7,3	36,2	7,6
VR 3						
(5/-10)	34,0	6,0	12,0	6,5	36,1	6,3
VR 4						
(0/-10)	35,3	4,7	13,5	4,8	37,5	5,0

Die in den Tabellen angegebenen Zahlen basieren auf der Annahme, dass der gesamte CO₂-Volumenstrom aus der Gärung durch die Kondensationsanlage geführt wurde. Da die obergärigen Biere Kölsch und Weizen bei weitaus höheren Temperaturen vergoren werden und dadurch mehr Feuchtigkeit im CO₂-Gas aufnehmen können, wären hier insbesondere in der ersten Kondensationsstufe höhere Volumina zu erwarten als verglichen mit den Kondensaten aus Brauerei 2 (Pilsener Typ). Für die zweite Kondensationsstufe relativiert es sich wieder, da die Temperaturdifferenzen Stufe 1 zu Stufe 2 die gleichen sind. Leichte Unterschiede erklären sich durch verschiedenen Stammwürzen und vergärbaren Extrakt sowie Steigraum und andere Tankaufbauten.

Wie bereits erklärt, musste darauf geachtet werden, dass die Volumenströme manuell zwischen 15 -25 m³/h gehalten werden. Dass dies nicht zu 100 % für jede Versuchsreihe bewerkstelligt werden konnte, zeigte die Auswertung der über den Bypass gemessenen Gasvolumina (Tabelle 10). Insbesondere während der sehr intensiven und kurzen Gärzeit beim Kölsch-Bier war die Einstellung bzw. Einhaltung eines konstanten Volumenstromes problematisch aufgrund der „stoßhaften“ Öffnungen und Schließungen der Überdruckventile an den Gärtanks und den daraus resultierenden stark schwankenden zu hohen bzw. zu niedrigen Gasvolumenströmen.

Tabelle 10: Gasvolumina über Bypass; Ermittelte Teilströme

Teilstrom	Brauerei 1	Brauerei 2	Brauerei 3
	(Weizen)	(Pilsener)	(Kölsch)
	[%]	[%]	[%]
VR 1 (0/-15)	17	22	7
VR 2 (5/-15)	20	17	13
VR 3 (5/-10)	30	16	11
VR 4 (0/-10)	27	17	7
∅	24	18	10

Vereinfacht wäre nun anzunehmen, dass die Ausbeuten in Summe (Stufe 1 + Stufe 2) prozentual den theoretisch berechneten Ausbeuten entsprechen. Die nun tatsächlich gewonnenen Kondensatvolumina je Kühlstufe und Versuchsreihe aus den Praxisversuchen sind in Abbildung 7 und Abbildung 8 als Mittelwert dargestellt.

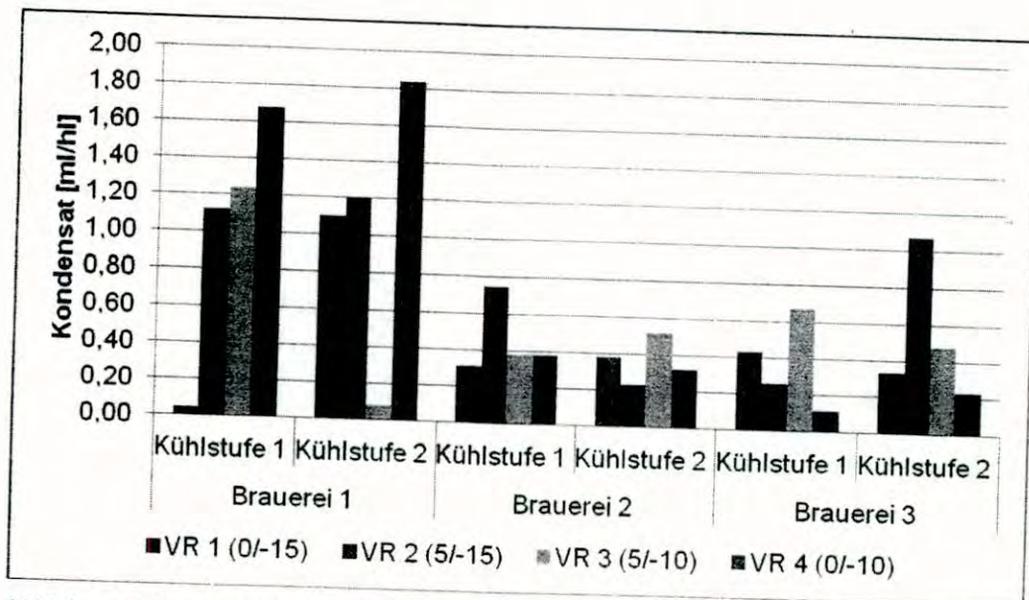


Abbildung 7 Gewonnenes Kondensat aus Bypass pro hl Gärvolumen (alle Versuchsreihen)

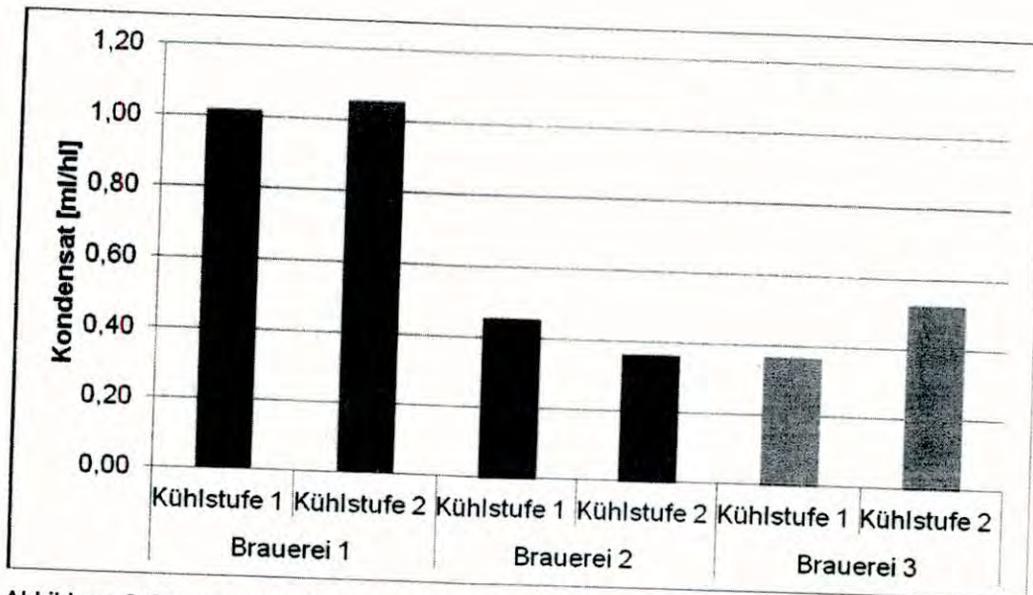


Abbildung 8 Gewonnenes Kondensat aus Bypass pro hl Gärvolumen (Mittelwerte)

Die Abbildung 7 zeigt sehr deutlich, dass die manuelle Regulierung des Gasvolumenstromes sehr Fehler behaftet und dadurch auch während der Untersuchungen in einer Brauerei sehr schwankend war. Die Erfahrung zeigte jedoch, dass während der länger dauernden und stetigeren Gärzeit bei Brauerei 2 (Pils / Export) konstantere Volumenströme eingehalten werden konnten. Dennoch hatte dieses keinen bedeutend positiven Einfluss auf die Ausbeuten an Kondensaten. Für Pils- bzw. Kölsch-Gärung wurden annähernd gleiche Kondensatmengen gewonnen. Jedoch mehr als die doppelte Menge konnte bei der Weizenbier-Gärung gesammelt werden.

Geht man nun von den in Tabelle 10 angegebenen mittleren Teilvolumenströmen während der Untersuchungen aus, sollten theoretisch folgende Kondensatmengen (Tabelle 11) gewonnen werden, die sich wiederum aus den Werten in Tabelle 9 errechnen.

Die „Verluste“ waren insbesondere während der warmen (22°C) obergärigen Fermentationen in der ersten Kondensationsstufe am höchsten. Das heißt, die Menge an nicht kondensierter Feuchtigkeit. Der Verlust musste hier mit dem 8-9fachen hingenommen werden. Hingegen waren die gewonnenen Volumina der zweiten Kühlstufe annähernd in der gleichen Größenordnung wie die theoretische Maximalmenge. Eine Erklärung hierfür kann nur hypothetisch vorgenommen werden, dass in der ersten Stufe nur ein Bruchteil an Feuchtigkeit kondensiert wurde und dadurch ein „Überschuss“ für die zweite Kondensationsstufe zur Verfügung stand. Im Falle Brauerei 2 (Pilsener) konnte in der ersten Kühlstufe nur ein Viertel und in der zweiten Kühlstufe immerhin etwas mehr als ein Drittel des theoretischen Maximalwertes an Kondensat gewonnen werden. Hier konnten zwar

prozentual größere Volumina in der ersten Stufe gewonnen werden verglichen mit der Weizen- resp. Kölsch-Fermentation, wodurch sich dann aber der „Überschuss“ für die zweite Kühlstufe verringerte.

Wie schon oftmals erwähnt, können die Ursachen für diese geringen Ausbeuten in der manuellen „Steuerung“ liegen, auch wenn diese mehrmals täglich vorgenommen wurde. Aber auch die Größe der Kühlflächen trug entscheidend zu den Ausbeuteverlusten bei. Eine inhomogene Temperaturgradientenverteilung zwischen den Kühlplatten als Fehlerquelle kann zumindest für die erste Kühlstufe ausgeschlossen werden (Abb. 3-6). Man sollte daher annehmen, dass eher in der zweiten Kühlstufe weniger Kondensat gesammelt werden sollte.

Tabelle 11 Gegenüberstellung theoretische Ausbeute zur ermittelten Ausbeute über Bypass

	Brauerei 1 Weizen (24 % Teilvolumenstrom)		Brauerei 2 Pilsener (18 % Teilvolumenstrom)		Brauerei 3 Kölsch (10 % Teilvolumenstrom)	
	Kühlstufe I [ml/hl]	Kühlstufe II [ml/hl]	Kühlstufe I [ml/hl]	Kühlstufe II [ml/hl]	Kühlstufe I [ml/hl]	Kühlstufe II [ml/hl]
Theor. Ausbeute						
A_{th}	8,4	1,4	2,2	1,1	3,6	0,6
Ermittelte Ausbeute						
A_{er}	1,0	1,1	0,5	0,4	0,4	0,5
Faktor						
$A_{th} : A_{er}$	8,4	1,3	4,4	2,8	9,0	1,2

3.1.4. Fazit

Aus

Tabelle 9 können wir entnehmen, dass besonders in der ersten Kondensationsstufe viel Kondensat gewonnen werden kann unabhängig davon ob der Gesamtstrom oder nur ein Teilstrom durch die Anlage fließt. Insbesondere hängt dieses theoretische Volumen davon ab, welche (Gär-)Temperatur der Gasstrom hat, bevor dieser die Anlage durchläuft. Die Ergebnisse aus den Versuchen gaben keine eindeutigen Aussagen darüber, bei welchen einstellbaren Volumenströmen durch die Kondensationsstufen die maximal möglichen Kondensatvolumina gewonnen werden konnten. Limitierender Faktor waren die schlecht zu regulierenden Durchflüsse, im Besonderen wenn das Überdruckventil des Fermenters schlagartig öffnete und dadurch große Gasströme frei wurden (Brauerei 3). Die Kühlleistung der Kühlaggregate als auch die Kühlflächen in den Stufen stellten sich als zu gering heraus, um besonders hohe Ströme erfassen zu können (niedrige Gasstromtemperaturen wurden nicht erreicht). Auf der anderen Seite wurde bei sehr niedrigen Strömen Vereisung beobachtet. Bei der hier angewandten Dimensionierung zeigte sich, dass ein durchschnittlicher Gärgasstrom von $20 \text{ m}^3/\text{h}$ als praktikabel bewertet werden konnte. Dies entsprach einen spezifischen Durchfluss von $12 - 20 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \text{Kühlfläche})$.

Über den Einfluss der Temperaturvariation bzgl. der Ausbeuten können ebenfalls keine eindeutigen Aussagen getroffen werden insbesondere für Stufe 1. Schlussendlich bei genauerer Betrachtung der

Tabelle 9 erkennt man, dass die Größenordnung für gewonnene Kondensate in Stufe 2 bei allen Gärungen beinahe gleich war. Vergleicht man die theoretischen Werte der Versuchsreihen innerhalb einer Brauerei so sind die Summen von Stufe 1 und Stufe 2 ebenfalls annähernd gleich groß. Berücksichtigt man die Fehlerquelle „manuelle Steuerung“ lässt sich diese Erkenntnis auch auf die Praxisversuche übertragen. Auch wenn die tatsächliche Größenordnung der Ausbeuten weitaus geringer ausfiel.

Daraus resultieren folgende Überlegungen zur Erhöhung der gewinnbaren Kondensatvolumina:

Um schwankende Volumenströme zu vermeiden, kann eine elektronische Steuerung der Ventile, die an den Bypass angeschlossen sind, installiert werden. Auch spielt natürlich die Kühlfläche und die Kühlleistungen der Aggregate eine entscheidende Rolle. Des Weiteren müssen die zu erwartenden CO₂-Volumenströme ermittelt werden, woraus sich der spezifische Volumenstrom berechnet. Zu überlegen wäre auch die Abstände der Kühlplatten zu einander zu verringern, um eine homogene Temperaturverteilung zwischen den Platten zu bewirken, ergo den Temperaturgradienten zu verkleinern.

In der industriellen Praxis wäre es zusätzlich denkbar eine modulare Bauweise der Kondensatorplatten zu testen. So könnten bei Bedarf Module zu- oder abgeschaltet werden und der Volumenstrom je m² Kondensatorplatte könnte unabhängig vom Gärstadium annähernd gleichbleibend gefahren werden.

3.2. Arbeitspaket 2: Beurteilung der Gärgaskondensate in verschiedenen Brauprozessen.

3.2.1. Ziel

Im Allgemeinen ist bekannt, dass die unterschiedlichen Produktionsweisen in den einzelnen Brauereien sich auf den Gehalt aromatisch aktiver Substanzen im Gärgaskondensat auswirken. Daher wurden die Untersuchungen / Versuchsreihen (VR) in Brauereien durchgeführt, die verschiedene Biertypen herstellen. Kondensate wurden aus den Gärgasen der Fermentation gewonnen:

Brauerei 1: Weizen

Brauerei 2: Pilsener/Export

Brauerei 3: Kölsch

Es wurden in dieser Betrachtung auch die Ergebnisse der Vorversuche in einer Alt-Bier-Brauerei herangezogen und verglichen.

Es war anzunehmen, dass sich durch Variation der Kondensationstemperaturen in den beiden Stufen die Kondensatzusammensetzungen der verglichenen Versuchsreihen unterscheiden und demnach nach der Dosage in alkoholfreiem Bier sich ebenfalls unterschiedlich auf die Sensorik auswirken.

Analog wie durch Bach [3] beschrieben, wurden zwei Kondensationsstufen gewählt. Die erste „wärmere“ Kondensationstemperatur sollte zur Abscheidung von einem Großteil Wasser und unerwünschten Aromastoffen wie kurzkettige Fettsäuren und Aldehyden / Carbonylen führen. Wobei in der zweiten Kühlstufe gewünschte Aromastoffe wie Ester und Höher Aliphatische Alkohole (HAA) konzentriert gewonnen werden sollten.

Tabelle 12 (nach [19] S. 111) gibt einen Einblick darüber, warum gerade ein Fokus auf diese Stoffgruppen gelegt wurde. Insbesondere die Ester und HAA haben positiv auf das Aroma durch die fruchtigen aber auch alkoholischen Eindrücken und nehmen dadurch entscheidenden Einfluss auf die Vollmundigkeit. Wiederum zu hohe Konzentrationen könnten das Gegenteil bewirken, so dass die fruchtige Note überzogen wirkt bzw. der Alkohol als fuselig wahrgenommen wird. HAA sind Nebenprodukte aus dem Hefestoffwechsel der Aminosäuren und daher in höheren Konzentrationen wiederzufinden.

Die Ester hingegen stammen aus der Veresterung von Acety-CoA und kurzkettigen Fettsäuren zum Ende der Gärung hin.

Die kurzkettigen gesättigten Fettsäuren, die hauptsächlich aus dem Hefestoffwechsel für den Zellwandaufbau stammen, haben alle negative Geschmackseindrücke wie ölig, ranzig, käsig oder gar Ziegenbock-artig. Ein Überschreiten der Geschmacksschwellenwerte, welches auf mangelndes Hefemanagement zurückzuführen ist, sollte vermieden werden.

Tabelle 12 Ausgewählte Gärungsnebenprodukte der Biergärung und ihre Richtwerte für untergärige Biere

	Richtwert [ppm]	Geschmacks- schwellenwert [ppm]	Geschmackseindruck
2-Methylbutanol-1	10 – 15	15	Alkohol, Lösungsmittel
3-Methylbutanol-1	30 – 50	60 – 65	Alkohol, Banane
Iso-Butanol	5 – 10	10 – 100	Alkohol
n-Propanol	2 – 10	2 - 50	
Σ HAA	70 - 90		
β-Phenylethanol	6 - 44	100	Rosen
Ethylacetat	15 - 25	25 - 30	Fruchtig, Eisbonbon
Isoamylacetat	0,5 – 1,5	1 – 1,6	Fruchtig, Banane
β-Phenylethylacetat	1 - 5	3	phenolisch
Σ Ester	15 - 30		
Milchsäure	30 - 530	400	
Niedere Fettsäuren mit C ₄ – C ₁₀	10 - 18		
Buttersäure	0,2 – 0,6	1,2 – 2,2	Käsig, ranzig
Isovaleriansäure	0,5 – 1,2	1,5 – 1,6	Käsig, alter Hopfen
Caprylsäure	3 - 10	10 - 13	Ölig, (Ziege)
Caprinsäure	0,8	10	Ranzig, (Ziegenbock)
Höhere Fettsäuren mit C ₁₂ – C ₁₈	0 – 0,5		
Laurinsäure	0,1 – 0,5	6	seifig
Acetaldehyd	<8	25	Grün, Apfel
Diacetyl	<0,05	0,1 – 0,2	Süßlich, Butter
Σ Gesamtdiacetyl	<0,1		

3.2.2. Durchführung und Material und Methoden

Die Analysen der in Tabelle 12 aufgelisteten Substanzen wurden im Zentrallaboratorium der VLB Berlin nach MEBAK [18] durchgeführt.

Die Temperaturvariation erfolgte gemäß Tabelle 7 wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben. Die Versuchsreihen wurden im Minimum als Doppelversuch durchgeführt.

3.2.3. Ergebnisse und Auswertung

Vergleicht man die Kondensatzusammensetzungen bzgl. der Variation der Kondensationstemperaturen innerhalb einer Brauerei bzw. Fermentationen eines Biertyps, wurden keine signifikanten und v.a. aussagekräftige Unterschiede festgestellt. Der Einfluss der Temperaturvariationen auf die Zusammensetzung mit dem beschriebenen Versuchsaufbau resp. -apparatur kann nicht eindeutig belegt werden. Zu unterschiedlich waren die Konzentrationen in den Kondensaten der Versuchsreihen, so dass keine einheitlichen Tendenzen absehbar waren, bei welchen Variationen immer gleiche Größenordnungen im Vergleich zu anderen Brauereien herrschten.

Im Folgenden soll auf die Vielzahl an Darstellungen der Kondensatzusammensetzungen verzichtet werden. Es lassen sich jedoch Tendenzen erkennen, wenn alle Ergebnisse der betrachteten Gärgaskondensationen zusammengefasst und mit den jeweils anderen verglichen werden.

Lediglich Versuchsreihe 1 mit den Kondensationstemperaturen 0/-15°C soll exemplarisch dargestellt und diskutiert werden.

Wie bei Bach [3] beschrieben bzw. im vorherigen Abschnitt bzgl. der Ausbeuten gezeigt, wurde bei allen Versuchen in der ersten Kondensationsstufe ein Großteil der wässrigen Phase niedergeschlagen. Die Folge war, dass im Allgemeinen die Konzentrationen der untersuchten Substanzen in der zweiten Kondensationsstufe höher lagen. Dieses soll nun etwas genauer betrachtet und erläutert werden.

¹⁸ MEBAK III, 2. Aufl. 1996, Kap. 1.1.2 (Analyse HAA; Ester); MEBAK III, 2. Aufl. 1996, Kap. 1.1.4 (Fettsäuren)

3.2.3.1. Vergleich der Versuchsreihen bei den Kondensationstemperaturen 0/-15°C

Die höchsten Ethanolkonzentrationen (Abbildung 9) wurden in den obergärigen Gärgaskondensaten gefunden in absteigender Reihenfolge „Alt“, „Kölsch“ und „Weizen“. Die niedrigsten Konzentrationen lagen in den Pils-Kondensaten vor, wobei hier die Konzentrationen der ersten und zweiten Stufe auf einem ähnlich niedrigen Niveau von ca. 4 vol% befanden. Die größten Unterschiede von erster zu zweiter Kühlstufe waren in den Weizen-Kondensaten zu finden mit der circa 2,4-fachen Menge gefolgt vom Alt-Kondensat (2,1-fachen Menge) und Kölsch mit einer 1,3-fachen höheren Konzentration in Stufe 2.

Die Acetaldehydkonzentrationen waren in den Kondensaten aus der obergärigen Fermentation ebenfalls höher als aus der Pils /Export-Gärung. Die Unterschiede von Kühlstufe I zu Kühlstufe II waren v.a. für Weizen bzw. Alt sehr deutlich. So betrug die Konzentration in Stufe II für das Weizenbier-Kondensat das ca. 4-fache und im Altbier-Kondensat sogar das fast 5-fache. Mit 100 mg/l war die Konzentration an Acetaldehyd in den Altbier-Kondensaten um mehr als das doppelte höher als im Kondensat aus der Weizenbieregärung.

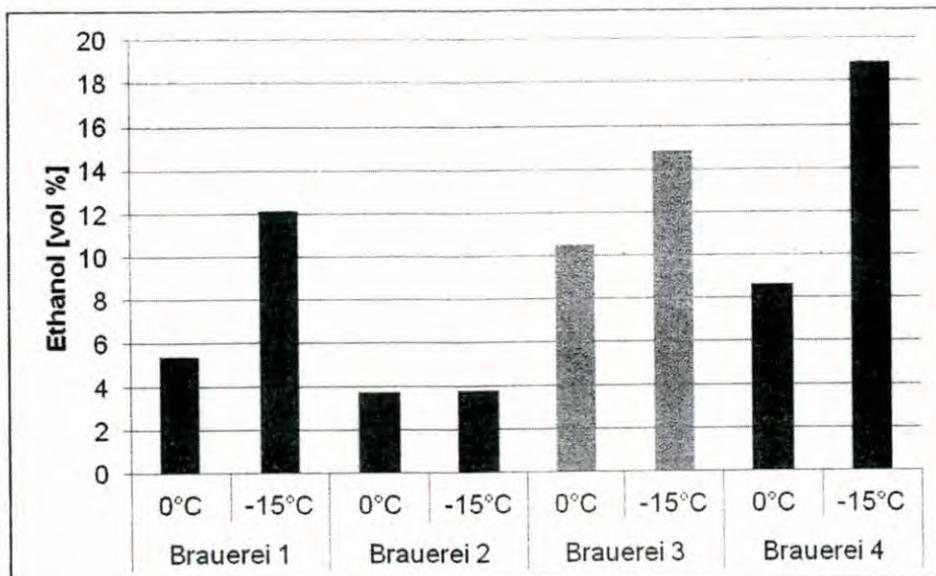


Abbildung 9 Vergleich der Ethanolkonzentrationen bei 0/-15°C-Kondensation

Wie erwähnt, konnten keine großen Unterschiede in den Kölsch-Kondensaten festgestellt werden mit 17 mg/l vs. 19 mg/l. Lediglich im Kondensat der Kühlstufe II aus der Pils-Fermentation wurde eine um die Hälfte geringere Konzentration als im Kondensat der ersten Kühlstufe festgestellt. Jedoch waren die Konzentrationen mit 10 ppm vs. 5 ppm weitaus geringer als bei den obergärigen Kondensaten.

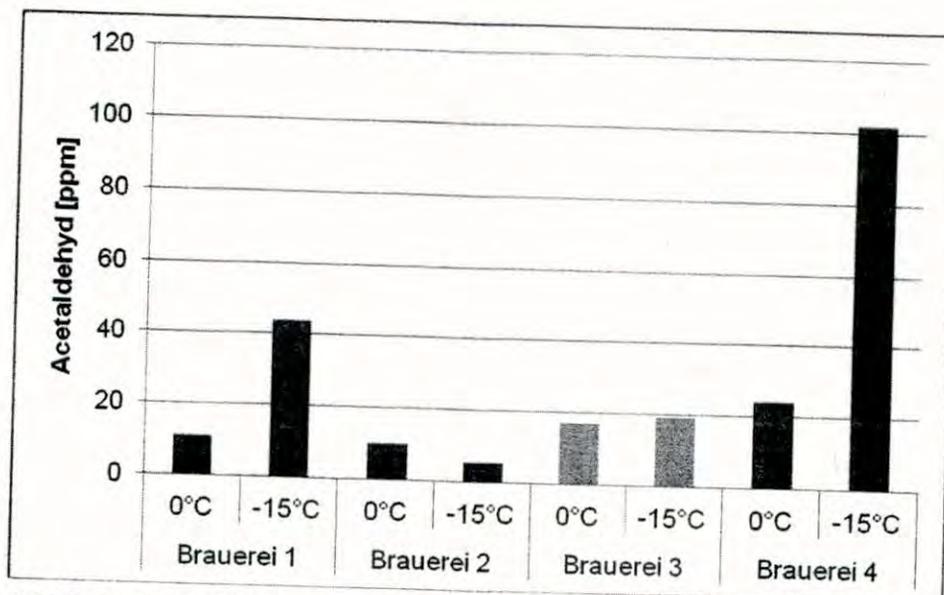


Abbildung 10 Vergleich der Acetaldehydkonzentrationen bei 0/-15°C-Kondensation

Analog der vorherigen Darstellungen kann festgestellt werden, dass die Ester- und HAA-Konzentrationen in den Kondensaten aus den obergärigen Fermentationen viel höher waren (ca. 5-7-fache) als in den Kondensaten aus der untergärigen Fermentation (Abbildung 11 u. Abbildung 12). Die höchsten Konzentrationen lagen an 3-Methylbutanol (aus Isoleucin) vor v.a. in der Kühlstufe II. Mit 270 mg/l bei Weizen, 360 mg/l bei Kölsch und ca. 380 mg/l bei Altbier waren die Konzentrationen beachtlich, bedenkt man, dass im fertigen Bier Konzentrationen um ca. 65 mg/l vorliegen. Konträr den Kondensaten der obergärigen Fermentation war in die HAA- sowie Ester-Konzentration (in Summe) in den Pils-Kondensaten der zweiten Kühlstufe um etwa die Hälfte geringer als in der ersten Kühlstufe analog der Acetaldehydkonzentration. Die höchsten Ester-Konzentrationen lagen hingegen in den Weizenbier-Kondensaten vor größer 1,5 - 2-fache Konz.), gefolgt von Kölsch- und Alt-Kondensaten, welche wiederum in ähnlichen Größenordnungen vorlagen.

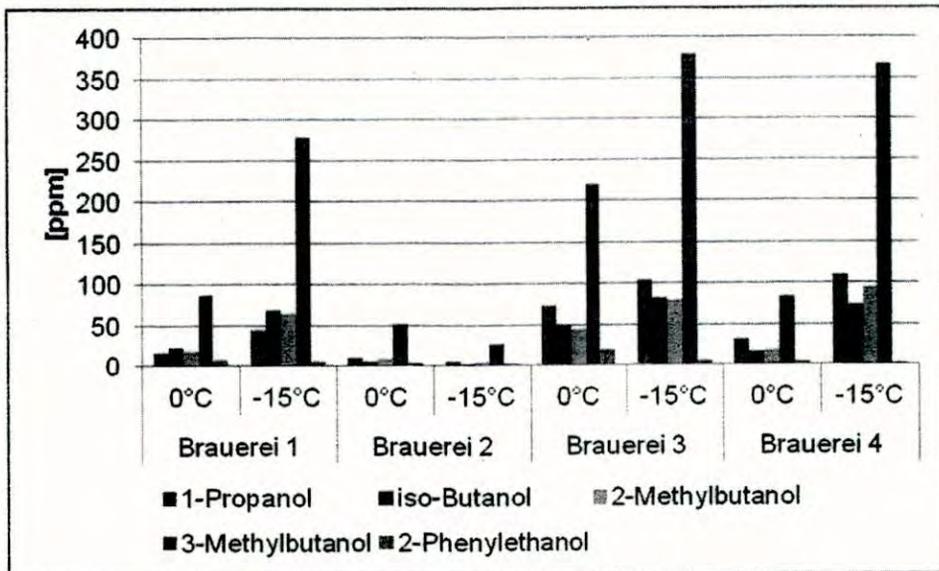


Abbildung 11 Vergleich der HAA-Konzentrationen bei 0/-15°C-Kondensation

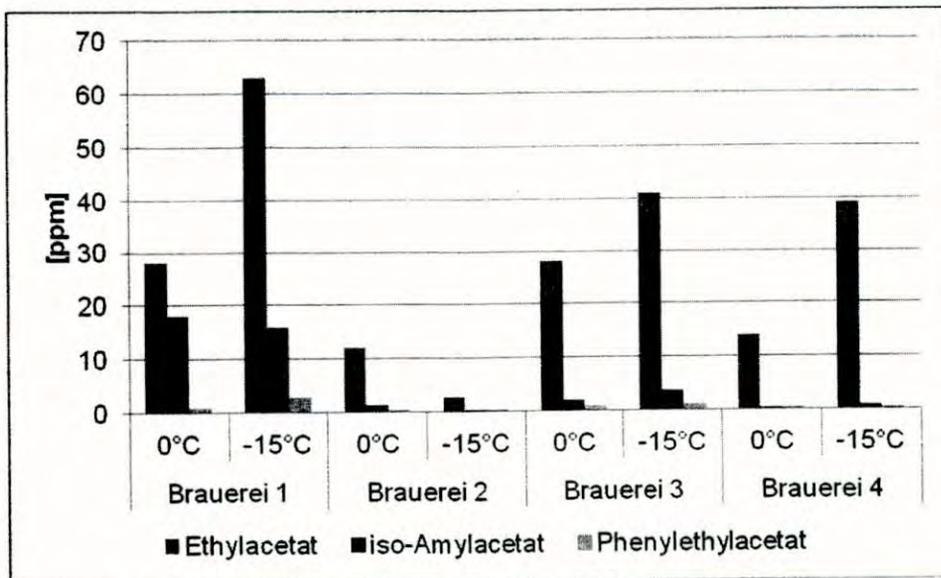


Abbildung 12 Vergleich der Ester-Konzentrationen bei 0/-15°C-Kondensation

Bezüglich der Konzentrationen der kurzkettigen Fettsäuren (Abbildung 13) lassen sich keine einheitlichen Aussagen über Kondensate aus der ober- bzw. untergärigen Fermentation treffen. Außer bei der Weizenbier-Fermentation waren die Summen der kurzkettigen Fettsäuren in der ersten Kühlstufe höher als in der zweiten insbesondere an Capryl- (C_8) und Caprinsäure (C_{10}). Anders als bei den vorher besprochenen Substanzen wurden in den Pils-Kondensaten eine 2 - 2,5-fache Konzentration festgestellt verglichen mit den obergärigen Kondensaten. Dass Fettsäuren sich eher in der ersten Kühlstufe wiederfinden, scheint logisch, da diese schwerer flüchtig sind und dadurch wieder schneller kondensieren. Warum es nun im Falle der Weizenbier-Kondensate anders war, lässt sich hier schwer nachvollziehen.

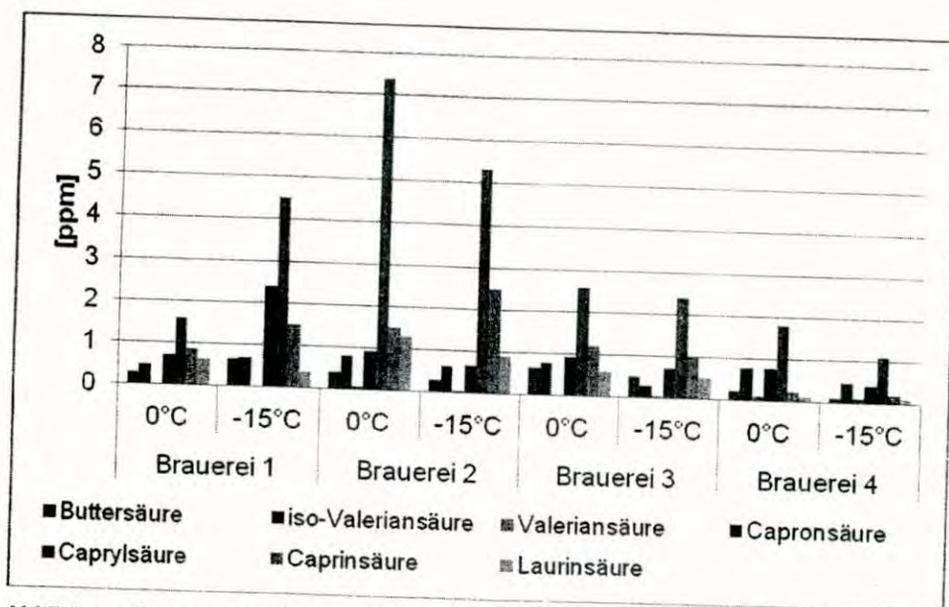


Abbildung 13 Vergleich der kurzkettigen Fettsäurekonzentrationen bei 0/-15°C-Kondensation

3.2.3.2. Vergleich der Kondensatzusammensetzung als Gesamtdarstellung aller Versuchsreihen (in Abhängigkeit der Temperaturvariation)

Die Versuchsreihen wurden in der Altbier-Brauerei nicht im vollen Umfang durchgeführt. Hier fanden lediglich die Vorversuche bei VR 1 (0/-15°C) statt, die im Abschnitt zuvor besprochen wurden.

Die folgenden Betrachtungen der Kondensatzusammensetzungen beziehen sich auf die Ergebnisse aller Versuchsreihen als Mittelwerte plus Streuung (Standardabweichung) für die Untersuchungen an der Weizen-, Kölsch- und Pils-Fermentation. Wie bereits eingangs erwähnt, konnten keine deutlichen und aussagekräftigen Unterschiede innerhalb der Versuchsreihen erkannt werden. Es lassen sich jedoch durch die gewählte Darstellung im Allgemeinen die Tendenzen besser erkennen und erläutern. Die einzelnen Substanzen bzw. Stoffgruppen werden nun als Vergleich der Kondensate der ersten und zweiten Kühlstufe betrachtet.

Der Ethanolgehalt in den Kondensaten der ersten Kühlstufe (Abbildung 14) aus der Weizen- und Kölsch-Fermentation lag mit ca. 8 vol% in der gleichen Größenordnung. Die Streubreite war ebenfalls vergleichbar. Mit ca. 4 vol% war der Alkoholgehalt im Kondensat der Brauerei 2 (Pilsener) um die Hälfte geringer. In der zweiten Kondensationsstufe (Abbildung 15) waren die Konzentrationen für Weizen und Kölsch jeweils um das 1,5-fache höher und für Pils um das ca. 1,25-fache. Die größere Streubreite bei den Konzentrationen in den Kölsch-Kondensaten im Vergleich zu den Weizen-Kondensaten lag an Problematik der manuellen und „pulsierenden“ Volumenstromregulierung während der sehr intensiven 24- bis 36-stündigen Fermentation. Dieses zeigt sich auch immer wieder in den folgenden Darstellungen und Diagrammen und soll daher in den folgenden Besprechungen auch nicht weiter genannt werden.

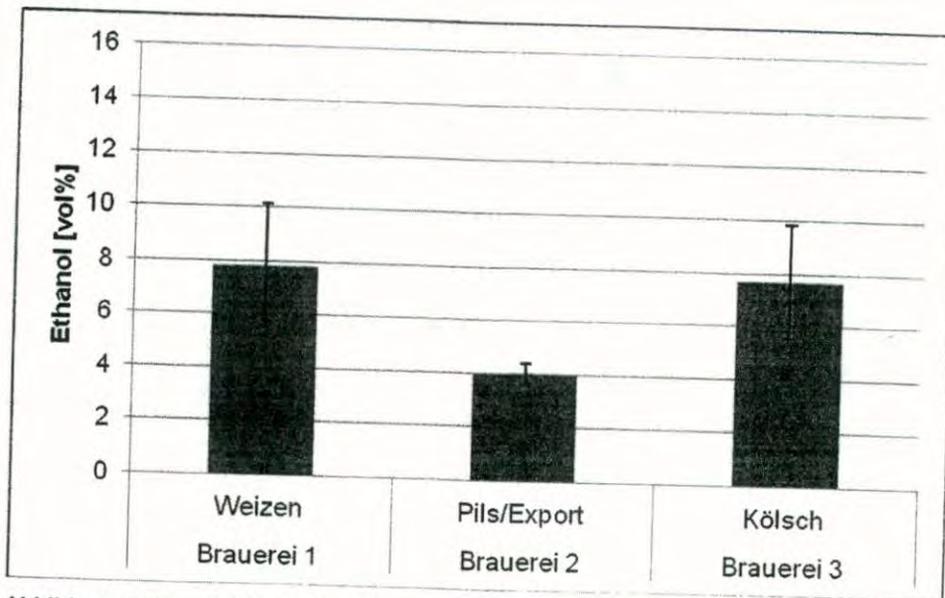


Abbildung 14 Vergleich der Ethanolkonzentrationen aus Kondensationsstufe 1

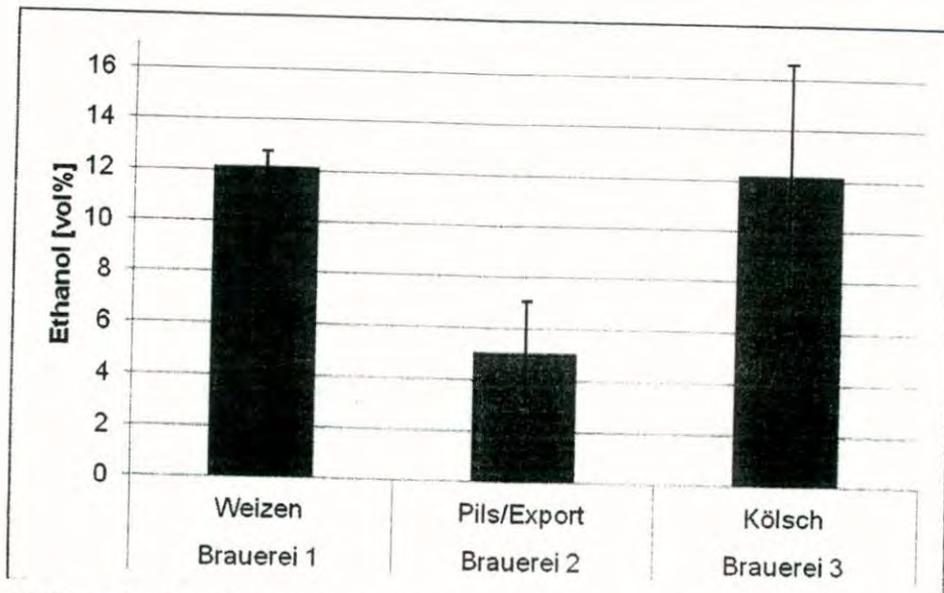


Abbildung 15 Vergleich der Ethanolkonzentrationen aus Kondensationsstufe 2

Acetaldehyd ist bekannt als Jungbieraroma („grüner Apfel“). Seine Flüchtigkeit zeigte sich besonders in den (warmen) obergärigen Fermentationen. Die Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Konzentrationsunterschiede der ersten und zweiten Kühlstufe. In den Weizenbier-Kondensaten lagen die Konzentrationen in der zweiten Stufe im Mittel bei 44 mg/l und damit um Faktor 2 höher als in der ersten Stufe. Die Unterschiede in den Kondensaten aus der Kölsch-Fermentation waren nicht so deutlich. Die Konzentration in Stufe II war im Mittel nur 6 mg/l und damit nur um Faktor 1,2 höher als in Stufe I. Die Streuung in Kühlstufe II war jedoch mit 23 mg/l um das Doppelte höher als die in Kühlstufe I.

Die Unterschiede in den Pils-Kondensaten als auch in der Streuung der Werte waren nicht signifikant und mit ca. 9 mg/l in annähernd gleicher Größenordnung. Bedenkt man, dass die Acetaldehydkonzentrationen im fertigen Bier kleiner 8 mg/l betragen, fand in den Kühlstufen II bei der Weizenbier- und Kölsch-Fermentation eine bis zu 5-fache Aufkonzentrierung statt. Geschmacksschwellenwerte für Acetaldehyd im Bier liegen laut Literatur bei 25 mg/l [19].

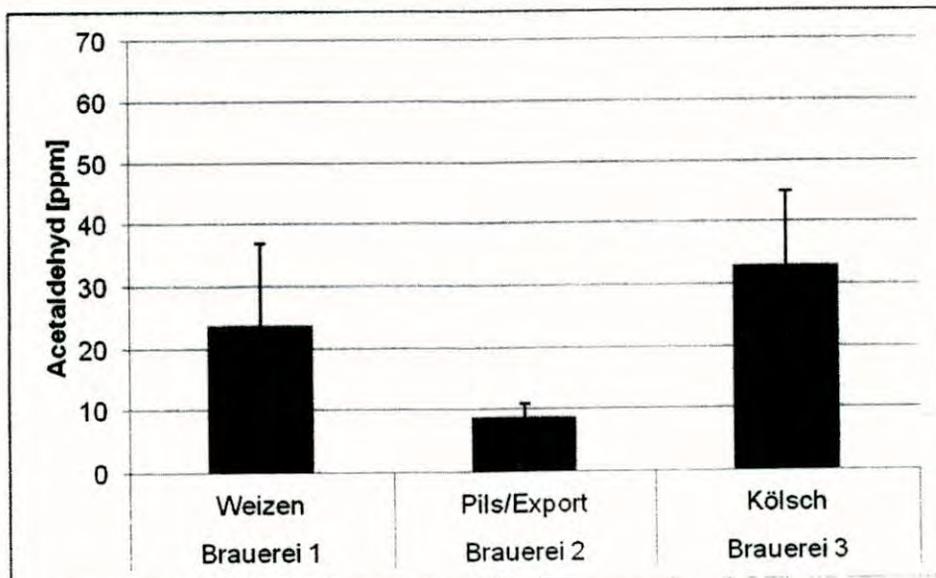


Abbildung 16 Vergleich der Acetaldehydkonzentrationen aus Kondensationsstufe 1

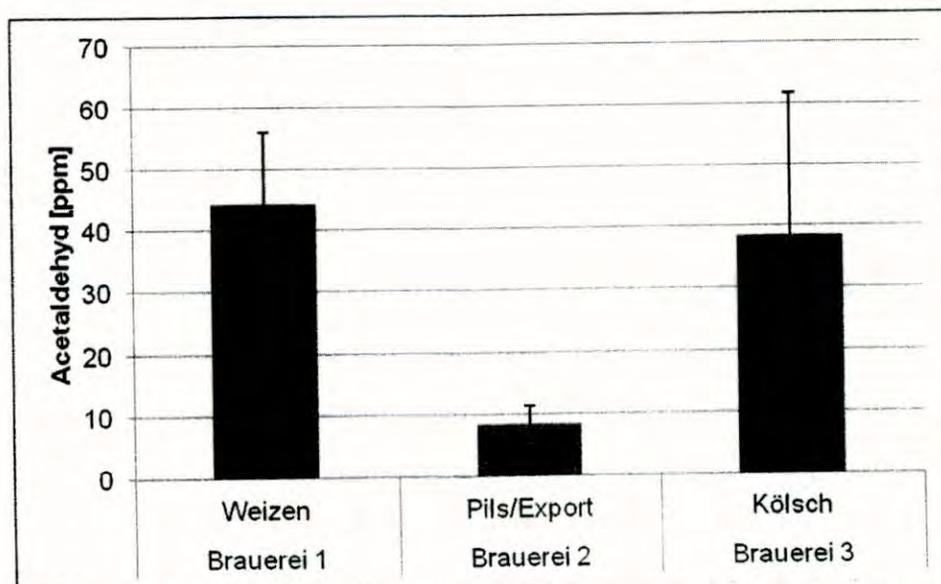


Abbildung 17 Vergleich der Acetaldehydkonzentrationen aus Kondensationsstufe 2

¹⁹ Annemüller, G., Manger, H.J., Gärung und Reifung des Bieres, VLB Verlag 2009

Die Konzentrationsverhältnisse von erster zur zweiten Kühlstufe bzgl. der HAA-Konzentrationen (Abbildung 18 und Abbildung 19) verhielten sich für die drei untersuchten Fermentationen ähnlich wie bei den Acetaldehydkonzentrationen. Das heißt, dass bei den Weizen- und Kölsch-Kondensaten die fast doppelte Menge der einzelnen Substanzen in der Stufe II gefunden wurden. Wobei in den Weizenbier-Kondensaten nur geringfügig höhere Konzentrationen im Mittel detektiert wurden. Fast keine Unterschiede wurden bei den Pils-Kondensaten ermittelt. Wie im vorherigen Abschnitt schon beschrieben, lagen die höchsten Konzentrationen an 3-Methylbutanol in allen Kondensaten vor. Normalwerte im Bier liegen zwischen 30 und 50 mg/l [19]. Somit enthielten auch hier die Kondensate der Obergärung die 3-5-fache Mengen im Vergleich zu der im Bier zurück bleibenden Menge.

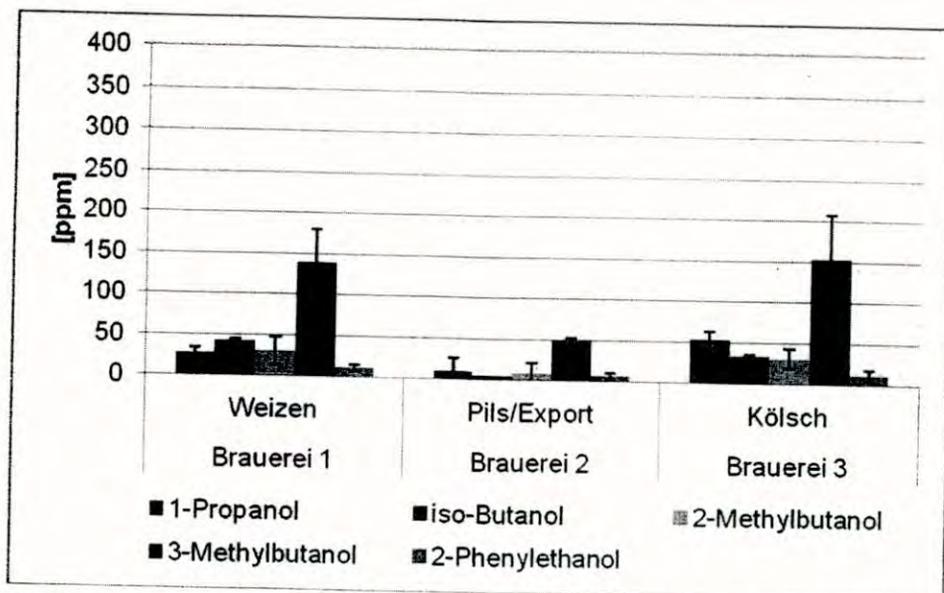


Abbildung 18 Vergleich der HAA-Konzentrationen aus Kondensationsstufe 1

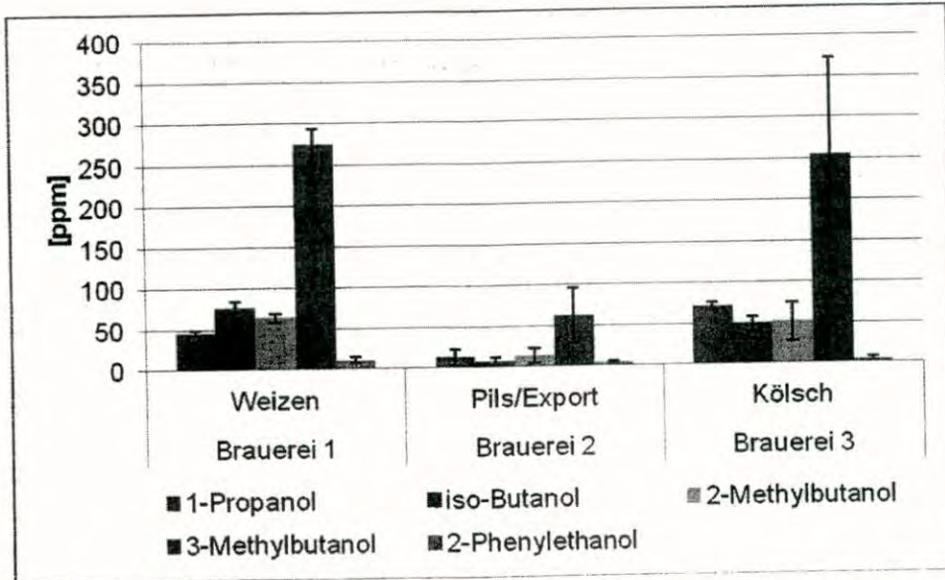


Abbildung 19 Vergleich der HAA-Konzentrationen aus Kondensationsstufe 2

Dass die Esterbildung bei der obergärigen Fermentation eine größere Rolle spielt, ist im Allgemeinen bekannt. Somit war auch zu erwarten, dass höhere Konzentrationen in den Kondensaten vorkommen sollten. Dies bestätigt sich in Abbildung 20 und Abbildung 21.

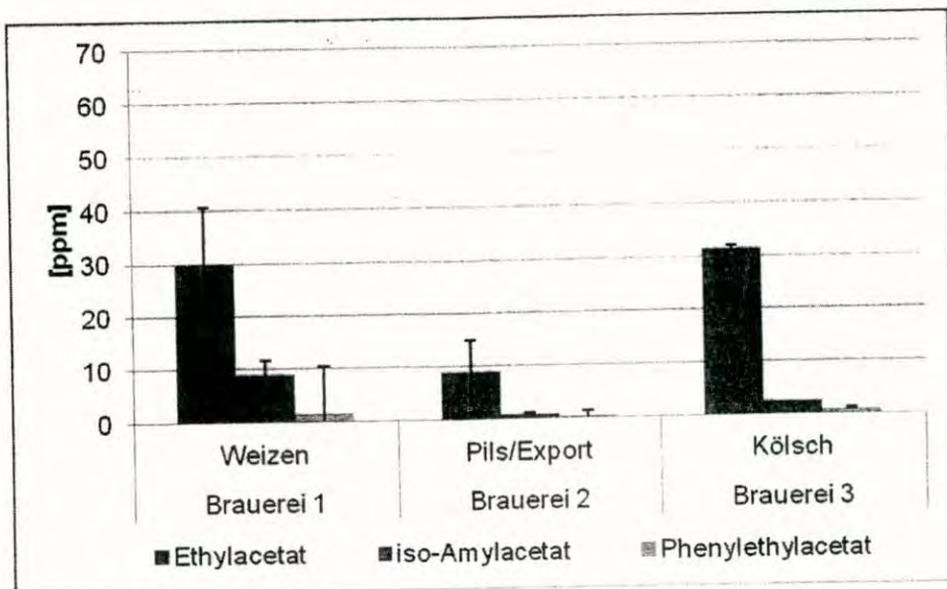


Abbildung 20 Vergleich der Esterkonzentrationen aus Kondensationsstufe 1

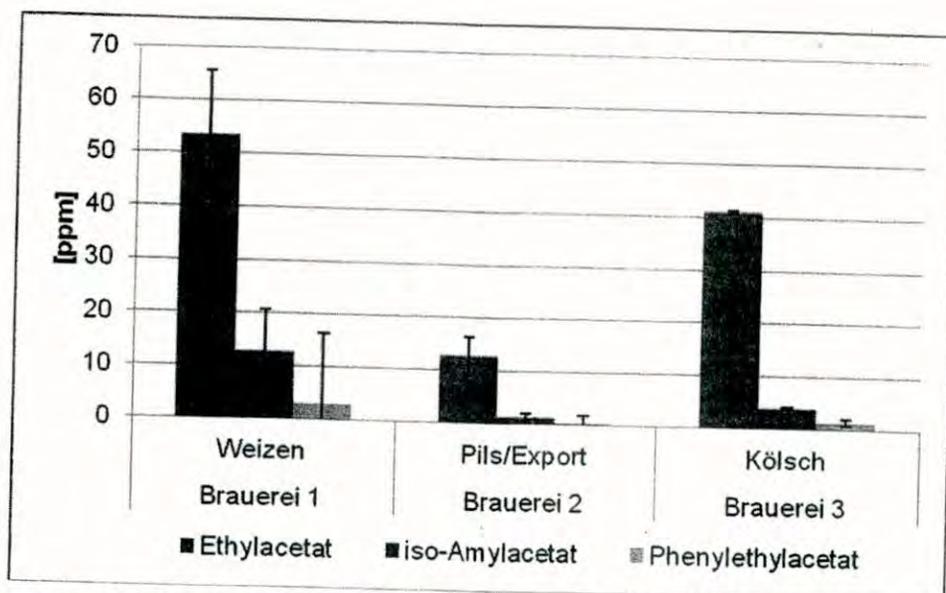


Abbildung 21 Vergleich der Esterkonzentrationen aus Kondensationsstufe 2

Besonders hervorzuheben sind die Gehalte an Ethylacetat und Iso-Amylacetat. Phenylethylacetat spielte bei allen Untersuchungen kaum eine Rolle. Die Konzentrationen an Ethylacetat in den Kondensaten der ersten Kühlstufe waren mit ca. 30 mg/l für Kölsch und Weizen annähernd gleich. In den Weizenbier-Kondensaten der zweiten Kühlstufe hingegen konnten im Mittel ca. 15 mg/l mehr festgestellt werden als in den Kölsch-Kondensaten. Der für Weizenbier typische Iso-Amylacetat (Banane) war jeweils in beiden Kühlstufen um das 3-fache höher als in den Kölsch-Kondensaten (9-12 mg/l vs. 3-4 mg/l). Die Ester-Konzentrationen in den Kondensaten aus der Pils-Fermentation waren dagegen nochmals um das 3- bis 4-fache geringer verglichen mit den Weizenbier-Kondensaten.

Nimmt man auch hier wieder Normalwerte der Ester im Bier als Vergleich heran, muss man feststellen, dass die Konzentrationen an Ethylacetat in der zweiten Kühlstufe bei Weizenbier-Kondensat um die 2-fache Menge (25 ppm vs. 50 ppm) und an Iso-Amylacetat sogar um die mehr als 10-fache Menge höher waren (1 ppm vs. 12 ppm).

Bezüglich des Vergleichs der kurzkettigen Fettsäuren (bis C_{12}) haben insbesondere Caprylsäure (C_8), Caprinsäure (C_{10}) und Capronsäure (C_6) in absteigender Reihenfolge eine

Bedeutung, da diese hauptsächlich ihren Ursprung aus dem Zellwandstoffwechsel der Hefe haben [20].

Die Fettsäuren gehören eher zu den schwer flüchtigen Substanzen und fanden sich daher in niedrigeren Konzentrationen wieder.

In den Kondensaten der ersten und zweiten Kühlstufe der Pilsener-Fermentation waren jeweils die Konzentrationen im Gesamtmittel um ca. das Doppelte höher verglichen mit den obergärigen Kondensaten. Im Allgemeinen betrachtet, wurden in Kondensaten der ersten Kondensationsstufe aus der Pilsener-Fermentation geringfügig mehr (ca. 1,3-1,5-fache Menge) Fettsäuren ermittelt als in der zweiten Kondensationsstufe. Jedoch traf das nicht auf die Untersuchungen der Weizenbier-Fermentation zu, wie bereits oben erwähnt. Eine plausible Erklärung hierfür lässt sich leider nicht finden. Es wäre eigentlich anzunehmen gewesen, dass die Größenordnung und v.a. das Größenverhältnis der Konzentration in Stufe I zu Stufe II vergleichbar mit den anderen Untersuchungen wären.

Bezüglich der Untersuchungen an der Kölsch-Fermentation gab es die größten Unterschiede lediglich im Gehalt der Iso-Valeriansäure, welcher in der ersten Stufe bei 1,4 mg/l und damit um mehr als das Doppelte höher vorlag als in der zweiten Stufe. Jedoch lässt Iso-Valeriansäure keine Rückschlüsse auf die Heferasse zu, d.h. ob genau unterschieden werden kann, dass der Gehalt an Iso-Valeriansäure spezifisch für ober- oder untergärige Hefen ist. Dieser ist eher ein Oxidationsprodukt von Hopfenbestandteilen.

Während im Vergleich der untersuchten Fermentationen sonst in der ersten Kondensationsstufe alle Fettsäuren (außer Caprylsäure) in annähernd der gleichen Größenordnung und Streubreite vorlagen, traten sich in den Kondensaten der zweiten Kühlstufe (Abbildung 23) Unterschiede auf. Capryl- und Caprinsäurekonzentrationen waren bei Pils-Kondensaten am höchsten, gefolgt von Weizenbier-Kondensaten und dann Kölsch-Kondensat, wobei die Differenzen nicht signifikant waren, betrachtet man die Streuung der Ergebnisse.

Der Vergleich der Konzentrationen der einzelnen Fettsäuren in den Kondensaten mit denen im Bier zeigt, dass die Aufkonzentrierungen nicht so stark sind verglichen mit den anderen Aromasubstanzen., sondern eher in gleicher Größenordnung vorlagen.

²⁰ Narziß, L. et al., Heferasse und Bierqualität. Der Einfluss der Heferasse auf die Bildung der niederen freien Fettsäuren während der Gärung sowie auf das Niveau der Schaumwerte im Bier, Brauwelt 1983, S. 1354-1357

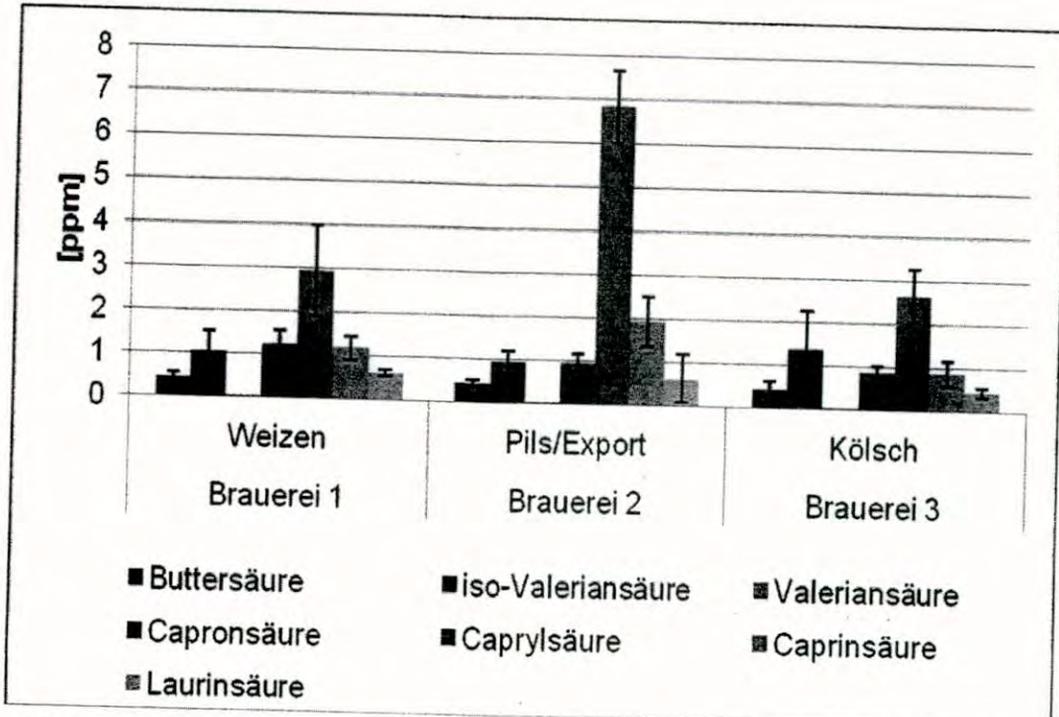


Abbildung 22 Vergleich der kurzkettigen Fettsäurekonzentrationen aus Kondensationsstufe 1

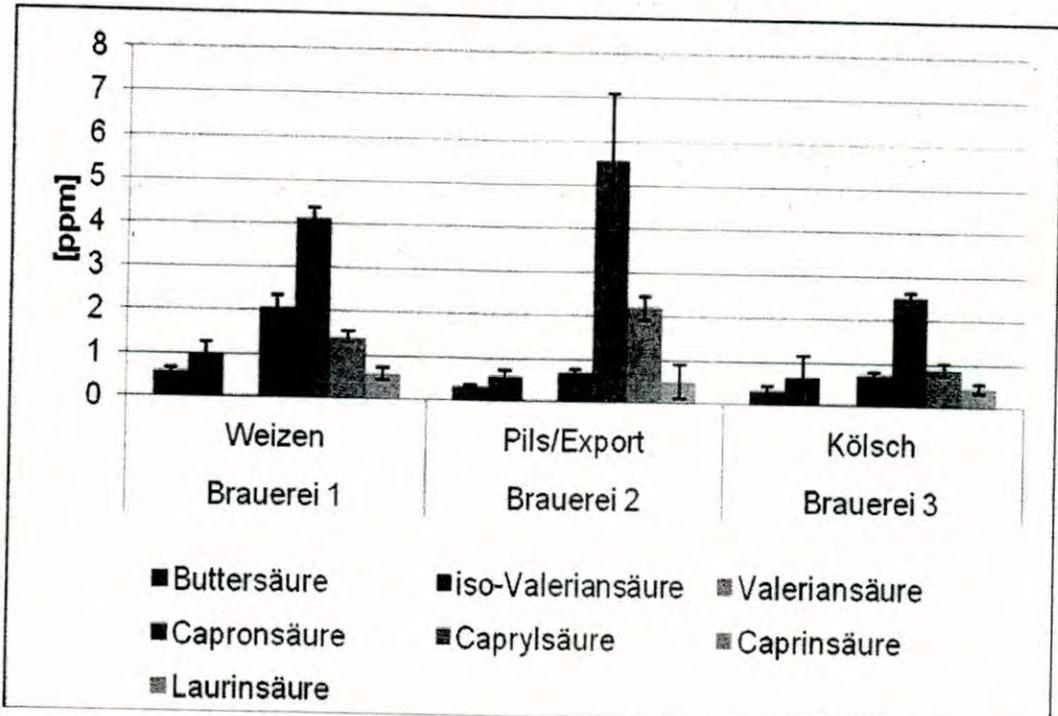


Abbildung 23 Vergleich der kurzkettigen Fettsäurekonzentrationen aus Kondensationsstufe 2

3.2.4. Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die feuchte CO₂-Abluft aus der Bierfermentation noch erhebliche Mengen an Aromasubstanzen enthielt und diese auch zurückgewonnen werden konnten.

Besonders traf dieses auf die obergärigen Fermentationen zu. Das ist nachvollziehbar, da diese Gärungen bei höheren Temperaturen (~22°C) stattfand und dadurch die Substanzen leichter mit dem CO₂ ausgetrieben werden.

In der ersten Kondensationsstufe wurde ein Großteil des Wassers aus der Abluft abgeschieden wodurch die Konzentrationen der untersuchten Stoffe eben kleiner waren als in der zweiten Kondensationsstufe. Außer für die kurzkettigen Fettsäuren wurden die höchsten Konzentrationen an Ethanol, Acetaldehyd, Ester und HAA in den Kondensaten der Stufe II aus der Weizenbierfermentation, gefolgt von der Kölsch-Fermentation ermittelt.

Vergleicht man die analysierten Werte mit Normalwerten der Substanzen im Bier, kann festgestellt werden, dass enorme Mengen an diesen Substanzen durch die Gärung in die Abluft gehen. Nimmt man die Ergebnisse der ersten und zweiten Kondensationsstufe der Weizenbier-Fermentation heran, so konnten folgende Aufkonzentrierungen in den Kondensaten verzeichnet werden:

Acetaldehyd:	ca. 60 mg/l (~2,5-fach)
Iso-Amyacetat:	ca. 20 mg/l (~20-fach)
Ethylacetat:	ca. 80 mg/l (~4-fach)
Summe HAA:	ca. 726 mg/l (~8-fach)

Die Fettsäuren sollen hier nicht im Einzelnen aufgelistet werden, da diese bekannter Maßen Fehlparomen darstellen und nicht gewollt sind. Fasst man aber auch hier die Konzentrationen aus Stufe I und Stufe II zusammen, so lag die Gesamtkonzentration an kurzkettigen Fettsäuren bei ca. 17 mg/l und damit in der gleichen Konzentration, wie man sie im Bier vorfindet. Die Aufkonzentrierung in den Kondensaten der Brauerei 2 (Pilsener) war nur um 3 mg/l höher (gesamt 20 mg/l), jedoch war dies schon beachtlich, bedenke man die niedrigen Geschmacksschwellenwerte von dieser Stoffklasse. Mit ca. 11 mg/l lag die Gesamtkonzentration in den Kondensaten der Brauerei 3 (Kölsch) am niedrigsten.

Es konnte jedoch nicht eindeutig verifiziert werden, bei welchen Temperaturvariationen in den Kühlstufen die Zusammensetzungen der Kondensate resp. in welcher Größenordnung die Aromasubstanzen ungefähr vorliegen würden. Zu groß waren die Streubreiten, wie es aus den dargestellten Diagrammen hervorgeht. Für folgende Verkostungen bzw. Geschmackseindrücke ließ sich keine Vorhersage treffen.

3.3. Arbeitspaket 3: Untersuchung der Auswirkung einer Kondensationsanlage auf die Reinheit des CO₂ und auf die CO₂-Rückgewinnung

3.3.1. Ziel

In zwei der beteiligten Brauereien werden CO₂-Rückgewinnungsanlagen betrieben. In diesen sollte untersucht werden, ob die Gewinnung von Kondensat aus Gärgasen einen Einfluss auf die CO₂-Rückgewinnung hat. Diese Überlegung beruht auf der Tatsache, dass durch die vorgeschaltete Kondensationsanlage vor der CO₂ Rückgewinnung die Last an Organik, welche auf die Rückgewinnung gebracht wird, möglicherweise reduziert wird. Da solche Rückgewinnungsanlagen immer mit einem CO₂ Wäscher und einem Aktivkohlefilter arbeiten, sollte der Nachweis erbracht werden ob sich durch den Betrieb der Kondensationsanlage die Belastung an organischen Stoffen im CO₂ Strom merklich reduzieren lässt. Dies hätte einen positiven Einfluss auf die gesamte CO₂ Rückgewinnung und vor allem auf die laufenden Betriebskosten. Durch die geringere Belastung durch Organik könnte die Standzeit bis zur Regeneration des Aktivkohlefilters verlängern und somit der Einsatz an Energie genauso wie den Arbeitsaufwand für das Personal reduziert werden. Aber auch auf den CO₂ Wäscher wäre ein positiver Einfluss sichtbar. Hier sollte eine geringere Belastung des Waschwassers feststellbar sein. Mit dem sinkenden CSB wären auch Kosteneinsparungen im Bereich des Abwassers erzielbar. Im Großen und Ganzen sollte in diesem Arbeitspaket der Einfluss der Kondensationsanlage auf den Gärgasstrom zur CO₂-Rückgewinnung untersucht werden.

3.3.2. Durchführung und Material und Methoden

Zur Bestimmung der Inhaltsstoffe der abgeleiteten Gärungsgase und zur Einschätzung der Veränderung der Organiklast im Kohlendioxidabstrom wurden Gasproben analysiert. Die Probenahme wurde im vollen Gärbetrieb durchgeführt. Zur Probenahme vor Ort wurde der Abgasstrom mittels einer Edelstahlöse auf einen passenden Schlauchdurchmesser umgefäntst und mittels eines Regulationsventils eine adäquate Durchströmungsrate gewählt. Es wurden insgesamt vier Proben gezogen, wobei die Gärungskohlensäure durch zwei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen geleitet wurde, um eine möglichst vollständige Adsorption der enthaltenen organischen Verbindungen zu erreichen. In den

Gaswaschflaschen befand sich doppelt gereinigter Diethylether, der durch sein ausgeprägtes Lösevermögen die meisten der zu erwartenden Verbindungen effektiv und quantitativ zurückhalten kann. In jeder Gaswaschflasche befand sich ein Volumen von 100 ml Diethylether, bei jeder Probennahme wurde im Zeitraum von etwa 3 Minuten ein Gasvolumen von 5l durchgeleitet. Die Flußrate wurde so gewählt, dass die Gasblasen sehr feinperlig durch die Verschlußfritten der Gaswaschflaschen zerstäubt wurden, so dass ein intensiver Austausch zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ermöglicht wurde.

Zur quantitativen Bestimmung wurde eine 1-Punkt Kalibrierung mittels eines internen Standards gewählt. Dazu wurde n-Oktanol in die vereinten Extrakte beider Gaswaschflaschen einer Probennahme in einer absoluten Konzentration von 200 µg zugegeben und auf ein Volumen von ca. 1 mL eingeeengt. Die Analyse wurde anschließend mittels der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) auf einem Gerät der Firma Shimadzu (QP-2010) über eine unpolare fused silica Säule (RXi-5ms der Fa. Restek) durchgeführt. Die Detektion erfolgte im Fullscan modus, so dass jede Substanz anhand ihres charakterischen Massenspektrums identifiziert werden konnte und über die Signalhöhe in Bezug auf den internen Standard quantifiziert wurde.

Weitere Bemühungen waren, Einflüsse der Aromakondensation auf das Waschwasser für die Rohgasgewinnung zu untersuchen. Hier sollten die CSB-Werte des Waschwassers verglichen werden, wenn der CO₂-Gärgasstrom nicht über die Kondensationsanlage im Normalbetrieb und wenn ein Teilstrom des CO₂- über die Anlage geleitet wurde. Die Ergebnisse bzw. die Unterschiede waren nicht signifikant und die Herkunft zum Teil auch nicht reproduzierbar und sollen im Folgenden auch nicht weiter erwähnt oder aufgelistet werden. Diese Bemühungen wurden in einer Brauerei durchgeführt, in der erschwert hinzukam, dass die Probenahmestellen schwer zugänglich waren und eine sterile Probenahme nicht zu 100 % gewährleistet werden konnte aufgrund mikrobieller Verschmutzung. Aufgrund der schweren Zugänglichkeit bzw. auch nicht vorhandener Probenahmestellen wurde in der darauffolgenden Brauerei auf diese Untersuchung verzichtet. Wie bereits kurz erwähnt, war dies auch zulässig, da die Organiklast der CO₂-Abluft noch durch viele andere nicht kondensierbare Substanzen determiniert wird.

3.3.3. Ergebnisse und Auswertung

Die Konzentrationen für einige ausgewählte flüchtige Gärungsnebenprodukte ist in **Tabelle 12** angegeben.

Neben einer Vielzahl von Fermentationsprodukten der Hefe sind auch einige Hopfeninhaltsstoffe in geringen Konzentrationen präsent, wie beispielhaft in **Abbildung 24** zu sehen.

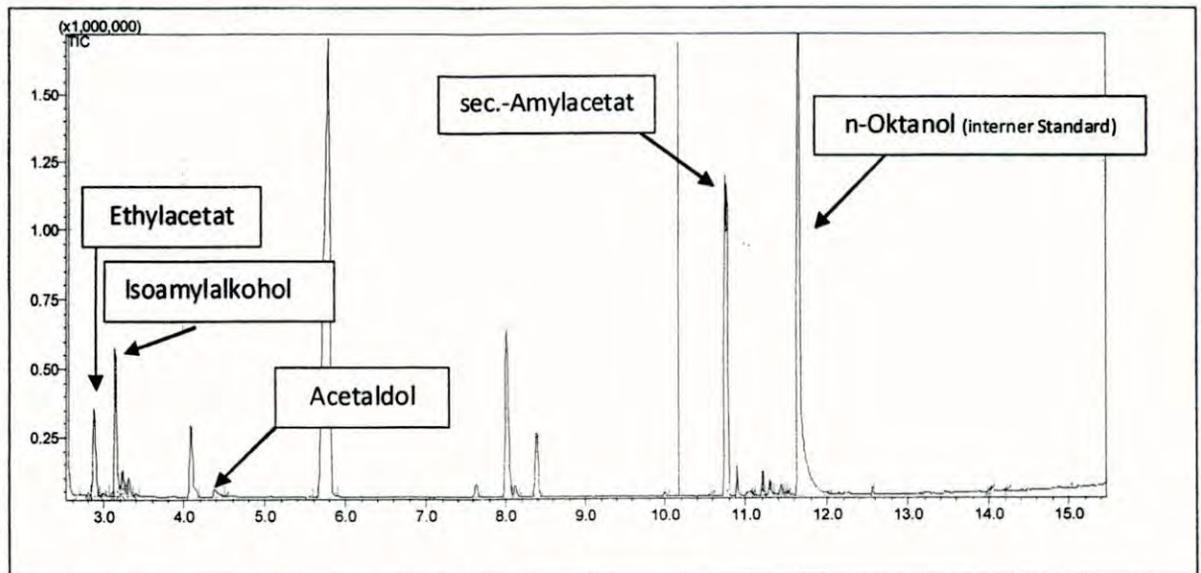


Abbildung 24: Chromatogramm einer CO_2 Analyse

Beim Vergleich der Konzentrationen der gemessenen Verbindungen ist ersichtlich, dass keine deutliche Korrelation zwischen der „vor“ und „nach“ dem Kondensator geschalteten Gasentnahme erkennbar ist. Für einige Substanzen, wie z.B. 2-Hydroxy-3-Methylbutyrat (Stoffwechselintermediat der Hefe) ist zwar eine eindeutige Abnahme erkennbar, dies geht einher mit den deutlichen Aromen, die im Kondensat tatsächlich nachweisbar sind; für andere Verbindungen, wie die Gärungsprodukte Isobutanol, Isoamylalkohol und Isobutylacetat ist dagegen keine wesentliche Veränderung oder sogar eine Zunahme der Konzentration in der Gärungskohlensäure im Abstrom nach dem Kondensator nachzuweisen. Diese widersprüchlichen Ergebnisse lassen mehrere Deutungen zu. Einerseits kann nicht davon ausgegangen werden, dass für alle Verbindungen mit einer quantitativen Aufreinigung zu rechnen ist. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass die Absorptionsraten im Ether der verschiedenen Verbindungen höchst unterschiedlich sind. Damit einhergehend ist eine vergleichsweise hohe Wertestreuung. Tatsächlich überlappen sich die gemessenen Konzentrationswerte in ihren Bereichen zum Teil sehr deutlich. Der

Unterschied zwischen den Substanzkonzentrationen vor und nach dem Kondensator war damit geringer, als wiederum die Messfehler, so dass keine eindeutige Aussage über das Verhältnis vor und nach dem Kondensator getroffen werden kann. Eine präzisere Analyse der Gesamtheit der Gärgasbestandteile wäre deutlich aufwändiger, als dies im Rahmen dieses Projekts geleistet werden konnte. Es war damit nicht möglich einen Konzentrationsgradienten über die Kondensation zu messen und eindeutige Aussagen über die Effizienz der Kondensation zu treffen.

Da zwischen den einzelnen Probenahmen eine gewisse Zeitspanne lag, könnten die gemessenen Unterschiede in den Werte jedoch auch dadurch zustande kommen, dass die aktuell durchströmende Substanzkonzentration stark variierten. Der Massenstrom an CO_2 mag zwar einigermaßen konstant gewesen sein, dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig auch eine konstante Konzentration der Gärungsnebenprodukte im Gasraum. Auch wenn dieser Variationsfaktor verhältnismäßig gering sein dürfte, so lag im Gärungsgasabstrom bei weitem kein konstantes System vor, bei dem unter allen Umständen eine gleichbleibende Substanzkonzentration zu erwarten war. Wenn die Grundvoraussetzung einer über die Zeit konstanten Emission von Gärungsnebenprodukten nicht erfüllt war, so kann generell keine Aussage über die Effizienz der Kondensation getroffen werden. Da die Konzentrationen der absorbierten Verbindungen maßgeblich vom aktuellen Stand der Gärung abhängig waren und der gemessene Abstrom die Summe mehrerer Gärungsbehälter darstellte, kann eine gewisse Drift der Konzentrationen durchaus vorliegen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der gemessenen Konzentrationsverläufe ist in der thermischen Architektur des Kondensators zu suchen. Denn selbst die zweite Stufe des Kondensator verfügt nur über eine Temperatursenke von (bis zu) -15°C , so dass bei weitem nicht von einer Kühlfalle ausgegangen werden kann, die einen vollständigen Rückhalt der flüchtigen Verbindungen ermöglicht. Insgesamt muss aufgrund der starken Aromakonzentration im Kondensat von einer gewissen Verringerung ausgegangen werden, auch wenn dies über eine Analyse der rein flüchtigen Substanzen nur in Ansätzen nachvollziehbar ist. Die Anreicherung im Kondensator ist damit bei weitem nicht quantitativ und unterliegt sicher substanzspezifischen Schwankungen. Auch diese Eigenschaft kann zum nichtlinearen Verhalten einiger Konzentrationsverläufe beitragen.

Insgesamt gesehen konnten dennoch eine Anzahl wichtiger Gärungsnebenprodukte im Abstrom gemessen und quantifiziert werden, die eine Aussage über die mittlere Zusammensetzung der Gärungskohlensäure erlaubt, wenn die Zusammensetzung vor dem Eintreten der C_2 -Stromes in die Kondensationsanlage betrachtet wird. Aus den oben

genannten Gründen ist eine generelle Aussage über die Abreicherung an Begleitstoffen der Gärungskohlensäure über den Kondensator jedoch kaum möglich.

Tabelle 13: Erläuterung zum Probenregime

Probe 1 & 2 (Anstrom)	Abführen von je 5 L Abgasstrom vor dem Kondensator, Absorption in jeweils 200 mL Diethylether
Probe 3 & 4 (Abstrom)	Abführen von je 5 L Abgasstrom nach dem Kondensator, Absorption in jeweils 200 mL Diethylether,

Tabelle 14: Konzentrationen ausgewählter flüchtige Gärungsnebenprodukte im CO₂ Strom

Verbindung	Anstrom vor dem Kondensator			Abstrom nach dem Kondensator		
	Probe 1	Probe 2	Ø 1&2	Probe 1	Probe 2	Ø 1&2
Ethylacetat	451,8	165,7	308,7	209,1	199,4	204,3
Isoamylalkohol	2902,2	4960,9	3931,5	6079,0	7150,2	6614,6
Isobutanol	393,3	777,5	585,4	808,0	1046,5	927,3
Isobutanal	294,1	640,4	467,3	592,4	540,7	566,6
Acetaldol	60,4	85,2	72,8	88,1	92,7	90,4
Isopropylacetat	119,2	74,3	96,8	196,8	202,5	199,7
2-Hydroxyvaleriansäure	227,9	612,6	420,3	208,2	389,6	298,9
sec-Amylacetat	4230,7	7585,8	5908,2	6487,9	8922,1	7705,0
Isoamylacetat	271,9	508,8	390,4	412,9	592,2	502,5
Ethylhexanoat	517,9	784,8	651,3	719,1	854,5	786,8
Oktansäureethylester	142,5	149,8	146,2	153,8	136,0	144,9
α-Humulen	71,1	112,5	91,8	162,8	122,2	142,5

Konzentrationsangabe in ng/L Abluft

Da über beide Bestimmungsmethoden CSB- Messung und Gaswaschung keine verwertbaren Resultate erzielt wurden, wird im Folgenden versucht eine theoretische Betrachtung der Gehalte an Gärungsnebenprodukten im Gärgasstrom mit den real kondensierten Mengen zu vergleichen. Aus diesen berechneten Abnahmen an Gärnebenprodukten lässt sich dann eine Schlussfolgerung auf die Reduktion der Organiklast ziehen.

Zuerst erfolgte eine entsprechende Literaturrecherche in welcher die üblichen Konzentrationen an Gärnebenprodukten und Alkohol im Gärgasstrom ermittelt wurden. Bei dieser Recherche konnten Angaben für Ethanol, Acetaldehyd, Ethylacetat, 1- Propanol, Iso-Butanol und Isoamylacetat gefunden werden. Danach erfolgte die Bestimmung der Gesamtmenge an den verschiedenen Substanzen aus den Analysen der Kondensate aus Stufe 1 und 2. Diese Gesamtgehalte wurden dann in Relation zu den CO₂ Mengen gesetzt, welche pro Versuch über die Anlage geleitet wurden. Dieser erhaltene Wert konnte nun

wieder mit den Werten aus der Literaturrecherche verglichen werden. Somit wurde eine prozentuale Angabe der real gewonnenen Konzentrationen zu den theoretisch gewinnbaren Werten ermittelt. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in zu finden.

Tabelle 15: Vergleich der theoretischen Organiklast im Gärgasstrom mit der Menge an gewonnenen Kondensatinhaltsstoffen

	Konzentration im Gärgas [21]	Mit dem Kondensat gewonnene organische Verbindungen	Anteil kondensierter Komponenten an Gärgasstrom- konzentration
	[mg/kg CO ₂]	[mg /kg CO ₂]	[%]
Wasser [17]**	10000	3721,20	37,21
Alkohol	1447	288,88	19,96
Acetaldehyd	9,4	0,12	1,26
Ethylacetat	22	0,12	0,54
Propanol	0,5	0,14	27,07
iso-Butanol	1,12	0,23	20,34
iso-Amylacetat	12,4	0,03	0,21

*Summe Kondensate beider Kühlstufen, beispielhaft berechnet für VR 3, Brauerei 1

** CO₂ bei 22°C wie in Brauerei 1

Aus Tabelle 15 ist zu erkennen, dass nur geringe Anteile an den möglich kondensierbaren Mengen abgetrennt wurden. Dieses Resultat bestätigt damit die Ergebnisse aus dem Gaswaschversuch. Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch die Kondensationsanlage nur ein geringer Anteil an Organik aus dem Gärgasstrom entfernt werden kann. Somit hätte die Anlage in der gegebenen Konfiguration keinen merklichen Einfluss auf CSB Gehalt im Waschwasser des CO₂ Wäschers und die Standzeit des Aktivkohlefilters.

Tabelle 15 vergleicht die gewonnenen Kondensate aus den Versuchen mit der Konzentration im Gärgasstrom. Es zeigt sich, dass die die Organiklast mit der hier angewendeten Kondensatgewinnungsanlage nur zu einem geringen Teil abgebaut werden kann. Ins besondere leichtflüchtige Substanzen zeigen kaum eine Reduktion in ihrer Konzentration.

²¹ : Sanchez, MBAA TQ, 4, 2001

Es ist somit festzuhalten, dass nur ein geringer Anteil der als positiv zu bewertenden Aromen aus dem Gärgasstrom mit diesem Verfahren gewonnen werden kann. Das vorhandene Potential an Aromen wird daher nur im geringen Maße ausgeschöpft.

3.4. Arbeitsschritt 4: Ausmischungsversuche der gewonnenen Gärgaskondensatfraktionen in alkoholfreien Bieren

3.4.1. Ziel

Mit den Ausmischversuchen sollte einerseits der Nachweis erbracht werden, dass die Zudosage von Aromakondensat überhaupt einen positiven Einfluss auf das resultierende alkoholfreie Bier hat. Andererseits sollte geklärt werden welcher Konzentrationsbereich für die Ausmischung relevant ist. Es sollte aber auch in diesem Arbeitspaket der Nachweis erbracht werden in welchen alkoholfreien Bieren, bei welchen Kondensaten und bei welchen Temperaturstufen der beste Einfluss erkennbar ist.

3.4.2. Durchführung und Material und Methoden

Für diesen Arbeitsschritt wurde durch die beteiligten Brauereien in denen Entalkoholisierungsanlagen betrieben werden, entalkoholisertes Bier zur Verfügung gestellt. Diese Biere sollten direkt nach dem Entalkoholisierungsschritt abgefangen werden und keine geschmackliche Optimierung vor der Ausmischung der Kondensatfraktionen erfahren. Nur so kann das gesamte Aromapotential der Kondensate für alkoholfreies Bier erfasst werden. Die Ausmischungen und Verkostungen wurden an der VLB vorgenommen.

Die Ausmischung der gewonnenen Aromen erfolgte in verschiedenen alkoholfreien Bieren. Die diversen Ausmischungen und Kombinationen von Kondensat und alkoholfreiem Bier sind in **Tabelle 16** und **Tabelle 17** dargestellt. Auf die gelb gekennzeichneten Verkostungen wird im späterem Abschnitt: Ergebnisse und Auswertungen explizit eingegangen.

Die Aromen aus der Brauerei 3 dienten zur Findung der optimalen Ausmischkonzentration und wurden somit durch den Umfang der Vorversuche und dem geringen Mengen an gewonnen Kondensat aufgebraucht, so dass sie für eine spätere Verkostung nicht mehr zur Verfügung standen. Daher können in den folgenden Betrachtungen auch nur die Weizenkondensate und Pilsnerkondensate verglichen werden. Die Verkostungen der Kölschkondensate sind als Vorversuche zu betrachten.

Verwendete Abkürzungen in den folgenden Abschnitten sind:

VR: Versuchsreihe

WK: Weizenkondensat

PK: Pilsnerkondensat

Tabelle 16: Überblick der durchgeführten Verkostungen mit alkoholfreiem Pilsner 1 (Fallstromverdampf)

	Weizenkondensat			Pilsnerkondensat				Kölschkondensat		
		Stufe 1	Stufe 2		Stufe 1	Stufe 2	Mix		Stufe 1	Stufe 2
alkoholfreies Pilsner 1 (Fallstromverdampf)	VR 0/-15	0°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	VR 0/-15	0°C 1:200; 1:400; 1:500	/-15°C 1:100; 1:200; 1:300; 1:400	aus 0°C und -15°C 1:100; 1:300; 1:500	VR 0/-15	0°C 1:200; 1:83; 1:53; 1:38	/-15°C 1:200; 1:83; 1:53; 1:38
	VR 5/-15	5°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	VR 5/-15	5°C 1:200; 1:400; 1:500	/-15°C 1:100; 1:200; 1:300; 1:400	aus 5°C und -15°C 1:100; 1:300; 1:500	VR 5/-15	5°C 1:200; 1:83; 1:53; 1:38	/-15°C 1:200; 1:83; 1:53; 1:38
	VR 5/-10	5°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-10°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	VR 5/-10	5°C 1:200; 1:400; 1:500	/-10°C 1:100; 1:200; 1:300; 1:400	aus 5°C und -10°C 1:100; 1:300; 1:500	VR 5/-10	5°C 1:182; 1:77; 1:48; 1:35	/-10°C 1:182; 1:77; 1:48; 1:35
	VR 0/-10	0°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-10°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	VR 0/-10	0°C 1:200; 1:400; 1:500	/-10°C 1:100; 1:200; 1:300; 1:400	aus 0°C und -10°C 1:100; 1:300; 1:500	VR 0/-10	0°C 1:74; 1:31; 1:19; 1:14	/-10°C 1:74; 1:31; 1:19; 1:14
	gealtert							VR -5/-10	/-5°C 1:222; 1:91; 1:56; 1:41	/-10°C 1:222; 1:91; 1:56; 1:41
	VR 0/-15	0°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500					VR -5/-15	/-5°C 1:182; 1:77; 1:49; 1:35	/-15°C 1:182; 1:77; 1:49; 1:35

Tabelle 17: Überblick der durchgeführten Verkostungen mit alkoholfreiem Pilsner 2 (gestoppter Gärer) und alkoholfreiem Weizen

	Weizenkondensat	
	Stufe 1	Stufe 2
alkoholfreies Pilsner 2 (gestoppter Gärer)	VR 0/-15 0°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500
	VR 5/-15 5°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500
	VR 0/-10 0°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-10°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500
alkoholfreies Weizen (gestoppter Gärer)	VR 0/-15 0°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500
	VR 5/-15 5°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500
	gealtert: VR 0/-15 0°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500	/-15°C 1:200; 1:300; 1:400; 1:500

Für die ersten Ausmischversuche mit den Kölschkondensaten wurde entalkoholisierendes Bier von einer beteiligten Brauerei zur Verfügung gestellt. Der Alkoholgehalt des Bieres betrug 0,13 % vol (enzymatische Bestimmung). Diesem wurden die jeweiligen Kondensate zudosiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Alkoholgehalt unter den für alkoholfreie Biere zulässigen 0,5 % vol. bleibt. Grundlage hierfür ist, dass auch die Alkoholgehalte der Kondensate bekannt sind. Aus diesem Grund und um die Kondensatmenge und damit die Aromaprofile der Biere zu variieren, wurden die Volumina an Kondensat in 2 l alkoholfreies Bier für die Alkoholgehalte 0,2 % vol., 0,3 % vol., 0,4 % vol. und 0,5 % vol. berechnet. Dies entspricht einem Dosageverhältnis von etwa 1:200 (Kondensat: Bier) bzw. 1:80; 1:50; 1:40. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse aus der ersten Versuchsreihe mit Kölschkondensaten, welche beispielhaft in Abbildung 25 dargestellt sind, wurde die Dosagemenge der Aromakondensate deutlich reduziert.

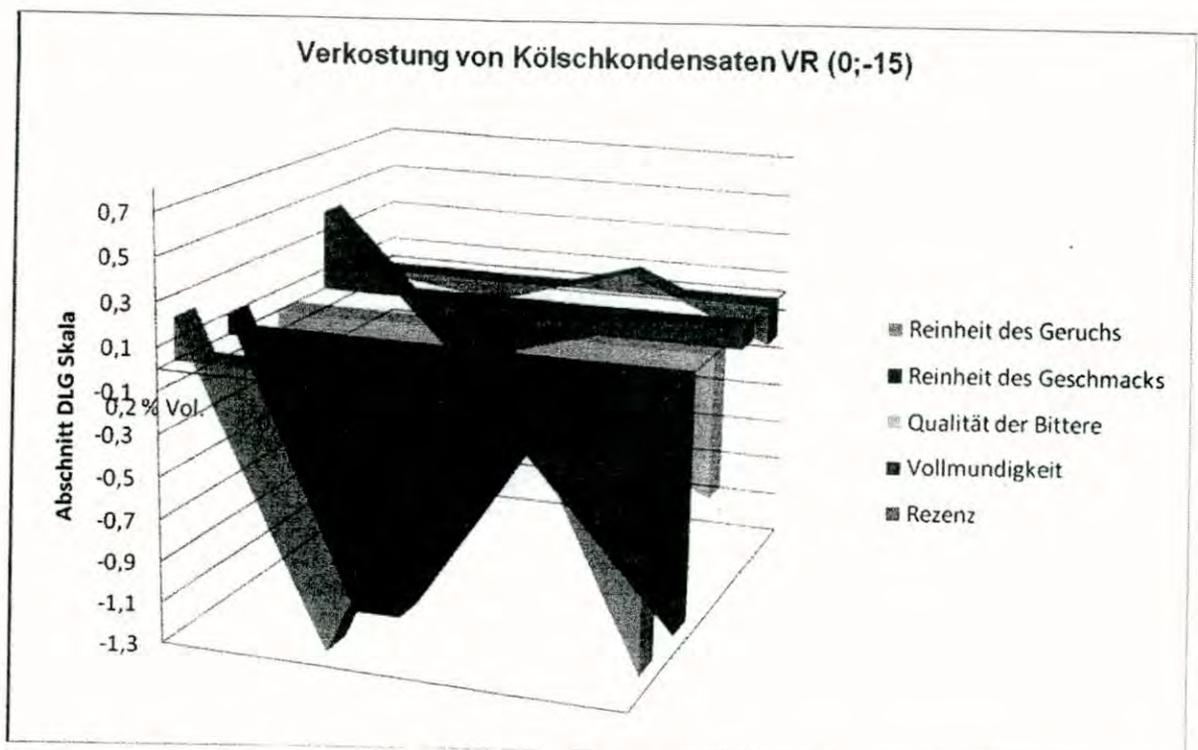


Abbildung 25: Verkostungsergebnisse Versuchsreihe VR(0;-15)

So wurde für die weiteren Versuche mit Verhältnissen von 1:100; 1:200; 1:300; 1:400 und 1:500 (Kondensat: Bier) gearbeitet. Ebenfalls wurde das Verfahren zum Ausmischen der Verkostungsproben überarbeitet und angepasst. So erfolgte die Präparation der alkoholfreien Biere in den letzten Versuchsreihen direkt in der Flasche. Die Flaschen wurden jeweils geöffnet, eine entsprechende Menge an Bier, welche der späteren Kondensatmenge entsprach entnommen. Somit konnte der gleichmäßige Füllstand garantiert werden.

Daraufhin wurde die entsprechende Menge an Kondensat dem Bier zugeführt und die Flaschen unter möglichst sterilen Bedingungen wieder verschlossen. Durch kurzes Schütteln erfolgte die Verteilung des Kondensates im Bier. Um den Einfluss von Sauerstoff zu minimieren, erfolgte ein Aufschäumen der Proben kurz vor dem Verschließen. Um weiterhin den Einfluss von Oxidation auf den Biergeschmack zu verhindern wurden die Biere erst am Vortag der Verkostung präpariert und dann über Nacht in einer Kühlzelle bei ca. 0 °C gelagert.

Verkostet wurden Aromakondensate aus einer Pilsnergärung und einer Weizengärung. Die Aromen aus der Weizengärung wurden dann in 3 verschiedenen alkoholfreien Bieren getestet. Darunter ein alkoholfreies Pilsner, welches mit Fallstromverdampfung hergestellt wurde, ein weiteres alkoholfreies Pilsner, welches als „gestoppter Gärer“ produziert wurde und ein alkoholfreies Weizenbier. Durchgeführte Verkostungen und die angewendeten Ausmischkonzentrationen sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 zur besseren Übersicht dargestellt. Zusätzlich zu den Frischverkostungen der ausgemischten Biere, erfolgte auch eine Alterungsverkostung ausgewählter Biere und Temperaturstufen der Kondensate. Hierbei wurden die Biere bei 60°C für eine Woche forciert gealtert und anschließend verkostet.

Die Verkostung der Proben frisch wie auch gealtert erfolgte nach dem üblichen DLG Schema mit der Zuordnung der Präferenz. Verkostet wurden zeitgleich die verschiedenen Konzentrationsstufen: 1:200; 1:300; 1:400 bis 1:500 an Kondensaten im Vergleich zum Nullbier. Diese Verkostungen wurden parallel für die erste Kondensatstufe und zweite Kondensatstufe durchgeführt. Die diversen Temperaturstufen bzw. Versuchsreihen wurden dann mit den diversen Verkostungen variiert.

Die Auswertung der DLG Verkostung erfolgt über ein zusammengestelltes Schema bzw. Maske. Hier erfolgte erst eine Durchschnittsermittlung aller Bewertungen pro Verkostungskategorie. Daraufhin verrechnete man die Ergebnisse für eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Nullbier. Dies war notwendig um Schwankungen bei der Beurteilung des Referenzbiers auszugleichen. Die grafische Darstellung der Verkostungsergebnisse zeigt daher einen positiven Wert sobald die Bewertung über dem Referenzbier liegt und entsprechend einen negativen falls eine negativere Bewertung als das Referenzbier vorliegt.

3.4.3. Ergebnisse und Auswertung

3.4.3.1. Vergleich der Verkostungsversuche der VR 0/-15°C

Um die Mengen an Verkostungsergebnissen zusammenzufassen und für eine Diskussion aufzubereiten, wurde auf die grafische Darstellung der Ergebnisse zurückgegriffen. Bei dieser Diagrammdarstellung erfolgte eine Berechnung der Verkostungsbeurteilung gegen das Referenzier, welches an dieser Stelle gleich Null gesetzt wurde und somit konnten die Verkostungsergebnisse auf eine einheitliche Basis gebracht werden. Aufgrund des Umfangs der Verkostungen können hier an dieser Stelle nur ausgewählte Ergebnisse dargestellt werden. Die Verkostungsergebnisse für die Versuchsreihe 0/-15°C sind exemplarisch in den **Abbildung 26 bis Abbildung 34** dargestellt. Zur einfacheren Beurteilung wurden die Diagramme zusätzlich mit Pfeilen versehen, welche die Tendenz der Bewertung darstellen sollen. Die vollständigen Verkostungsergebnisse und Diagramme befinden sich im Anhang.

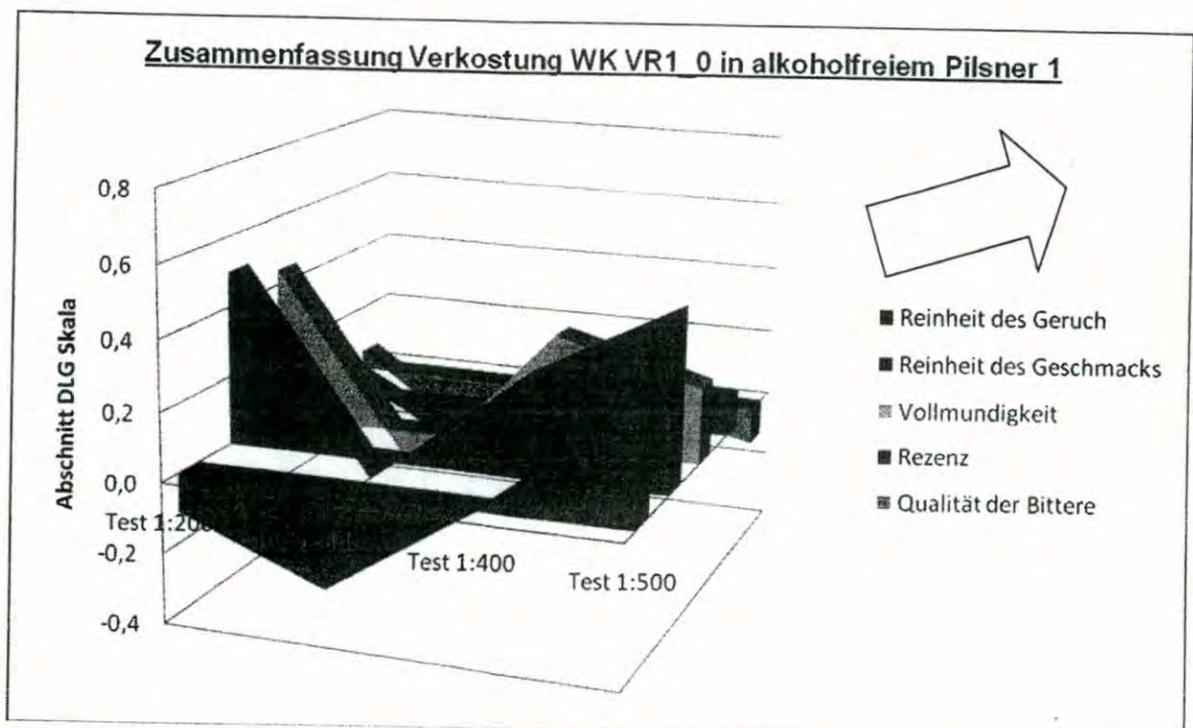


Abbildung 26: Verkostungsergebnisse von Weizencondensat der Stufe 1 (0°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Pilsner 1 ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

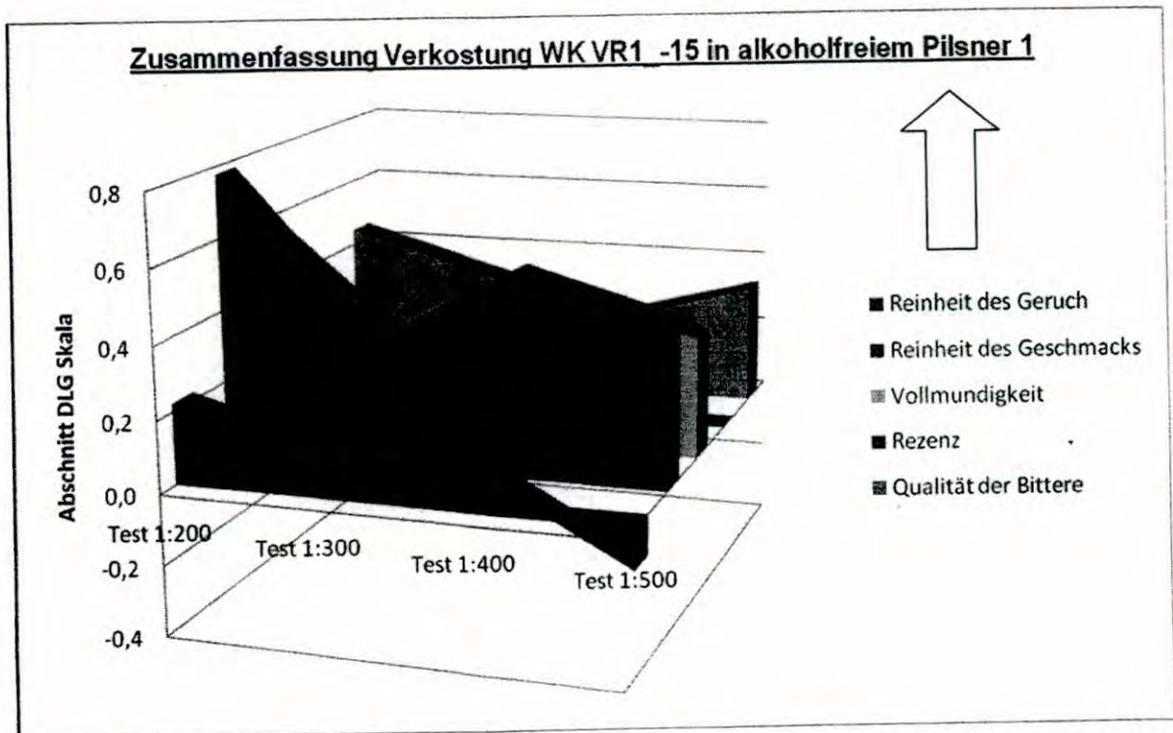


Abbildung 27: Verkostungsergebnisse von Weizenkondensat der Stufe 2 (-15°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Pilsner 1 ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

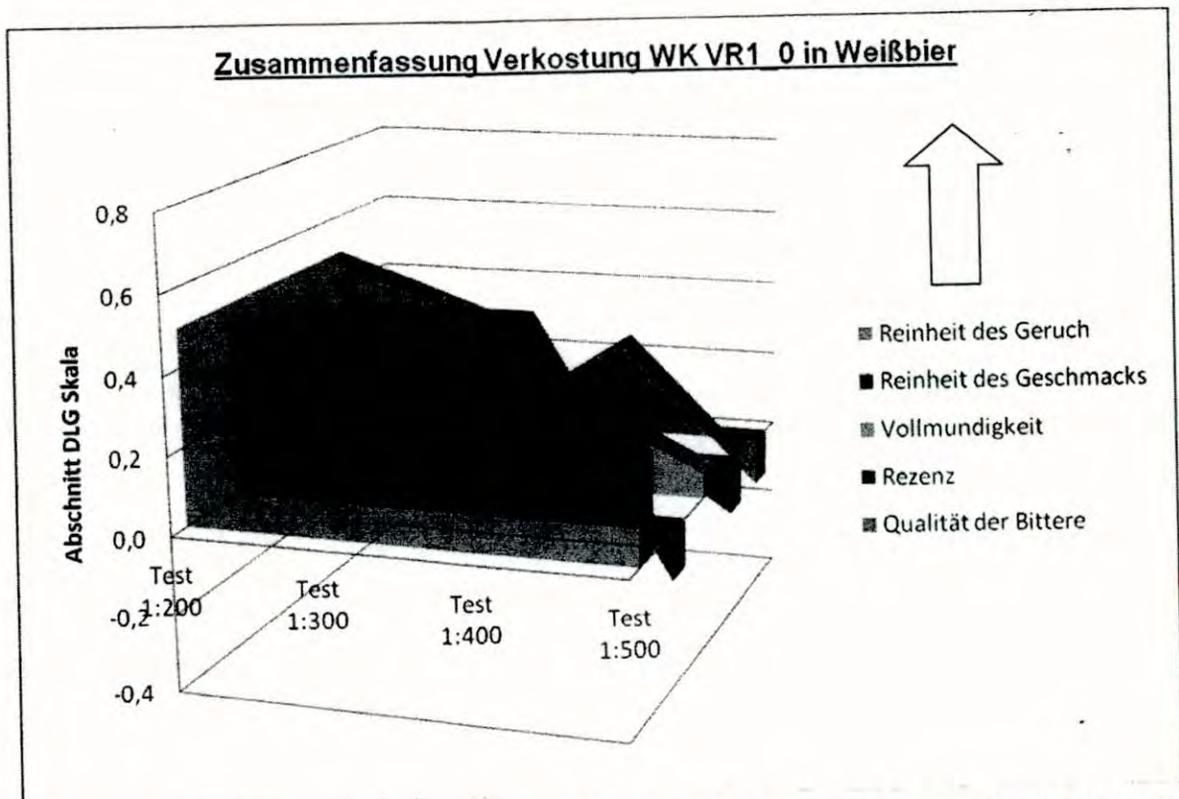


Abbildung 28: Verkostungsergebnisse von Weizenkondensat der Stufe 1 (0°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in Weizen ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

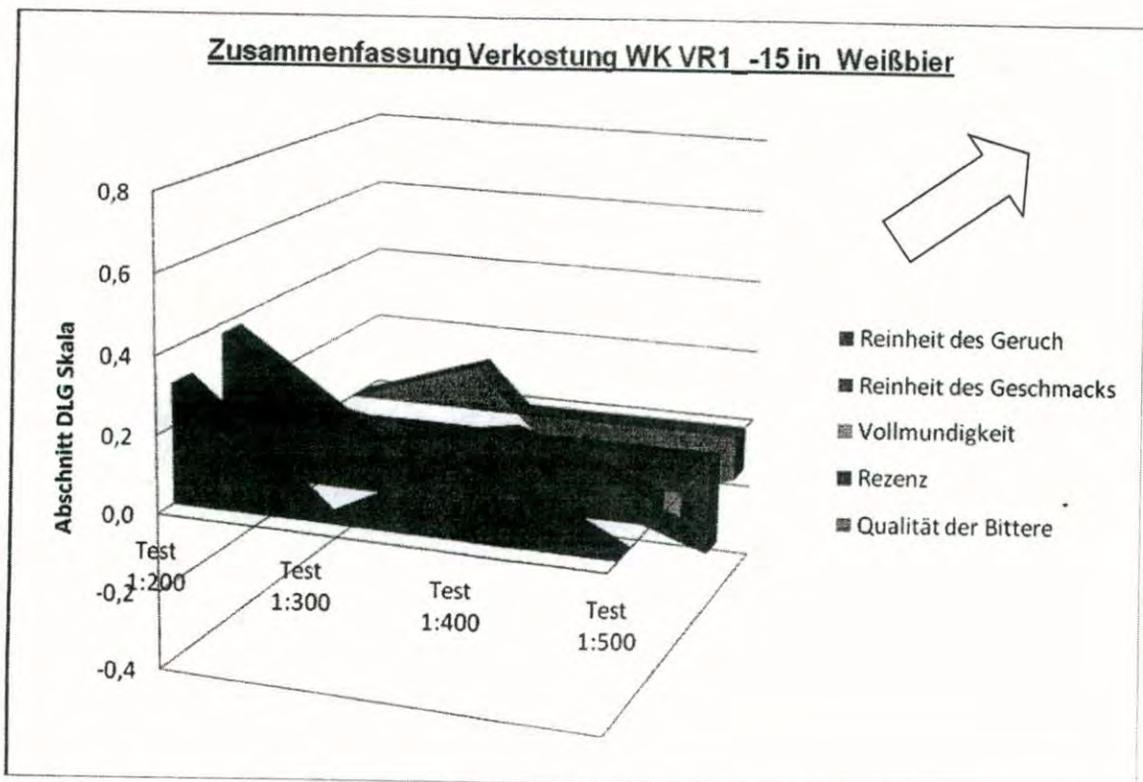


Abbildung 29: Verkostungsergebnisse von Weizenkondensat der Stufe 2 (-15°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in Weizen ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

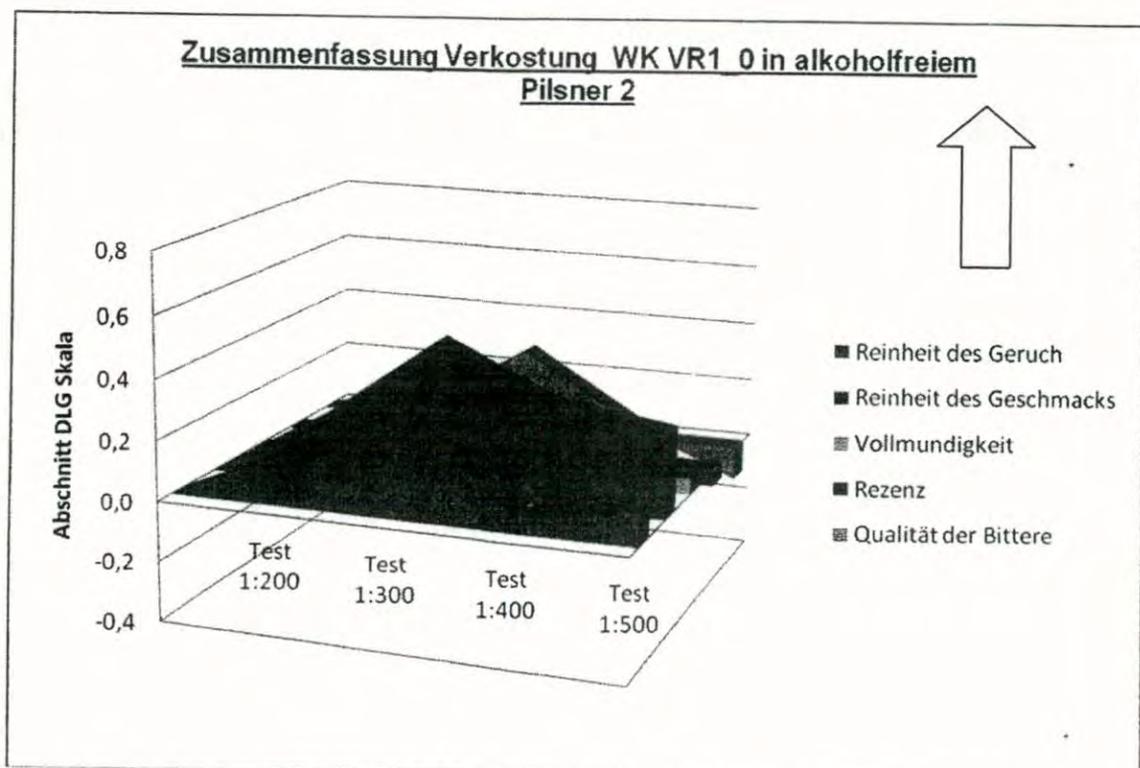


Abbildung 30: Verkostungsergebnisse von Weizenkondensat der Stufe 1 (0°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Pilsner 2 ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

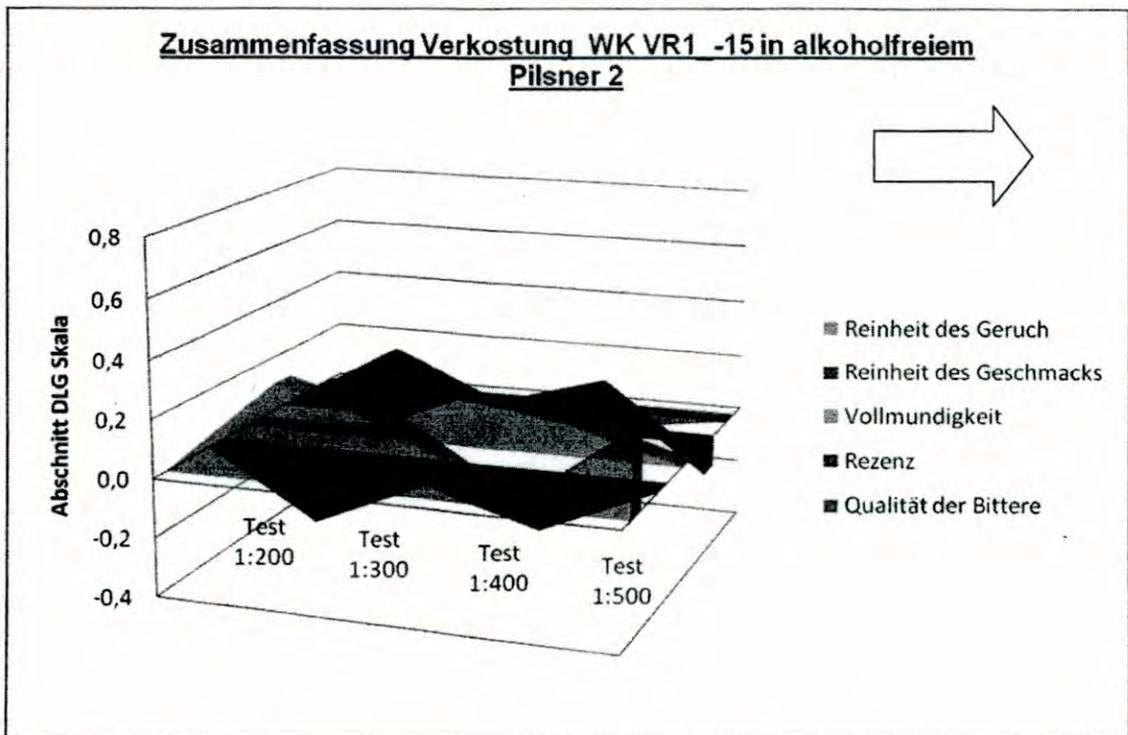


Abbildung 31: Verkostungsergebnisse von Weizencondensat der Stufe 2 (-15°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Pilsner 2 ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

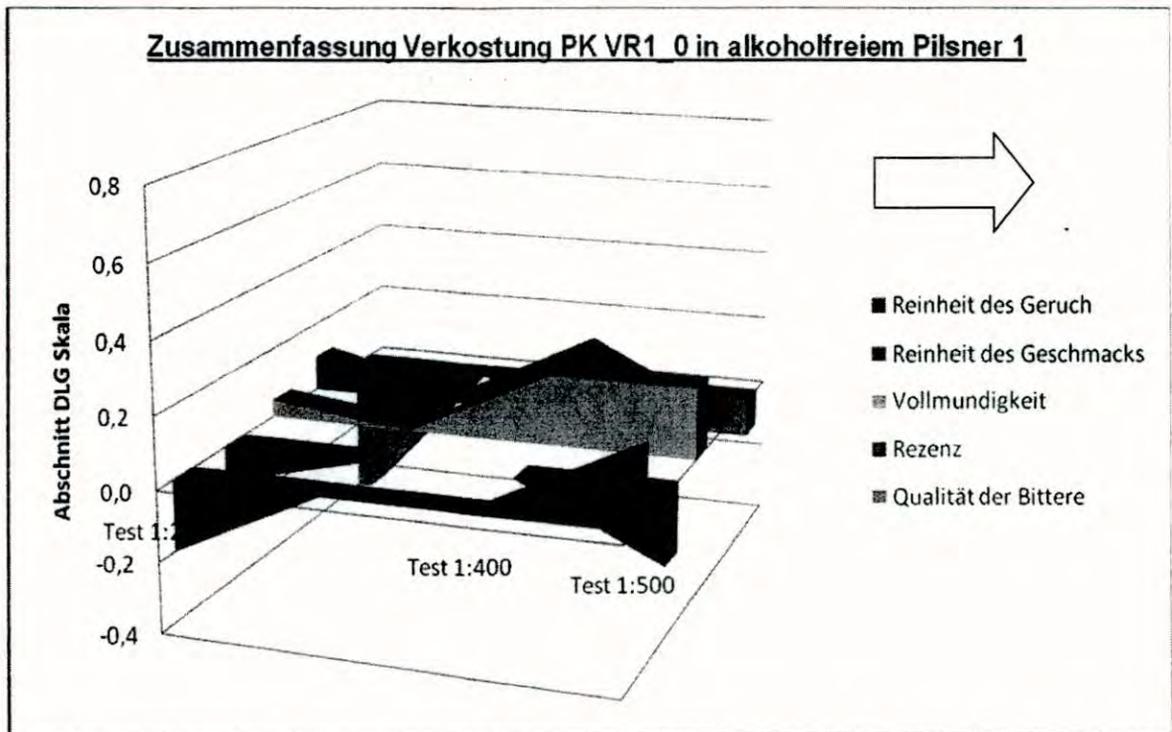


Abbildung 32: Verkostungsergebnisse von Pilsnercondensat der Stufe 1 (0°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Pilsner 1 ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

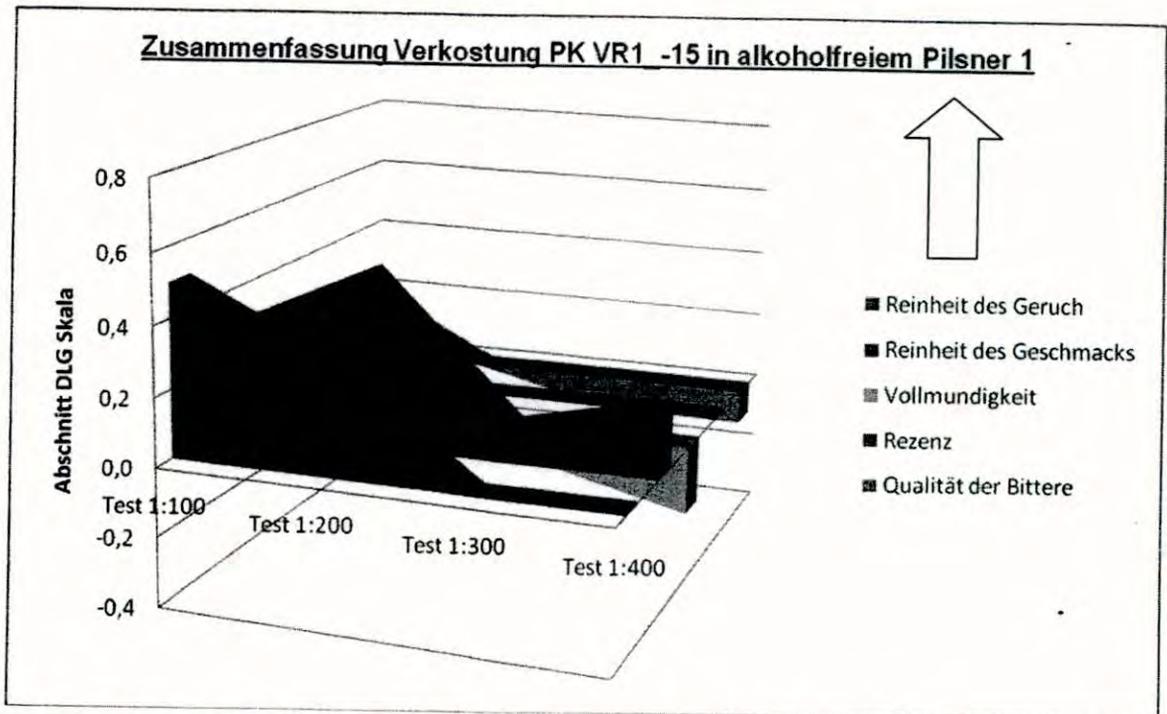


Abbildung 33: Verkostungsergebnisse von Pilsnerkondensat der Stufe 2 (-15°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Pilsner 1 ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

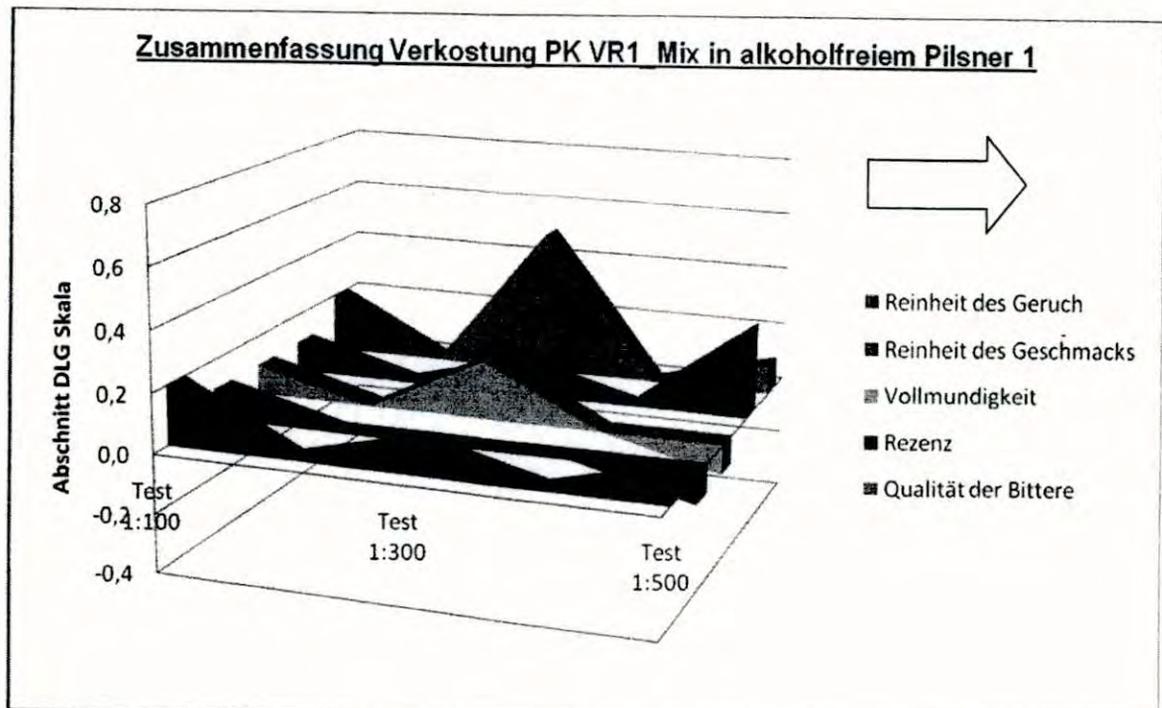


Abbildung 34: Verkostungsergebnisse von Pilsnerkondensat als Mix (0 und -15°C), Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Pilsner 1 ausgemischt, Referenz entspricht 0- Wert

Grundsätzlich lässt sich zu den eingesetzten Kondensaten sagen, dass ihr Einfluss auf Geschmack und Aroma der resultierenden Biere sehr stark vom verwendeten Ausgangsbier abhängt. So konnten in den Verkostungen der selben Kondensate in alkoholfreiem Weizen aus gestoppter Gärung, alkoholfreiem Pilsner mit Fallstromverdampfung (im folgenden alkoholfreies Pilsner 1 genannt) und alkoholfreiem Pilsner aus gestoppter Gärung (im folgenden alkoholfreies Pilsner 2 genannt) stark unterschiedliche Ergebnisse festgestellt werden. So beispielhaft an den Temperaturstufen 0°C und -15°C in den **Abbildung 26** bis **Abbildung 35** zu sehen. Hier lässt sich, wie in **Abbildung 28** dargestellt, ein positiver Einfluss dieses Kondensates aus Stufe 1 (0°C) im alkoholfreien Weizen eindeutig erkennen.

Ein positiver Effekt desselben Kondensates in alkoholfreiem Pilsner 2 (gestoppte Gärung) ist ebenfalls feststellbar. Dies ist eindeutig in **Abbildung 30** erkennbar. Auch wenn hier das Niveau leicht unter dem vom alkoholfreiem Weizen liegt.

Dahingegen zeigt sich bei einer Ausmischung in alkoholfreiem Pilsner 1 (Fallstromverdampfung) kein bzw. nur geringer Einfluss auf Geruch und Geschmack der resultierenden Biere. Dies gilt für die Kondensate der Stufe 1 wie in **Abbildung 26** dargestellt.

Im Gegensatz zu den Ergebnisse aus Stufe 1, haben die Kondensate aus Stufe 2 einen merklichen Einfluss auf die Verkostungsergebnisse des alkoholfreien Pilsners 1, aus der Fallstromverdampfung. Hier lässt sich eigentlich in fast jedem Punkt eine Steigerung im Vergleich zum Referenzbier feststellen, wie in **Abbildung 27** ersichtlich.

Vergleichend dazu ist der Anstieg in der Verkostungsbewertung des gleichen Kondensates in alkoholfreiem Weizen deutlich niedriger und auch deutlich niedriger als in der Stufe 1 bei 0°C (**Abbildung 27**, **Abbildung 28** und **Abbildung 29**). Vergleichbare Bewertungen wie im alkoholfreiem Weizen lassen sich auch für das alkoholfreie Pilsner 2 erkennen. Hier wurden teilweise sogar die Biere, welche mit Kondensaten aus der 2. Stufe (-15°C) ausgemischt wurden als schlechter bewertet als das Referenzbier wie in **Abbildung 31** zu erkennen ist.

Vergleichbare Ergebnisse zu dem Weizenkondensat in alkoholfreiem Pilsner 1 wurden auch für das Pilsnerkondensat in alkoholfreiem Pilsner 1 gefunden. Auch hier zeigte die Stufe 1 (0°C) (**Abbildung 32**) eher einen negativen bzw. keinen Einfluss auf die Verkostungsergebnisse. Dahingegen erhält man bei der Zudosage von Aroma aus der Stufe 2 (-15°C) (**Abbildung 33**) einen deutlich positiveren Eindruck. Nicht unerwähnt sollte hier der Ausmischversuch mit einem Mix aus Stufe 1 und Stufe 2 sein (**Abbildung 34**). Die Verkostungsergebnisse enttäuschten jedoch, so das quasi kein Einfluss erkennbar war. Somit wurden die Verkostungsversuche im Mix mit den Weizenkondensaten nicht mehr weiter durchgeführt.

Vergleichbare Aussagen wie zur Temperaturstufe 0/-15°C lassen sich auch für die Temperaturstufe 5/-15°C treffen. Auch hier findet sich eine eher positive Bewertung bei den

Bieren welche mit der Stufe 2 (-15°C) ausgemischt wurden. Hierbei zeigte vor allem das alkoholfreie Weizen mit Weizenaroma ausgemischt einen durchweg positiven Eindruck. Dahingegen lässt das alkoholfreie Pilsner 2 hier kaum einen Einfluss der Zudosage erkennen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Temperaturstufen 0/-15°C und 5/-15°C lassen sich für die Temperaturstufen 5/-10°C und 0/-10°C keine eindeutigen Tendenzen erkennen. Hier konnte nur eine sehr geringe Verbesserung der Bewertung festgestellt werden. In machen Fällen, wie z.B. bei der Ausmischung von Weizenaroma aus der Temperaturstufe 2 (-10°C) in alkoholfreiem Pilsner 1 aus der Versuchsreihe 5/-10°C wurde dagegen sogar eine eindeutige Verschlechterung der Verkostungsergebnisse gefunden, zu sehen in Abbildung 35.

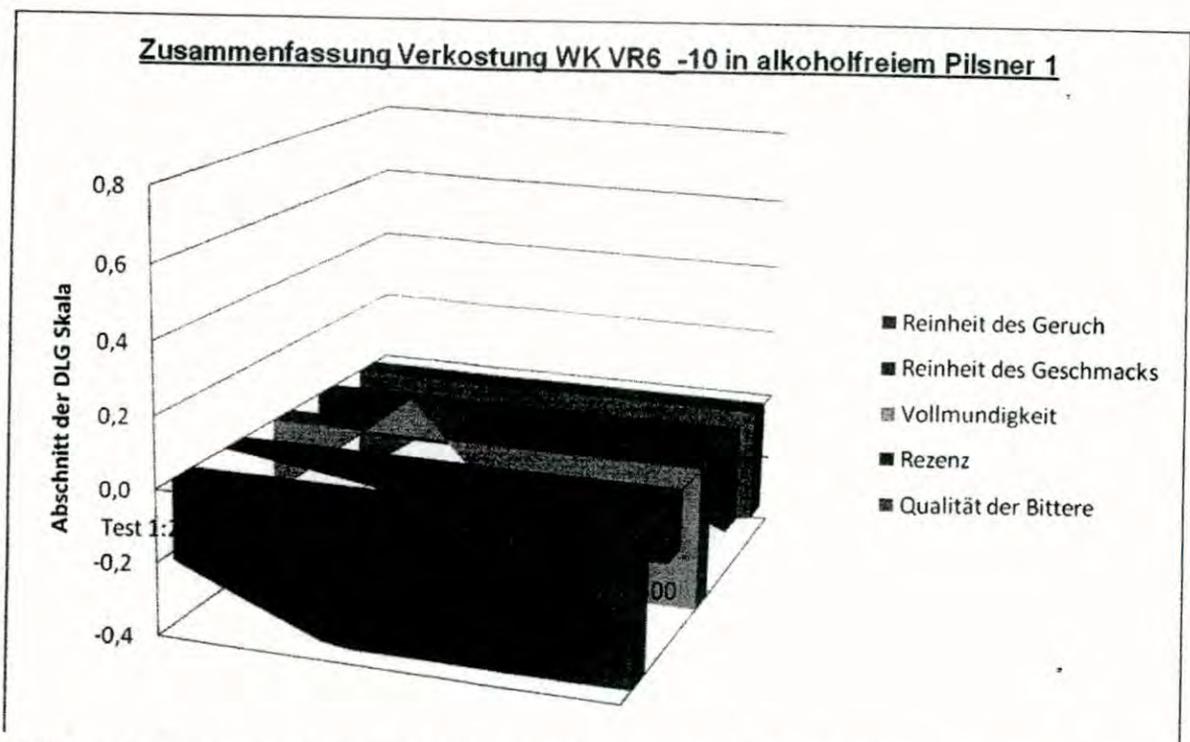


Abbildung 35: Verkostungsergebnisse von Weizenkondensat der Stufe 2 (-10°C) Versuchsreihe (5;-10°C) in alkoholfreiem Pilsner 1 ausgemischt

Wenn überhaupt konnte eine Verbesserung von Geschmack und Aroma für die Versuchsreihe 5/-10°C der resultierenden Biere nur bei Stufe 1 der Weizenkondensate und bei Stufe 2 der Pilsner Kondensate erkannt werden.

Aus diesen Verkostungsergebnissen lassen sich nun folgende Erkenntnisse schliessen. Weizenkondensat aus Stufe 1 zeigt einen eindeutig positiven Effekt in alkoholfreien Bieren die mittels gestoppter Gärung hergestellt wurden. Dahingegen wirkt sich die Zudosage von

Kondensaten aus Stufe 2 egal ob Weizen- oder Pilsnerkondensate eher positiv bei Bieren aus, die mittels Fallstromverddampfung hergestellt wurden. Bei Betrachtung aller Verkostungsergebnisse kann festgestellt werden, dass die Temperaturstufen 0/-15°C und 5/-15°C die durchschnittlich besseren Bewertungen zeigen und bei den Temperaturstufen 0/-10°C und 5/-10°C die Bewertungen eher neutral bis negativ sind. Dies zeigt, dass mit der niedrigeren Temperatur von -15°C auch mehr Aromakomponenten kondensiert werden und dem resultierenden Bier wieder zugeführt werden können.

3.4.3.2. Auswertung und Vergleich der Verkostungen in Zusammenfassung

Um nun einen besseren Überblick über die Gesamtergebnisse der Verkostung gewinnen zu können und auch einen Vergleich zwischen Pilsner- und Weizenkondensat zu ermöglichen, wurden die Verkostungsergebnisse über die verschiedenen Temperaturstufen zusammengefasst und nur noch in Stufe 1 und Stufe 2 getrennt. Eine Darstellung dieser Zusammenfassung ist in Abbildung 36 bis Abbildung 41 zu finden. Hier erfolgte die Durchschnittsberechnung über alle verkosteten Biere pro Pilsner- oder Weizenkondensat aufgeteilt auf die jeweiligen Ausmischstufen von 1:200 bis 1:500.

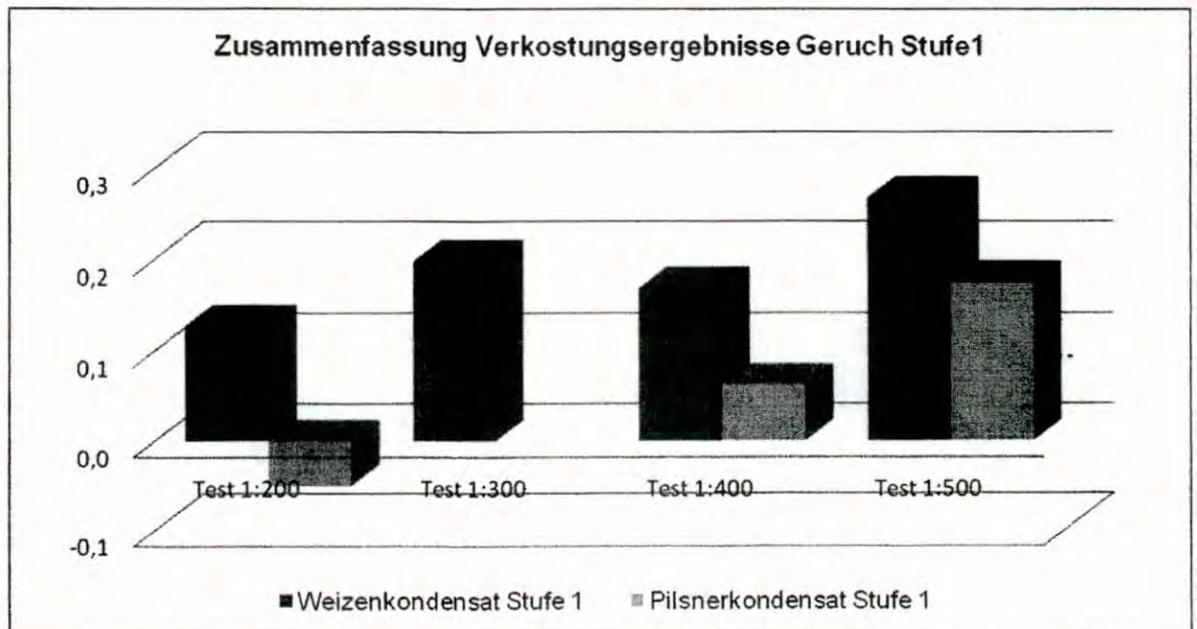


Abbildung 36: Zusammenfassung der Verkostungsergebnisse Stufe 1 Geruch

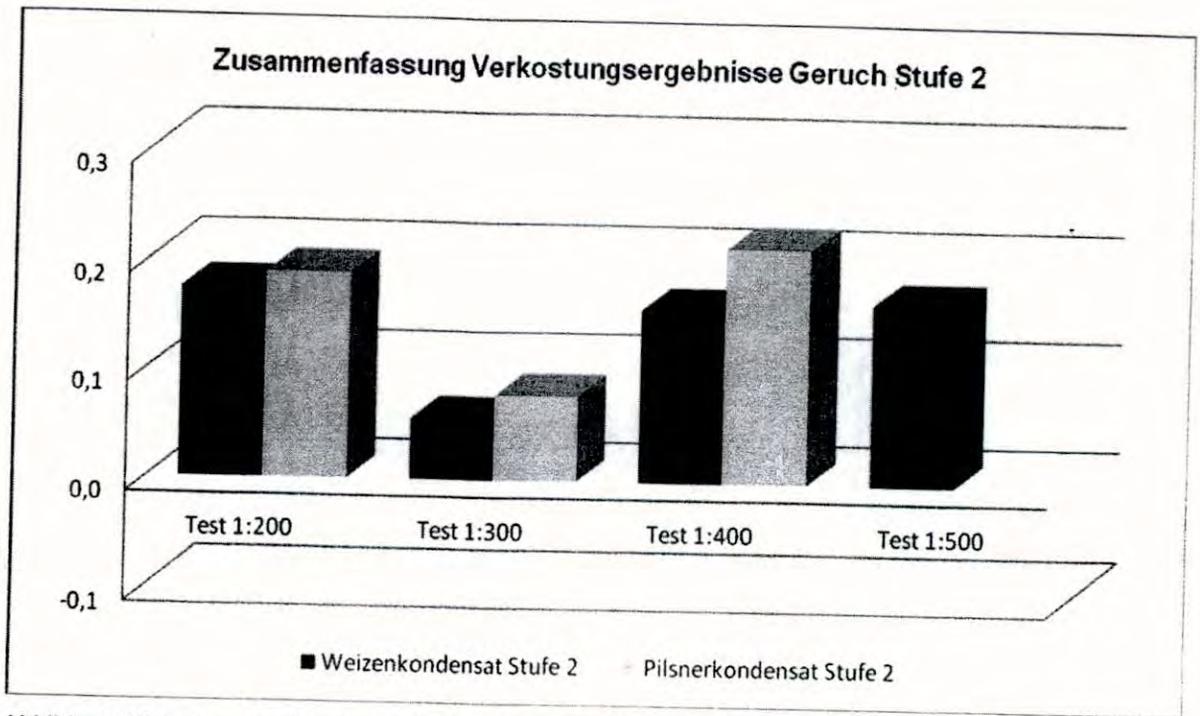


Abbildung 37: Zusammenfassung der Verkostungsergebnisse Stufe 2 Geruch

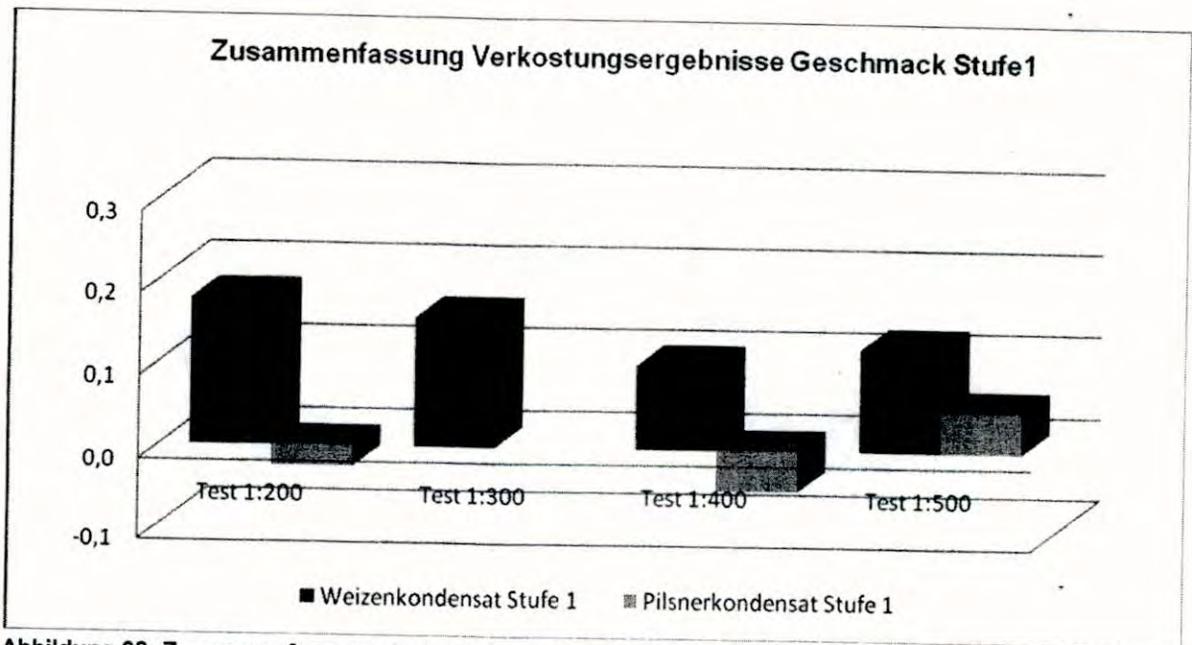


Abbildung 38: Zusammenfassung der Verkostungsergebnisse Stufe 1 Geschmack

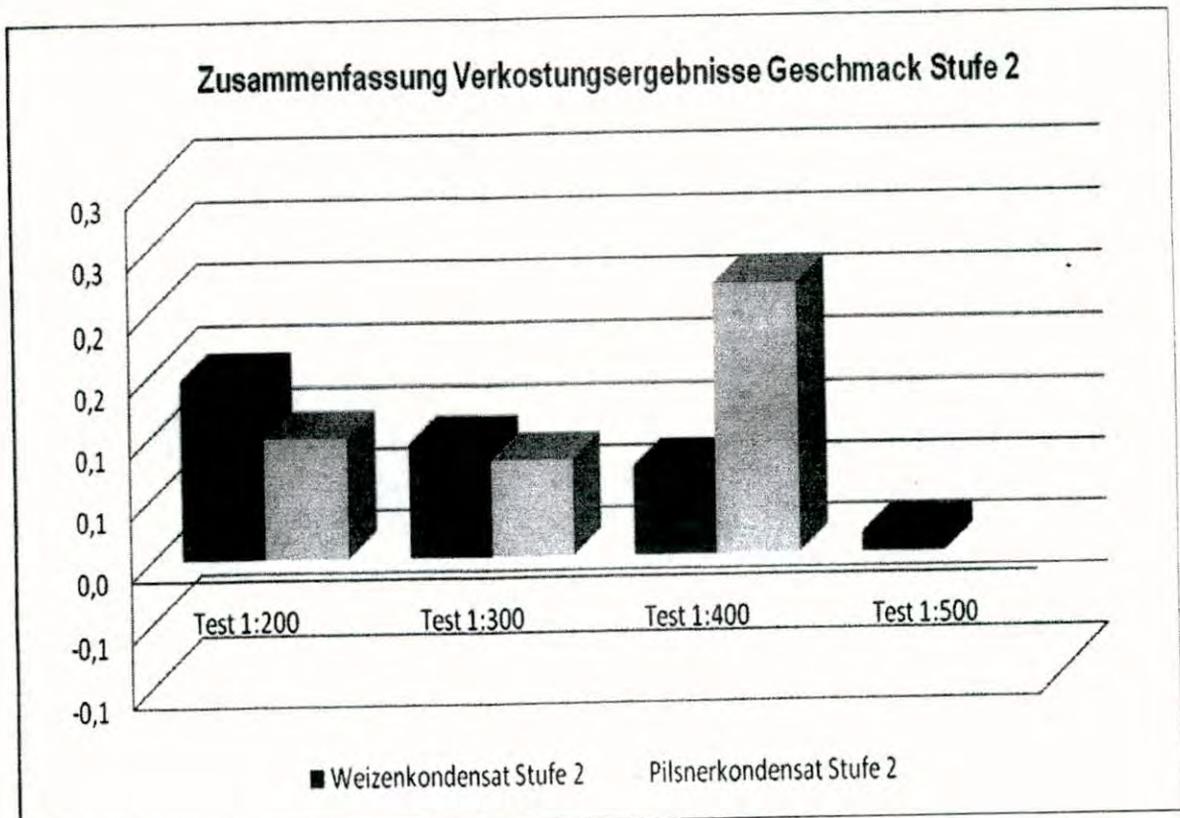


Abbildung 39: Zusammenfassung der Verkostungsergebnisse Stufe 2 Geschmack

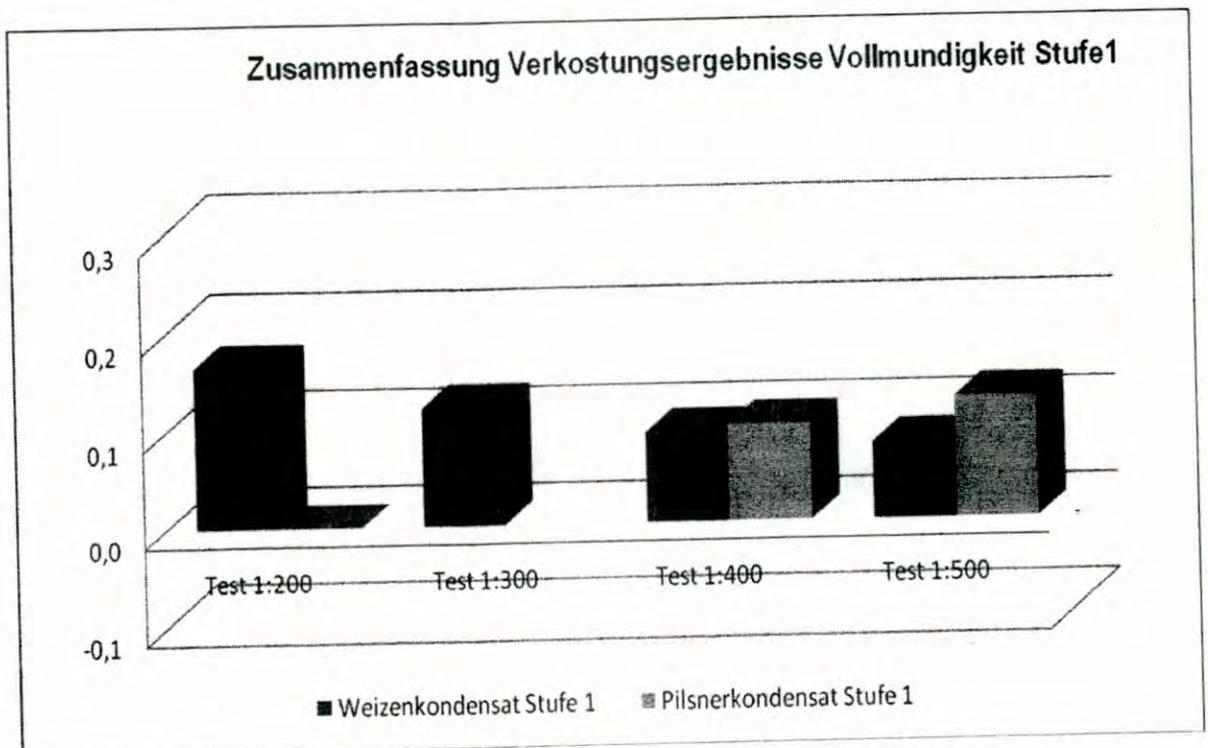


Abbildung 40: Zusammenfassung der Verkostungsergebnisse Stufe 1 Vollmundigkeit

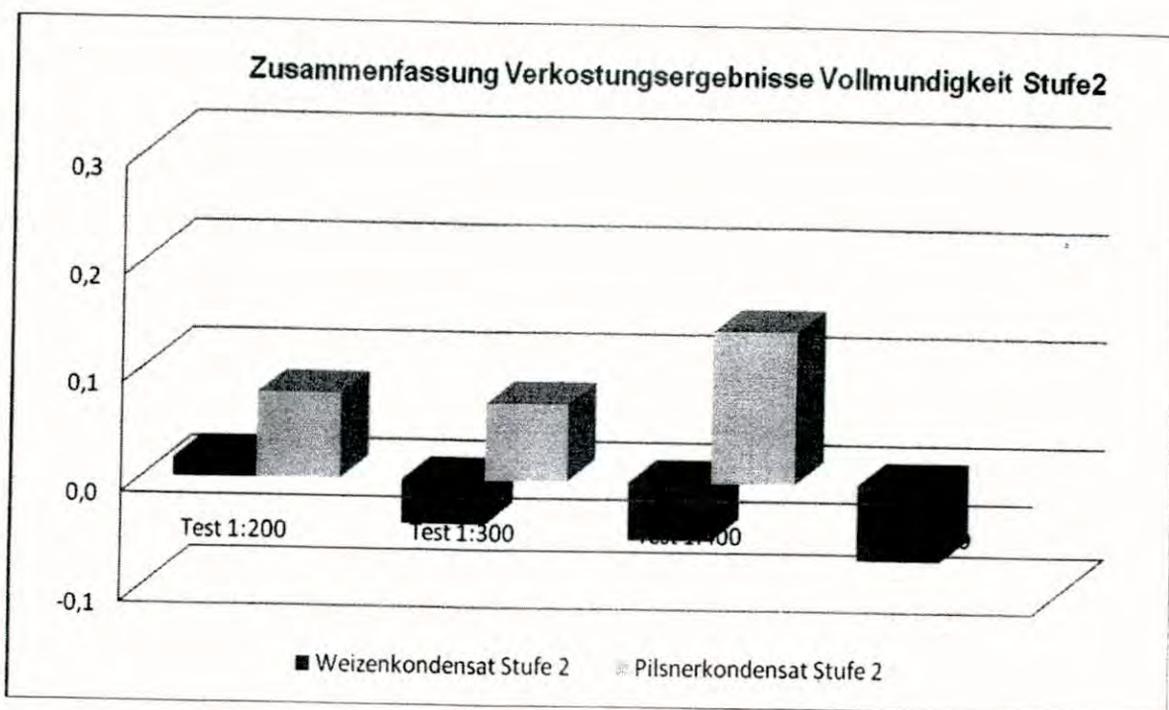


Abbildung 41: Zusammenfassung der Verkostungsergebnisse Stufe 2 Vollmundigkeit

Aus diesen Diagrammen lässt sich nun eindeutig ein positiver Einfluss der Weizenkondensate auf Geschmack und Geruch der resultierenden Biere feststellen. Dies ist in den Abbildung 36 bis Abbildung 40 deutlich zu erkennen. Bei der Vollmundigkeit ist nur in der Stufe 1 (Abbildung 40) eine Zunahme zu erkennen. Die Stufe 2 (Abbildung 41) grenzt sich hier deutlich von Stufe 1 ab und zeigt größtenteils sogar eine negativer Bewertung der Vollmundigkeit als im vergleichbaren Referenzbier.

Für die Pilsnerkondensate fallen die Ergebnisse nicht so eindeutig aus. Hier zeigt sich stets die Stufe 2 mit einer positiven Bewertung. In der Stufe 1 sind durchaus auch Ausmischungen mit negativer Bewertung detektierbar.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich nun schlußfolgern das ein Einsatz von Weizenkondensaten durchaus einen positiven Effekt auf das resultierende alkoholfreie Bier hat. Bezüglich des Geschmackes liegt das Optimum bei einer Ausmischung von ca. 1:200. Für eine Optimierung des Geruches ist eher eine Konzentration von 1:500 zu empfehlen. Für Pilsnerkondensate ist jedoch nur der Einsatz der 2. Kondensationsstufe empfehlenswert. Im Großen und Ganzen zeigt sich aber nur eine geringe Steigerung der Verkostungsbewertung im Bereich von 0,2- 0,3 Punkten.

Bei den durchgeführten Alterungsverkostungen war für die Pilsner Aromen wie auch für die Weizenaromen kein Einfluss feststellbar. So das davon ausgegangen werden kann, dass die Aromen während der Alterung abreagieren oder einfach durch die entstehenden Alterungskomponenten so überlagert werden, dass keine Verbesserung von Geschmack und Aroma mehr feststellbar ist. Dies ist beispielhaft für die Verkostung der Versuchsreihe (0/-15°C) in Abbildung 42 dargestellt.

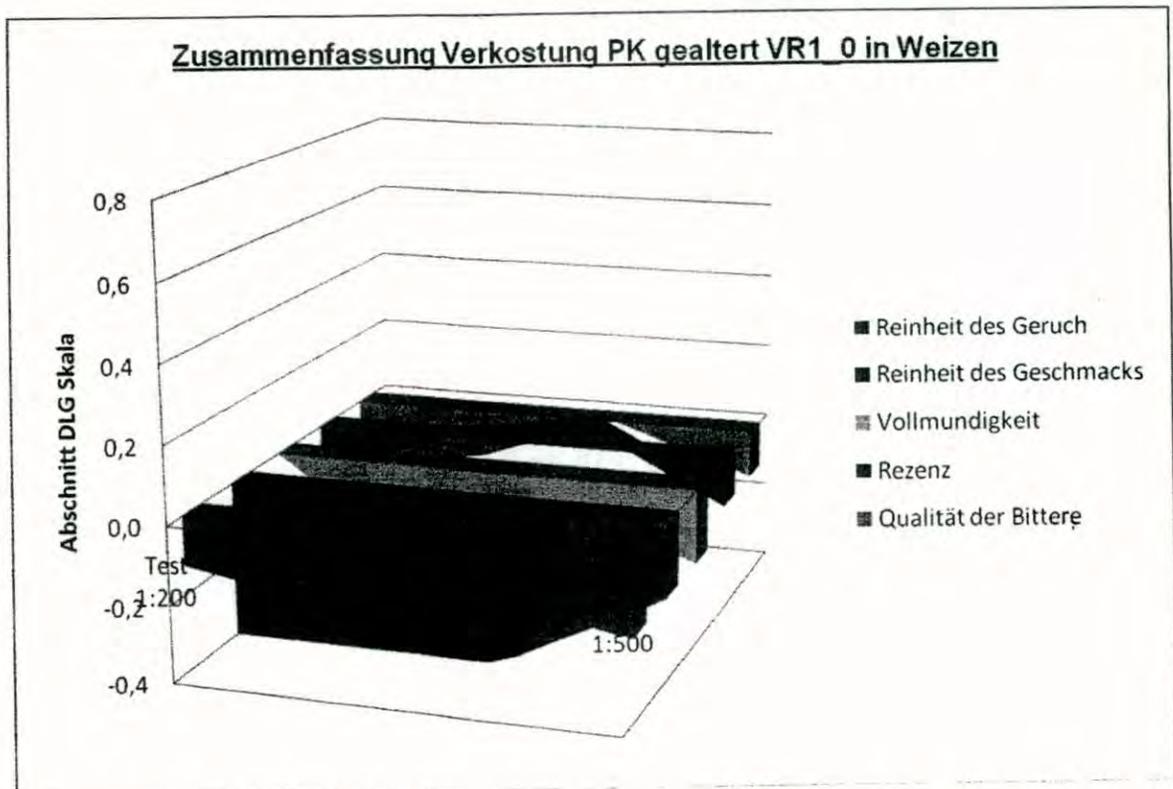


Abbildung 42: Ergebnisse der Alterungsverkostung von Weizencondensat der Stufe 1 (0°C) Versuchsreihe (0;-15°C) in alkoholfreiem Weizen ausgemischt

Mit diesen Ergebnissen kann nun festgestellt werden, dass die Ergebnisse der Kondensatanalytik bestätigt werden konnten. Die Weizencondensate, welche einen höheren Gehalt an Estern und höheren Alkoholen aufweisen, stellten sich auch in der Verkostung als die wirkungsvolleren Kondensate heraus. Allerdings bleibt die Steigerung im Geschmack und Aroma stark vom verwendeten Bier und dem eingesetzten Aroma abhängig. Die durchschnittliche Steigerung bildet durch die starken Schwankungen in der Bewertung der Biere bei weitem nicht die Möglichkeiten der Steigerung pro einzelner Biersorte ab.

4. Zusammenfassung:

Durch die Kondensation von Gärgasen aus der Bierwürzefermentation wurden flüchtige Aromasubstanzen wie Höhere Aliphatische Alkohole (HAA), Ester aber auch kurzkettige Fettsäuren (FS) gewonnen. Ziel war es, durch die Dosage der Kondensate in alkoholfreiem Bier die Sensorik zu verbessern, da diese Biere oft als „leer“ im Geschmack beschrieben werden. Die Kondensation der Gärgase erfolgte zweistufig mit verschiedenen Variationen der Kondensationstemperaturen in den Kühlstufen, wobei der CO₂-Gärgasstrom als Teilstrom (Bypass) von der CO₂-Sammelleitung entnommen wurde.

Da sich die Aromazusammensetzungen in unter- und obergärigen Bieren aufgrund der verschiedenen Hefen und Gärungstechnologien unterscheiden, wurden die Untersuchungen anhand der Vergärungen der Würze zu Alt-, Kölsch-, Pilsener-/ Export- sowie Weizen-Bier durchgeführt. Wie erwartet, waren die Konzentrationen an HAA und Estern aber auch an Ethanol und Acetaldehyd in den Kondensaten aus der Alt-, Weizen- und Kölsch-Fermentation am höchsten unabhängig von den Kondensationstemperaturen in Kühlstufe 1 und Kühlstufe 2. Es konnte eine Aufkonzentrierung der Aromasubstanzen festgestellt werden, da durchschnittlich 3-5fach höhere Konzentrationen gemessen wurden als im Bier vorhanden. Die höchsten Konzentrationen konnten in den Weizenbier-Kondensaten gefunden werden. Diese waren sogar um das 3-fache höher als in den Pilsener-Kondensaten. Die Fettsäurekonzentrationen hingegen zeigten für alle Fermentationen (Alt, Kölsch, Pils, Weizen) keine signifikanten Unterschiede. Ihre Konzentrationen lagen in der annähernd gleichen Größenordnung wie im Bier (~10 ppm).

Die Variationen der Kondensationstemperaturen verglichen mit den Untersuchungen der gleichen Fermentation, erbrachten hingegen keine signifikanten Konzentrationsunterschiede insbesondere bzgl. HAA und Ester. Die Dosage aller Kondensate erfolgte in den Verhältnissen 1:200 bis 1:500. Jedoch nicht in den Versuchen zu den Kölsch-Kondensaten. Hier wurden diese so dazu dosiert, dass die zulässigen Alkoholgehalte für alkoholfreies Bier 0,2; 0,3; 0,4 und 0,5 vol.%. Dieses war gleichbedeutend mit viel höheren Kondensatkonzentrationen im Bereich zwischen 1:200 bis 1:50 und damit auch mit deutlichen Fehlgeschmäckern wie dumpf, grasig oder zwiebel-röstartig.

Jedoch erzielten die Verkostungen der Biere, welche jeweils mit den Kondensaten der zweiten Kühlstufe aus der Variation 0/-15°C „präpariert“ wurden, tendenziell die besseren Ergebnisse. In den alkoholfreien Bieren (Pilsener, Weizen), in denen Kondensate aus der Weizenbier-Gärung zudosiert wurden, waren die Verkostungsergebnisse vergleichbar

positiver als mit Kondensaten der anderen Fermentationen. Die positiven Auswirkungen der dosierten Weizenbier-Kondensate zeigten sich insbesondere in alkoholfreien Bieren, die mittels gestoppter Gärung hergestellt wurden.

Die Alterungsverkostungen wurden bewusst nicht dargestellt, da diese verglichen mit der Referenz nicht signifikant besser oder schlechter abschnitten als die Frischverkostungen.

Eine definiert genaue Aussage darüber, welche Temperaturvariationen zur Kondensatgewinnung und welche Dosageverhältnisse am geeignetsten sind, um alkoholfreie Biere geschmacklich zu verbessern, konnte nicht getroffen werden.

Die Tendenz deutete jedoch daraufhin, dass für alle Versuche resp. gewonnenen Kondensate in den drei genannten Brauereien die Temperaturkombination 0°C/-15°C sowie die Dosageverhältnisse 1:200 bis 1:400 Potential für die geschmackliche Verbesserung alkoholfreier Biere bieten. Im Falle für „gestoppte Gärer“ könnten sowohl Kondensate der ersten als auch zweiten Kühlstufe verwendet werden. Für entalkoholisierte Biere zeigten lediglich Ausmischungen mit Kondensaten der zweiten Kühlstufe leichte verbesserte Sensorik.

Bei einem Anteil von ca. 5 % alkoholfreiem Bier am Gesamtjahresausstoss haben Überschlagsrechnungen gezeigt, dass für Dosageverhältnisse bis 1:300 die Kondensatgewinnung in dieser apparativen Konstellation völlig unzureichend ist (Tabelle 18).

Tabelle 18 Mengenbetrachtung für Kondensate zur Deckung der Ausmischvolumina

Ausmisch-verhältnis	Notwendige Menge Kondensat [ml/hl]	Verfügbares Kondensat basiert auf Versuchsergebnisse der Produktion	Kondensat auf Wasser aus CO ₂ -Produktion [ml/hl]	Kondensierbares aus Gesamt-Produktion [ml/hl]
		ml je hl alkoholfreies Bier (Annahme alkoholfreies Bier = 5% der Gesamtproduktion)		
1:100	1000			
1:200	500			
1:300	333	20 - 60		90 - 220
1:400	250			
1:500	200			

Vorschläge für anlagentechnische Optimierungen wären folgende:

- Elektronische Volumenstromregulierung angepasst an Gärphase und Temperaturdifferenz Gär- zu Soll-Kondensationstemperatur
- Kontrolle / Zeitintervalle für Enteisung
- Geschlossenes System zum Auffangen der Kondensate (100% luftfrei!)
- Ausmischeinheit

Es wird empfohlen, zu Beginn eine umfangreiche Analyse der Gärgaskondensate vorzunehmen, um eine statistische Aussage über deren Zusammensetzung zu erhalten. Die oben erwähnten anlagentechnischen Optimierungen sollten helfen, große Schwankungen bzgl. der Kondensatvolumina und der Zusammensetzungen zu vermeiden.

Ausblick:

Die gewonnenen Aromen aus den Gärgasströmen waren sehr positiv es konnte jedoch nur ein sehr geringer Teil der Aromen aus dem Gasstrom rückgewonnen werden. Ein weiterführender Gedanke zur Aromarückgewinnung wäre der Einsatz selektiver Membranen im CO₂-Abgasstrom. Ein ähnliches Verfahren findet bereits in dem in der Literatur genannte Patent Anwendung [11].

5. Auswertung Gesamt und Gegenüberstellung mit den Zielen des Forschungsvorhabens

Ziel des Forschungsvorhabens war die eingehende wissenschaftliche Untersuchung der kondensierbaren Gärgas-Aromen und ihre Wiederverwendbarkeit in der Produktion alkoholfreier Biere. Zusätzlich sollten Ausbeutebetrachtungen die Praktikabilität des Verfahrens für die Brauindustrie darstellen. Ein weiteres in diesem Forschungsvorhaben angestrebtes Ziel war die Beurteilung des Einsatzes einer Kondensationsanlage als erste Reinigungsstufe vor der CO₂-Rückgewinnung.

Die Ergebnisse, welche sich zu den aus den Vorversuchen und aus der Übersicht zum Stand der Forschung und Entwicklung ergebenden Ansatzpunkten, erzielt wurden, können wie folgt beschrieben werden:

- Verwendung der Kondensate zur organoleptischen Optimierung von alkoholfreien Bieren: Es konnte gezeigt werden, dass gewonnene Aromen aus dem Gärgasstrom in frischer Ausmischung alkoholfreie Biere sensorisch aufwerten. Im Besonderen alkoholfreie Biere aus einer „unvollständigen“ wurden positiver mit den ausgemischten Kondensaten bewertet. Das optimale Ausmischverhältnis findet sich in etwa bei 1:300.
- Ausbeutebetrachtung: Die verfügbaren Mengen an Aroma Kondensat sind jedoch nicht ausreichend um dieses Verfahren mit der hier dargestellten Zielstellung anzuwenden.
- Betrachtung der Verwendung des Verfahrens als erste Aufreinigungsstufe einer CO₂ Rückgewinnung: Die organische Belastung konnte mit dem angewandten Verfahren nicht reduziert werden und damit wird die Aufreinigung nicht unterstützt. Es zeigte sich aber auch, dass mit dem Verfahren nur ein sehr geringer Teil des vorhandenen Potentials an Aromen gewonnen werden kann. Damit kann das vorhandene Potential der Gärgasaromen mit diesem Verfahren nur kaum genutzt werden. Es zeigt sich aber, dass Anwendung anderer Verfahren zur Aromarückgewinnung aus Brauereigärgasen sinnvoll sein kann.

Die Ergebnisse des abgeschlossenen Forschungsvorhabens ermöglichen eine qualitative Beurteilung der mit dem Verfahren gewinnbaren Aromakondensate im Bezug auf die Optimierung von alkoholfreiem Bier. Ebenfalls ist eine Einschätzung der

Praktikabilität des Verfahrens mit verschiedenen Brauereitypen und Gärverfahren möglich. Damit wurden alle Ziele des Forschungsvorhabens erreicht.

Darüber hinaus zeigt das Forschungsvorhaben die Potentiale der Aromen im Gärgasstrom auf, welche ggf. mit anderen Verfahren genutzt werden können.

6. Verwendung der Zuwendung

Anders als im Forschungsantrag beschrieben stellten sich verschiedene in der Antragstellung nicht bedachte praktische Punkte heraus, welche zu einer Verzögerung des Projektes führten. So wurde die Versuchsanlage nicht wie im Antrag beschrieben für 4 Monate sondern für insgesamt 8 Monate bei der ersten Brauerei aufgestellt. In Abstimmung mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde daher beschlossen, die Standorte auf insgesamt drei über den Projektzeitraum zu verringern.

Über den Projektzeitraum ergab es sich so, dass eine wesentlich intensivere Betreuung der Anlage in den Brauereien notwendig war. Die Zuordnung des eingesetzten wissenschaftlichen Personals zu den einzelnen Arbeitspaketen blieb davon jedoch unberührt.

Der dargestellte Umfang der Ergebnisse macht die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit deutlich. Diese entspricht damit im vollen Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

7. Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft

Ziel ist die Forschungsergebnisse den besonders mittelständisch geprägten Unternehmen des Brauereisektors zugänglich zu machen. Dazu wurden bereits Vertreter aus verschiedenen mittleren Unternehmen im Projektbegleitenden Ausschuss während des Projektes eingebunden und die Durchführung der Versuche in den Brauereien begünstigte ebenfalls deren Einbindung. Darüber hinaus waren Anlagenhersteller bei der Durchführung der Versuche involviert. Gewonnene Aromen werden zudem von einem Aromahersteller getestet auf die Möglichkeit sie in anderen Produktionszweigen einzusetzen.

Die weitere Verbreitung der gewonnenen Erkenntnisse ist, bzw. wird durch die vielfältigen Organe und Aktivitäten der Forschungsstelle erfolgen. Die VLB in Berlin wird durch ca. 400 Mitgliedsbrauereien und –mälzereien sowie durch weitere Förderer aus Industrie und Handel getragen. Der überwiegende Teil dieser Mitgliedsbetriebe ist mittelständischer Natur. Für diese Unternehmen verlegt die VLB eine eigene Fachzeitschrift (Brauerei Forum) und veranstaltet regelmäßig Kongresse, in denen über Forschungsergebnisse berichtet wird. Zusätzlich werden Arbeitsergebnisse auf der eigenen Homepage und durch einen monatlichen „Newsletter“ veröffentlicht. Die VLB unterhält für ihre Mitglieder verschiedene Fachgremien, in denen regelmäßig die Arbeitsergebnisse mit Experten der Industrie und des Handels diskutiert werden, um weitere Anregungen für die eigenen Forschungsarbeiten zu erhalten.

Konkrete Transfermaßnahmen:

Bereits erfolgt:

- Vorstellung des Projektes im technisch-wissenschaftlichen Ausschuss der VLB Berlin, während der Oktobertagung 2011 in Berlin.
- 27. April 2012: Vorstellung der Projektergebnisse auf dem Dresdener Braueretag der VLB.
- Vorstellung der Abschlussergebnisse in einem Fachvortrag am auf der VLB Oktobertagung am 4. Oktober 2012 vor einem Fachpublikum vor rund 300 Teilnehmern und der Presse.
- Übersichtsartikel zum Thema Optimierung von Alkoholfreiem Bier erschienen in der Brauindustrie Ausgabe 11/2012, mit Verweisauf den Abschlussbericht

Geplant:

- Veröffentlichung der Ergebnisse als wissenschaftliche Artikel in renommierten wissenschaftlichen Magazinen, mit Verweis auf den Abschlussbericht.
- Verfügbarmachen des Abschlussberichtes über Kontakt an der VLB Berlin