

P. Schropp, T. Bruder und A. Forstner

Beurteilung des NIR-Verfahrens zur Messung des Alkoholgehalts und weiterer damit verbundener Parameter in Bier (Alcolyzer Beer)

Die Eignung des neuen Analysegerätes „Alcolyzer Beer“ der Fa. Anton Paar GmbH, Graz, wurde überprüft. Als Messprinzip für die Bestimmung des Alkoholgehalts dient hier ein neuartiges NIR-Verfahren. Als Grundlage zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit wurde die destillative Referenzanalyse als Vergleichsmethode herangezogen. Die Ergebnisse der NIR-Messungen an 119 verschiedenen Proben unterschiedlichster Art zeigen eine gute Übereinstimmung mit den destillativ ermittelten Werten sowohl für den Alkoholgehalt als auch für die daraus ermittelten Parameter wie Extrakt und Stammwürze. Erste Vergleichsuntersuchungen bei Ringanalysen bestätigen die Eignung dieses Messverfahrens für die Betriebs- und Qualitätskontrolle in der Brauerei.

BC 36 Bier

(Deskriptoren: Alkohol, Nahinfrarot-Spektroskopie, Bieranaly-sator.

Descriptors: Alcohol, near infrared spectroscopy, beer analyzer).

1 Einleitung

Als Referenzmethode zur Bestimmung von Stammwürze, Alkohol, Extrakt und Vergärungsgrad dient nach wie vor die Destillationsanalyse, welche somit auch von den staatlichen Untersuchungsämtern und den deutschen Zollbehörden herangezogen wird. Da diese Methode sehr zeitaufwendig ist, sind bereits seit langem Analysenautomaten auf dem Markt, welche diese äußerst wichtigen Bierparameter in wesentlich kürzerer Zeit ermitteln können. Derartige Automaten müssen jedoch neben ihrer einfachen und schnellen Handhabung auch hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit zur Destillation sowie ihrer Präzision überzeugen.

Seit kurzem ist mit dem Alcolyzer Beer der Fa. Anton Paar, Graz, ein Alkoholmessgerät auf dem Markt, welches den Alkohol über eine NIR- (Nahinfrarot-) Absorption ermittelt. Gekoppelt mit einem DMA 4500 Dichtemessgerät können mit diesem Biermessplatz somit alle oben genannten Parameter ermittelt werden.

2 Aufgabenstellung

Der Alcolyzer Beer soll durch Vergleich mit der Referenzmethode Destillation auf seine Leistungsfähigkeit hinsichtlich Präzision sowie Vergleichbarkeit zur Destillation untersucht werden. Hierzu wird der Alkoholgehalt in 119 verschiedenen Proben mit dem Alcolyzer Beer gemessen und die Ergebnisse mit denen der Destillation verglichen. Um auch diejenigen Parameter vergleichen zu können, bei denen der Alkoholgehalt in die Berechnung

einght (beispielsweise Stammwürze und wirklicher Extrakt), wird auch die Dichte mit dem DMA 4500 gemessen.

Die Proben wurden nach zwei Gesichtspunkten ausgewählt: Um die Leistungsfähigkeit des Geräts über einen möglichst großen Bereich hinweg beurteilen zu können sollten die Proben eine möglichst große Bandbreite unterschiedlicher Alkoholkonzentrationen aufweisen. Darüber hinaus sollten neben den unterschiedlichsten Biergattungen auch Biermischgetränke und Flavoured Bier miteinbezogen werden, um potentielle Einflüsse anderer Inhaltsstoffe auf die Alkohol-Messung untersuchen zu können. Zur Untersuchung kamen demnach 5 alkoholfreie Biere, 7 Schankbiere, 43 Vollbiere, 4 Biermischgetränke, 5 Flavoured Biere, 4 Spezialbiere (Honigbier, Malztrunk, Nährbier) und 51 Starkbiere.

3 Durchführung

Probenvorbereitung: Die Proben wurden vor der Analyse nach MEBAK-Vorschrift (1) durch Schütteln und Filtration entgast. Bei beiden Methoden (Destillation und Biermessplatz) wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zur Ermittlung der Wiederholbarkeit r wurden 9 Proben einer zwanzigfachen Analyse unterzogen.

Destillationsanalyse: Destillation des entkohlensäurten Bieres gemäß MEBAK-Vorschrift (1) und Bestimmung der Dichte des Destillates und Destillationsrückstandes mittels Biegeschwinger (DMA 4500). Ermittlung des wirklichen Extrakts aus dem Destillationsrückstand nach der Rohrzuckertafel von Goldiner/Kleemann, Kämpf. Ermittlung des Alkoholgehalts aus dem Destillat nach OIML-Tabelle (2). Berechnung der Stammwürze gemäß Balling-Formel.

Biermessplatz: Bestehend aus einem automatischen Probengeber (SP-1m), einem Dichtemessgerät mit Biegeschwinger (DMA 4500) sowie dem Alcolyzer Beer (zur Ermittlung des Alkoholgehalts durch NIR-Absorptionsmessung). Sämtliche Komponenten stammen aus dem Hause Anton Paar GmbH, Graz (Österreich). Aus den beiden Messwerten „wahre Dichte“ (g/cm^3) sowie „Alkohol“ (% vol) werden folgende Parameter errechnet: relative

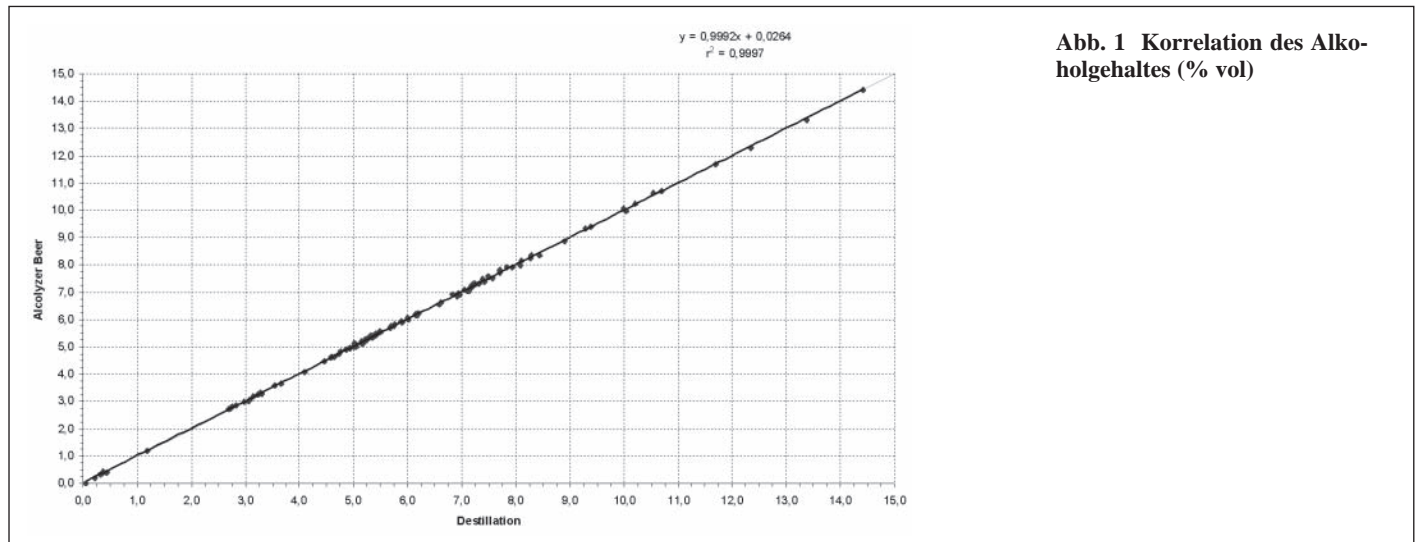


Abb. 1 Korrelation des Alkoholgehaltes (% vol)

Dichte, Alkohol (GG%), wirklicher Extrakt (GG%), scheinbarer Extrakt (GG%), Stammwürze (GG%), scheinbarer und wirklicher Vergärungsgrad (%) sowie der Brennwert (kJ/100 ml). Aus Platzgründen wird in dieser Arbeit nur auf die Parameter Alkohol, wirklicher Extrakt und Stammwürze eingegangen.

Die Alkohol-Messung mittels NIR-Absorption erfolgt im Wellenlängenbereich zwischen 1150 und 1200 nm. Einflüsse anderer Probenbestandteile auf die Absorption werden durch die Wahl dieses kleinen, alkoholspezifischen Spektralbereichs eliminiert.

Zu Beginn eines jeden Messtages wurde – wie vom Hersteller empfohlen – eine Kontrollmessung mit dest. Wasser durchgeführt. Falls dieser Wert außerhalb des Toleranzbereichs lag – was bei Durchführung dieser Arbeit selten der Fall war – wurde eine neue Kalibrierung mit Wasser und einer etwa 10%igen Ethanol-Lösung durchgeführt (2-Punkt-Justierung).

4 Ergebnisse

Beurteilung der Richtigkeit

Nach wie vor gilt die Destillationsanalyse als Referenzmethode bei der Bestimmung von Stammwürze, Alkohol und Extrakt. Dementsprechend muss auch weiterhin als Richtigkeit einer Analysenmethode deren Abweichung zur Destillation definiert werden.

Abbildung 1 zeigt die Korrelation der 119 Destillations- sowie Alcolyzer-Werte für den Alkoholgehalt (% vol). Wie bereits beschrieben, wurde eine möglichst große Bandbreite unterschiedlicher Alkoholkonzentrationen angestrebt. Die Alkoholgehalte der 119 Proben reichten von 0,01 % vol bis hin zu 14,40 % vol und

gehen somit über den vom Hersteller angegebenen Messbereich (0 bis 12 % vol) hinaus. Daher kann eine Aussage hinsichtlich der Richtigkeit über einen sehr großen Konzentrationsbereich hinweg getroffen werden. Wie aus dem sehr guten Wert für das Bestimmtheitsmaß r^2 zu erkennen ist, stimmen die Ergebnisse des Alcolyzers signifikant mit den Destillationswerten überein. Sogar die beiden Biere mit extrem hohem Alkoholgehalt (13,3 und 14,4 % vol) lieferten in dieser Untersuchung gute Ergebnisse. Die sehr gute Korrelation gilt auch für Nicht-Standard-Biere; Einflüsse auf die Alkohol-NIR-Messung von Inhaltsstoffen, die in Biermischgetränken und Flavoured Bier auftreten, sind somit nicht erkennbar. Auch die Parameter Stammwürze und wirklicher Extrakt, welche aus dem Alcolyzer-Wert und dem Dichtewert des DMA 4500 errechnet werden, stimmen hinsichtlich der Linearität sehr gut mit den Destillationswerten überein (siehe Tabelle 1).

Um das Ausmaß der Abweichung vom Destillationswert zu ermitteln, werden in Abbildung 2 bis 4 die Differenzen zwischen den beiden Verfahren dargestellt (Differenz = „Messwert Biermessplatz“ minus „Messwert Destillation“). Die maximale Abweichung des Biermessplatzes beträgt beim Alkohol 0,11 % vol, beim wirklichen Extrakt 0,04 GG% sowie bei der Stammwürze 0,20 GG%. Diese Abweichungen sind sehr gering, zumal bei diesen Diskrepanzen auch die der Destillation zugrundeliegende Streuung miteinberechnet werden muß (laut (1) beträgt die Wiederholbarkeit r der Destillation 0,08 beim Alkohol sowie 0,15 bei der Stammwürze, für den wirklichen Extrakt liegen keine Angaben vor).

Die Abweichung des Mittelwerts aus den zugrunde liegenden 119 Proben beträgt 0,02 % vol beim Alkohol, 0,04 GG% bei der Stammwürze sowie 0,01 GG% beim wirklichen Extrakt. Diese Abweichungen sind statistisch gesehen nicht signifikant und

Tabelle 1 Korrelation zwischen Destillation und Biermessplatz

Parameter	Anzahl der Proben	Bandbreite	Bestimmtheitsmaß r^2
Alkohol (% vol)	119	0,01 % vol bis 14,40 % vol	0,9997
wirkl. Extrakt (GG%)	119	2,03 GG% bis 11,35 GG%	0,9999
Stammwürze (GG%)	119	4,78 GG% bis 28,30 GG%	0,9997

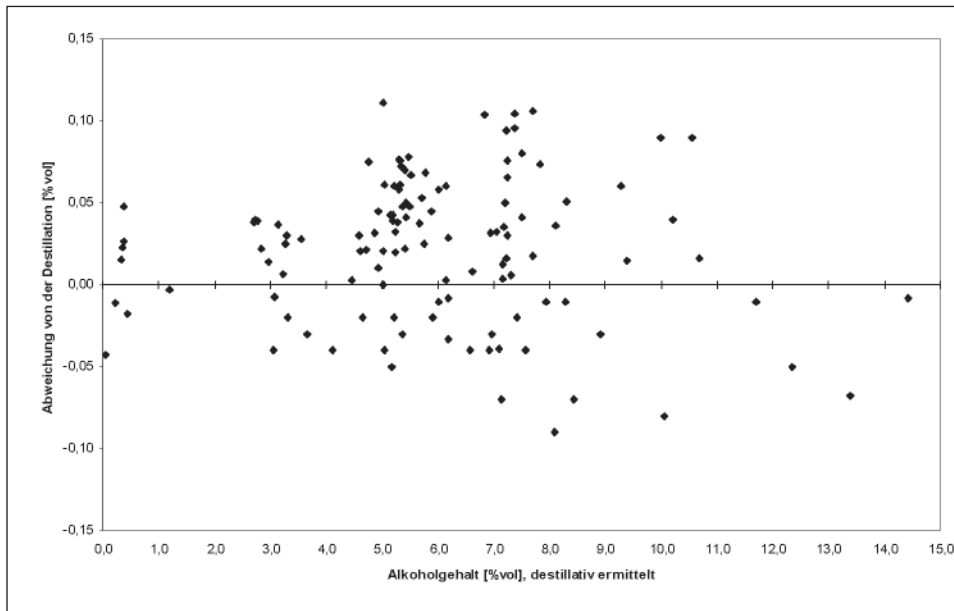


Abb. 2 Alkohol: Abweichung Alcolyzer Beer von der Referenzmethode Destillation

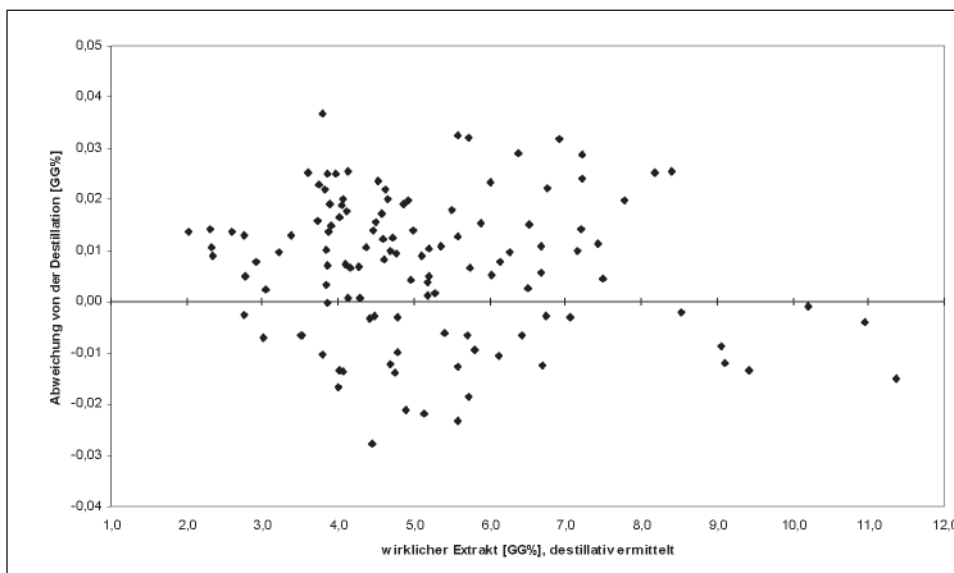


Abb. 3 Wirklicher Extrakt: Abweichung Biermessplatz von der Referenzmethode Destillation

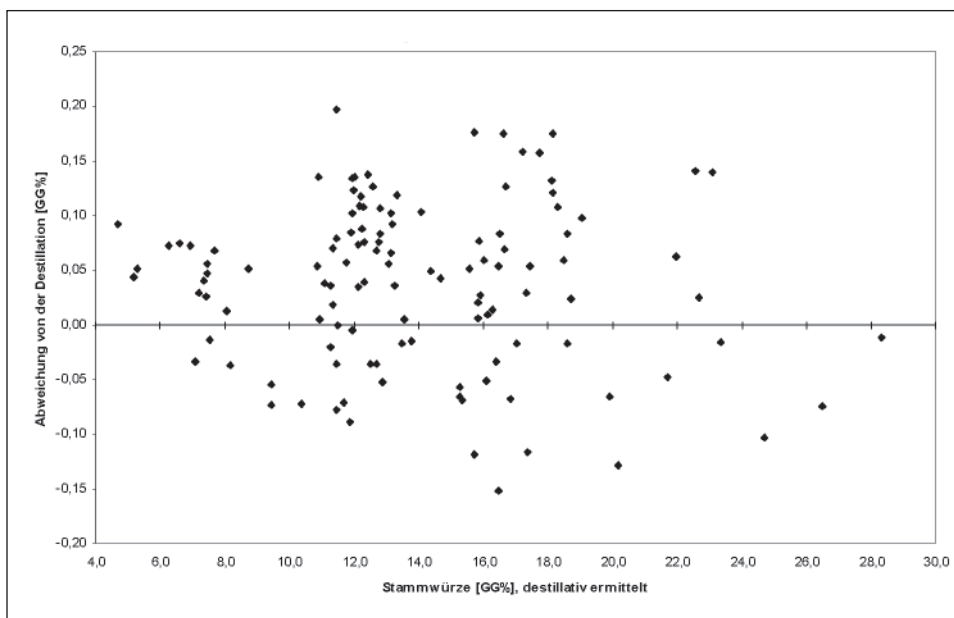


Abb. 4 Stammwürze: Abweichung Biermessplatz von der Referenzmethode Destillation

	Wiederholbarkeit r			
	alkoholfr. Bier	Schankbier	Vollbier	Starkbier
Alkohol	0,01	0,01	0,02	0,03
wirklicher Extrakt	0,01	0,01	0,01	0,01
Stammwürze	0,02	0,02	0,03	0,05

somit vernachlässigbar. Wie die Abbildungen 2 bis 4 zeigen, sind diese Abweichungen zudem unabhängig vom absoluten Wert des Alkohols, des wirklichen Extraktes und der Stammwürze, so dass sowohl alkoholfreie Biere, als auch Leichtbiere, Vollbiere, Starkbiere sowie Biermischgetränke und Flavoured Bier mit dem Biermessplatz Alcozyler Beer / DMA 4500 mit sehr hoher Übereinstimmung zur Destillation gemessen werden können.

Beurteilung der Präzision

Zur Beurteilung der Präzision einer Analysenmethode wird die Wiederholbarkeit r bzw. die Vergleichbarkeit R herangezogen (zur Definition dieser statistischen Parameter siehe (3)). Da als Voraussetzung für die Beurteilung der Vergleichbarkeit R eine repräsentative Anzahl an Geräten bereits auf dem Markt sein muss, entfällt in dieser Arbeit die Beurteilung dieses statistischen Parameters.

Aus der 20-fach-Bestimmung an insgesamt 9 verschiedenen Proben konnten die in Tabelle 2 angegebenen Präzisionsdaten für die Wiederholbarkeit r ermittelt werden. Vergleicht man diese Daten mit den bei Ringanalysendurchgängen ermittelten Daten für andere Bierautomaten (4), so weisen die für den Biermessplatz Alcozyler Beer / DMA 4500 berechneten Werte eine noch bessere

Wiederholbarkeit auf. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass sich die hier ermittelten Werte nur auf das eine bei dieser Arbeit herangezogene Gerät beziehen. Um die Daten richtig miteinander vergleichen zu können, bedarf es der Ermittlung dieses statistischen Parameters im Rahmen von Ringanalysendurchgängen, sobald eine repräsentative Anzahl dieses Gerätetyps auf dem Markt ist.

Praxisvergleich im Rahmen eines Ringversuchs

Ein erster Praxisvergleich des neuen Biermessplatzes Alcozyler Beer / DMA 4500 wurde bei drei Ringanalysendurchgängen vorgenommen. Hierzu wurden die bei 9 verschiedenen Bieren auf dem Biermessplatz ermittelten Werte den Mittelwerten der anderen Methoden (Refraktometrie, SCABA, Dichte/Schall) gegenübergestellt und die Abweichung all dieser Methoden zur Destillation dargestellt. Die Werte der anderen Methoden stammen dabei aus einer repräsentativen Anzahl von Ringanalysenteilnehmern, welche das entsprechende Messverfahren benutzen.

Die Abbildungen 5 bis 7 zeigen diesen Vergleich für die Parameter Alkohol, wirklicher Extrakt und Stammwürze. Die bei der Refraktometrie zu erkennenden drastischen Abweichungen gerade im hohen Alkohol- bzw. Stammwürzebereich wurden in der

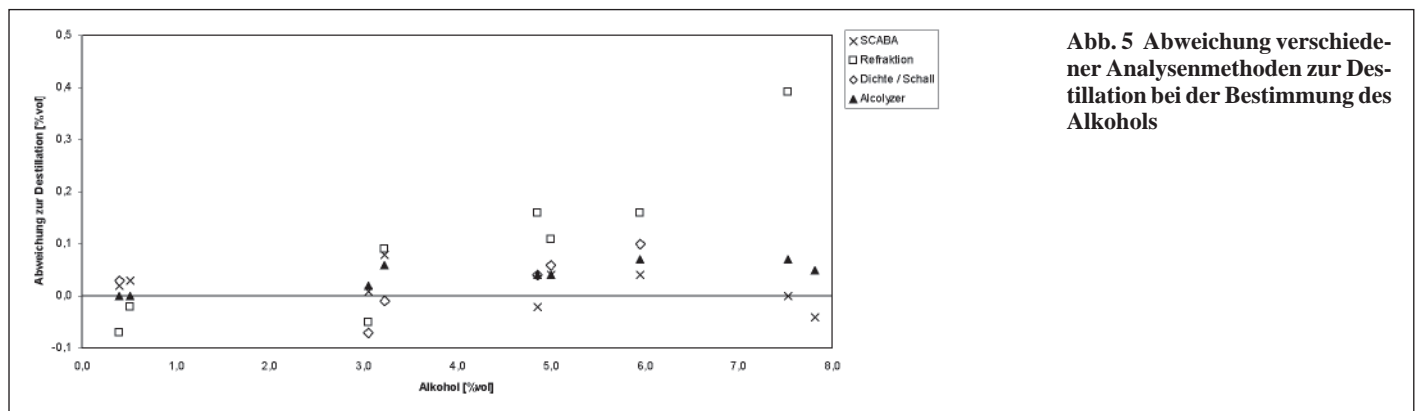


Abb. 5 Abweichung verschiedener Analysenmethoden zur Destillation bei der Bestimmung des Alkohols

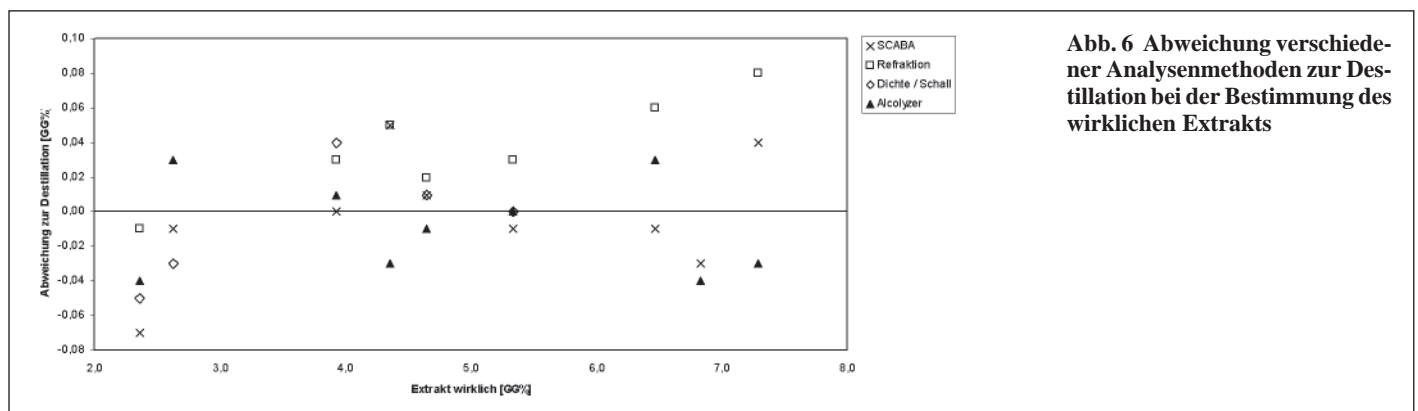


Abb. 6 Abweichung verschiedener Analysenmethoden zur Destillation bei der Bestimmung des wirklichen Extrakts

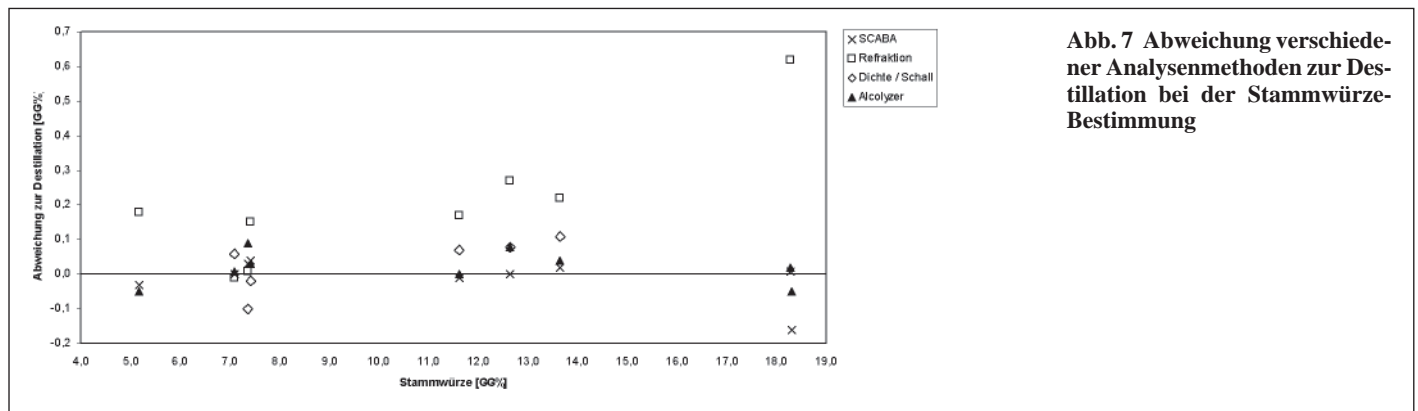


Abb. 7 Abweichung verschiedener Analysemethoden zur Destillation bei der Stammwürze-Bestimmung

Literatur bereits hinreichend beschrieben (4). Der Biermessplatz Alcolyzer Beer / DMA 4500 zeigt hingegen eine ähnlich gute Übereinstimmung zur Destillation wie die beiden anderen automatisierten Verfahren SCABA und Dichte/Schall. Dies gilt für alle drei Parameter und für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich bei diesen Parametern.

5 Zusammenfassung

Der neue Biermessplatz, bestehend aus dem neuen Alcolyzer Beer (zur direkten Bestimmung des Alkoholgehalts über NIR-Messung) sowie dem bereits seit längerem auf dem Markt befindlichen DMA 4500 (zur Dichtemessung des entkohlensäurten Bieres) erfüllt die Erwartungen hinsichtlich der Richtigkeit der ermittelten Analysendaten. Dies zeigt sich an der geringen Abweichung der an 119 Proben ermittelten Messwerten zur Destillation. Ursache für die sehr gute Korrelation zur Destillation ist sicherlich die Tatsache, dass mit Hilfe der NIR-Absorption der Alkoholgehalt *direkt* bestimmt wird (im Gegensatz zur Refraktometrie und zur Schallmessung). Dies macht sich gerade bei Messungen von Nicht-Standard-Bieren positiv bemerkbar, die ohne Einbußen an Vergleichbarkeit ebenfalls mit diesem System mit hoher Zuverlässigkeit gemessen werden können.

Auch die Präzision, ausgedrückt als Wiederholbarkeit r, sowie die gute Vergleichbarkeit mit der Destillation in ersten Praxisversuchen bei Ringanalysen zeigen die Eignung des Geräts. Zu gegebener Zeit (bei ausreichender Anzahl an Geräten auf dem Markt) können die hier gewonnenen Erkenntnisse über repräsentative Ringanalysenauswertungen an einer statistisch gesicherten Anzahl an Geräten auf weitere Parameter wie Vergleichbarkeit ausgeweitet werden, um somit eine genaue Einschätzung der Leistungsfähigkeit dieses Gerätes zu erhalten.

6 Summary

Schropp, P., Bruder, T., and Forstner, A.: Evaluation of the NIR method for measuring the alcohol content and other connected parameters in beer (Alcolyzer Beer) — Monatsschrift für Brauwissenschaft 55, No. 11/12, 212 – 216, 2002

BC 36 Beer

The suitability of the new analysis device “Alcolyzer Beer”, produced by Fa. Anton Paar GmbH, Graz, Austria, was tested. The measuring principle, which determines the alcohol content is based on a novel NIR method.

As a basis of the performance evaluation, the distillate reference analysis has been chosen as a comparative method. The NIR measurement results of 119 different samples showed a good correlation with the ones found by using the distillate method both for the alcohol content and the subsequent parameters like extract and original extract. First comparative studies in ring analyse verify the suitability of this method for operations and quality control in breweries.

Schropp, P., Bruder, T., et Forster, A.: Evaluation d’un procédé pour la mesure de la teneur en éthanol et d’autres paramètres liés dans la bière (Alcolyzer Beer) — Monatsschrift für Brauwissenschaft 55, No 11/12, 212 – 216, 2002

BC 36 Bière

L’aptitude du nouvel instrument « Alcolyzer Beer » de la Société Anton Paar Sàrl, Graz, a été examinée. Le principe de mesure pour la détermination de la teneur en éthanol est basé sur un nouveau procédé NIR. La base pour l’évaluation de la capacité de l’instrument comme méthode comparative est la méthode de référence par distillation. Les résultats de 119 déterminations par NIR de différents échantillons de plusieurs provenances montraient une bonne relation avec les valeurs obtenues par distillations aussi bien pour la teneur en éthanol et les paramètres obtenus tels que l’extrait et la densité du moût primitif. Les premiers examens de comparaison de tests inter-laboratoires confirment l’aptitude de la méthode de détermination pour le contrôle de fabrication et de la qualité en brasserie.

7 Literatur

1. Brautechnische Analysemethoden der MEBAK, Band II, 3. Auflage, 1993.
2. Rosendal, I., und Schmidt, R.: The Alcohol Table for Beer Analysis and Polynomials for Alcohol and Extract, Monatsschrift für Brauwissenschaft 40, Nr. 8, 334 – 338, 1987.
3. Schropp, P., und Stempf, W.: Beurteilung analytischer Qualitätsparameter bei Bier, Teil I: Ringanalysen – eine effektive Methode zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des eigenen Qualitätssicherungs-labors, Monatsschrift für Brauwissenschaft 54, Nr. 5/6, 119 – 126, 2001.
4. Schropp P., Stempf W.: Beurteilung analytischer Qualitätsparameter bei Bier, Teil II: Stammwürze, Alkohol, Extrakt (scheinbar und wirklich) und Ausstoßvergärungsgrad, Monatsschrift für Brauwissenschaft 54, Nr. 7/8, 149 – 158, 2001.

(Manuskripteingang: 11. 6. 2002)