

# **Entwicklung und Optimierung eines Fluoreszenzensors zum Monitoring von Sauerteigfermentationen**

Von der Naturwissenschaftlichen

Fakultät der

Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

**DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN**

-Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Bianca Grote**

geboren am 09. Dezember 1979 in Hannover

2011

**Referent:** Prof. Dr. Bernd Hitzmann  
**Korreferent:** Prof. Dr. Thomas Scheper  
**Tag der Promotion:** 30. März 2011

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Ich versichere ferner, dass die Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

---

Bianca Grote

Hannover, Dezember 2010

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum zwischen März 2007 und Dezember 2010 am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Hitzmann angefertigt. Ihm gebührt mein herzlicher Dank für die interessante Aufgabenstellung und seine freundliche, engagierte Betreuung. Die zahlreichen Anregungen und Diskussionen haben diese Arbeit maßgeblich bereichert.

Herrn Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein herzlicher Dank gilt der Firma IsernHäger GmbH & Co. KG, insbesondere Herrn Fridjof Olms für die thematische und finanzielle Grundlage dieser Arbeit. Herrn Thomas Sender, Herrn Ralf Freihoff und Herrn Dr. Torsten Zense möchte ich für die gute Zusammenarbeit bei diesem Projekt danken. Weiterhin bedanke ich mich bei den Mitarbeitern im Backstuben-Bereich für die Hilfe in und außerhalb der Backstube. Allen Mitarbeitern gebührt mein Dank für die freundliche Aufnahme und das gute Arbeitsklima, welches meine Besuche bei IsernHäger immer sehr angenehm gestaltet haben.

Herrn Johann Berchtold und Herrn Norbert Lötze von der Harry-Brot GmbH danke ich sehr herzlich für die finanzielle Unterstützung und das große Interesse an meiner Arbeit. Herrn Udo Petersen danke ich herzlich für die Gelegenheit, meine Messungen an einem industriellen Prozess durchzuführen. Die Besuche bei der Harry-Brot GmbH Hannover waren stets eine Bereicherung meiner Arbeit.

Bei Herrn Dr. Patrick Lindner und möchte ich mich herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die Programmierung der ersten FluriSoft-Version bedanken. Danke für alles!

Herrn Olivier Paquet-Durand danke ich für die Programmierung weiterer FluriSoft-Versionen.

Herrn Dr. Andreas Haeger und Herrn Dr. Groebel danke ich für die Unterstützung bei der Charakterisierung der Flurimat-Bauteile.

Für die Durchführung von Fluoreszenzmessungen und die Berechnung unzähliger chemometrischer Modelle danke ich Herrn Alexander Hammerschmidt, Herrn Shaobin Lu, Frau Nadine Schebitz und Frau Isabel Lanfermann.

Der Elektronikwerkstatt sowie der Feinmechanikwerkstatt danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Hardware und für den Bau der Prototypen.

An Frau Martina Weiss geht mein herzlicher Dank für die Hilfe bei allen Problemen in Laborfragen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie danke ich für die angenehme Atmosphäre, die anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit. An den Arbeitskreis Hitzmann geht mein besonderer Dank für das ausgezeichnete Arbeitsklima und eine schöne Zeit in und außerhalb der Uni.

Meiner Familie danke ich für ihre jahrelange Unterstützung. Ohne sie wären mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

## Kurzfassung

Bei der industriellen Herstellung von Brot ist die Überwachung wichtiger Prozessgrößen wie pH-Wert und Säuregrad unabdingbar, um eine gleichbleibend hohe Qualität zu erhalten. Dies lässt sich mit Hilfe der 2D-Fluoreszenzspektroskopie erzielen, ist jedoch bisher mit einem hohen Kosten- und Zeitaufwand verbunden. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Güte von Vorhersagen des pH-Werts und des Säuregrads von Sauerteigfermentationen aus Fluoreszenzspektren. Es sollte analysiert werden, welche die geringste Anzahl an Wellenlängenkombinationen ist, die noch zu einer aussagekräftigen Vorhersage führt. Auf deren Grundlage sollte ein kostengünstiger Sensor zum Monitoring von Sauerteigfermentationen entwickelt und seine Funktionstüchtigkeit in der Anwendung beurteilt werden.

Es wurden Sauerteigfermentationen durchgeführt und mit einem breitbandigen 2D-Fluoreszenzspektrometer beobachtet. Zusätzlich dazu wurden Teigproben entnommen und auf ihren pH-Wert und Säuregrad hin untersucht. Die aus jeweils 120 gemessenen Wellenlängenkombinationen bestehenden 2D-Fluoreszenzspektren und die Offlinedaten wurden zur Berechnung mathematischer Modelle für jede dieser Prozessgrößen herangezogen, welche anschließend zur Vorhersage der Prozessgrößen unter Verwendung weiterer Spektren dienten. Anhand des Fehlers der Vorhersagen wurden aus den 120 Wellenlängenkombinationen mit Hilfe von Optimierungsstrategien drei ausgewählt, die zu mittleren Fehlern der Vorhersage von 6,2 % für den pH-Wert und 13,6 % für den Säuregrad führten. Unter Verwendung dieser drei Wellenlängenkombinationen wurde ein Fluoreszenzsensor entwickelt, der auf der Grundlage von Onlinefluoreszenzmessungen eine Beurteilung des Zustands von Sauerteigfermentationen ermöglicht. Der erste Prototyp (Flurimat I) konnte nacheinander die Fluoreszenzintensität drei einzelner Wellenlängenkombinationen messen. Dies geschah über eine zyklische Anordnung von LEDs und Photodioden mit entsprechenden Filtern. Mit geeigneten Kalibrationsmodellen wurde die Vorhersage wichtiger Prozessgrößen (pH-Wert, Säuregrad, Lactatkonzentration, Acetatkonzentration) aus den gemessenen Fluoreszenzintensitäten ermöglicht. Eine Optimierung des Flurimat I führte zum Flurimat Ia, der alle neun mit den vorhandenen Bauteilen maximal möglichen Wellenlängenkombinationen messen kann. Dies trug zur Verbesserung der Vorhersagen bei. Beide Flurimaten wurden an einer Sauerteiganlage eines Kleinbetriebes, im Labormaßstab und offline an einem industriellen Produktionsprozess eingesetzt. Die mittleren Fehler der Vorhersagen liegen für den pH-Wert bei 4,3 % und für den Säuregrad bei 9,4 %. Für den Einsatz in industriellen Prozessen wurde der Flurimat II entwickelt. Dazu wurde das im Lebensmittelbereich nicht zulässige Quarzglas durch ein Kunststofffenster ersetzt und die verwendeten Wellenlängenkombinationen sowie die Software entsprechend angepasst. Die Elektronik wird durch ein spritzwassergeschütztes Gehäuse geschützt. Die mittleren Fehler der Vorhersage der mit dem Flurimat II beobachteten Fermentationen betragen 5,2 % für den pH-Wert und 10,3 % für den Säuregrad. Mit den entwickelten Flurimaten konnte gezeigt werden, dass eine Vorhersage wichtiger Prozessgrößen der Sauerteigfermentation basierend auf einer kleinen Anzahl an Fluoreszenzwellenlängenkombinationen möglich ist.

**Schlagnworte:** Sauerteigfermentation – Fluoreszenzspektroskopie – Onlineprozessbeobachtung – multivariate Datenauswertung

## Abstract

In the industrial production of bread the control of important process factors like pH-value and total titrable acidity (TTA) is crucial to maintain a consistent high quality. This can be achieved using 2D-fluorescence spectroscopy, but until now it leads to a great expense of costs and time. Objective of this thesis was the performance analysis of predictions of the pH-value and the TTA of sourdough fermentations using fluorescence spectra. The minimum number of wavelength combinations that still lead to a significant prediction was to be determined. It was used to develop a low-cost sensor for the monitoring of sourdough fermentations and evaluate its functional efficiency in application.

Sourdough fermentations were performed and monitored with a wide-band 2D-fluorescence spectrometer. Additionally, dough samples were taken and tested for their pH-value and total titrable acidity. The 2D-fluorescence spectra, each consisting of 120 wavelength combinations, and the offline data were used to calculate mathematical models for each of the process factors. Afterwards, these models and other spectra were employed for the prediction of process factors. By means of the root mean square error of prediction (RMSEP) optimization methods were used to choose three of the 120 wavelength combinations which led to average errors of prediction of 6,2 % for the pH-value und 13,6 % for the TTA. Employing these three wavelength combinations a fluorescence sensor was developed which permits an evaluation of the state of sourdough fermentations based on online fluorescence measurements. The first prototype (Flurimat I) was able to measure the fluorescence intensities of three particular wavelength combinations one after another. This was performed by a cyclic assembly of LEDs and photodiodes with adequate filters. Using appropriate calibration models the prediction of important process factors (pH-value, total titrable acidity, lactate concentration, acetate concentration) out of measured fluorescence intensities was enabled. An optimization of the Flurimat I led to the Flurimat Ia which can measure all of the nine wavelength combinations, which are possible with the available components. This contributed to an improvement of the predictions. Both the Flurimat I and the Flurimat Ia were applied at a sourdough production facility of a small enterprise, at laboratory scale and offline at an industrial production process. The average errors of prediction are 4,3 % for the pH-value and 9,4 % for the total titrable acidity. For the application in industrial processes the Flurimat II was developed. Therefore the silica window which is not permitted in the food sector was replaced by a plastic window and the used wavelength combinations as well as the software were adjusted accordingly. The electronics assembly is shielded by a splash water protected case. The average error of prediction of the fermentations observed by the Flurimat II are 5,2 % for the pH-value and 10,3 % for the total titrable acidity. With the developed Flurimat sensors it could be shown, that a prediction of important process factors of the sourdough fermentation based on a small number of fluorescence wavelength combinations is possible.

**Keywords:** sourdough fermentation – fluorescence spectroscopy – online process monitoring – multivariate data analysis

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>4</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>6</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>7</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>10</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
<b>2.1 2D-Fluoreszenzspektroskopie</b>	<b>11</b>
<b>2.2 Chemometrische Auswertungen</b>	<b>13</b>
2.2.1 Hauptkomponentenanalyse	13
2.2.2 Multivariate Kalibration	14
2.2.3 Gütekriterien	15
2.2.4 Ameisenalgorithmus	16
<b>2.3 Sauerteig</b>	<b>17</b>
2.3.1 Brotherstellung	17
2.3.2 Mikroflora des Sauerteigs	17
2.3.3 Sauerteigfermentationen	19
<b>3. Material und Methoden</b>	<b>21</b>
<b>3.1 BioView</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Optische Bauteile der entwickelten Fluoreszenzsensoren (Flurimat)</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Die Fermentationen</b>	<b>23</b>
3.3.1 Fermentationen mit dem <i>BioView</i> im Multifermenter 200	24
3.3.2 Fermentationen mit dem Flurimat I im Multifermenter 200	25
3.3.3 Fermentationen mit dem Flurimat I im Labormaßstab	26
3.3.4 Fermentationen mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II	27
3.3.5 Anstellgut	28
3.3.6 Fermentationen mit dem Flurimat I bei der Harry-Brot GmbH	29
<b>3.4 Analytik</b>	<b>29</b>
3.4.1 pH-Wert und Säuregrad	29
3.4.2 Konzentrationen von Lactat, Acetat und Glucose	30
<b>3.5 Fluorophorlösungen</b>	<b>30</b>
<b>3.6 Auswertung der Daten</b>	<b>31</b>
<b>3.7 Bestimmung des Absorptionskoeffizienten</b>	<b>31</b>
<b>4. Fermentationen mit dem BioView</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Detmolder Führungen</b>	<b>32</b>
4.1.1 Die Fermentationen	32
4.1.2 Modelle und Vorhersagen	36
<b>4.2 Dreistufige Sauerteigführungen</b>	<b>39</b>
4.2.1 Die Fermentationen	39
4.2.2 Modelle und Vorhersagen	39

<b>4.3 Weizensauerteige</b>	<b>42</b>
4.3.1 Die Fermentationen	42
4.3.2 Modelle und Vorhersagen der Weizensauerteige	43
4.3.3 Vergleich mit Roggenteigen	44
<b>5. Identifizierung optimaler Wellenlängenkombinationen</b>	<b>47</b>
5.1. Berechnungsalgorithmus	47
5.2 Reduktion der Wellenlängenkombinationen bei Detmolder Führungen	49
5.3 Reduktion der Wellenlängenkombinationen der Weizensauerteige	51
5.4 Modelle und Vorhersagen mit den optimalen Wellenlängenkombinationen	53
5.4.1 Detmolder Führungen	53
5.4.2 Dreistufige Sauerteige	53
5.4.3 Weizensauerteige	54
<b>6. Entwicklung des Fluoreszenzensors Flurimat I</b>	<b>56</b>
6.1 Aufbau des Flurimat I	56
6.2 Software FluriSoft 1.0	59
6.3 Charakterisierung des Flurimat I mit Fluorophorlösungen	60
<b>7. Detmolder Führungen mit dem Flurimat I</b>	<b>63</b>
7.1 Die Fermentationen	63
7.2 Modelle und Vorhersagen	65
<b>8. Etablierung einer Sauerteiganlage im Labormaßstab</b>	<b>69</b>
8.1. Die Fermentationen	69
8.2 Modellbildung und Vorhersage	71
<b>9. Offline-Messung mit dem Flurimat I in einem industriellen Produktionsprozess</b>	<b>73</b>
9.1 Die Fermentationen	73
9.2 Modelle und Vorhersagen	75
<b>10. Optimierung: Der Flurimat Ia</b>	<b>77</b>
10.1 Die Wellenlängenkombinationen	77
10.2 Aufbau des Flurimat Ia	78
10.3 Software FluriSoft 1.1	78
10.4 Charakterisierung mit Fluorophorlösungen	79
10.5 Modelle und Vorhersagen	82
10.6 Online-Messung von Fermentationen	82
10.7 Modelle und Vorhersagen der Detmolder Führungen mit dem Flurimat Ia	85
<b>11. Offlinemessung mit dem Flurimat Ia in einem industriellen Produktionsprozess</b>	<b>86</b>
11.1 Die Fermentationen	86
11.2 Modelle und Vorhersagen	89

<b>12. Optimierung für die industrielle Anwendung: Der Flurimat II</b>	<b>91</b>
12.1 Adaption der verwendeten Wellenlängenkombinationen	91
12.2 Aufbau des Flurimat II	94
12.3 Charakterisierung des Flurimat II mit Fluorophorlösungen	95
12.4 Fermentationen mit dem Flurimat II	97
12.5 Vergleich zwischen Flurimat Ia und Flurimat II	100
<b>13. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
<b>14. Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>
<b>15. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>16. Anhang</b>	<b>108</b>
16.1 Versionsübersicht	108
16.2 Übersicht über die Fermentationen	108
16.3 Abbildungsverzeichnis	111
16.3.1 Abbildungen im Hauptteil	111
16.3.2 Abbildungen im Anhang	114
16.4 Tabellenverzeichnis	116
16.4.1 Tabellen im Hauptteil	116
16.4.2 Tabellen im Anhang	118
16.5 Verläufe der Lactat- und der Acetatkonzentrationen bei der Variation der Temperatur	119
16.6 Fehlertabellen der Vorhersagen mit 120 Wellenlängenkombinationen	120
16.7 Fehlerverlauf bei der Reduktion der Wellenlängenkombinationen	121
16.8 Vorhersagen von Detmolder und dreistufigen Führungen mit drei Wellenlängenkombinationen	121
16.9 Screenshot der Software FluriSoft	123
16.10 Fehlertabellen und Graphiken der Teige IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76	124
16.11 Verläufe des pH-Werts und des Säuregrads der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen	127
16.12 Vorhersagen des pH-Werts und des Säuregrads aus den Spektren	128
16.13 Screenshots der FluriSoft 2.0	129
16.14 Verläufe der Fluoreszenzintensitäten von Flurimat Ia und Flurimat II	130
16.15 Lebenslauf	131
16.16 Publikationen	132

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Die 2D-Fluoreszenzspektroskopie hat in den letzten Jahren zunehmend Bedeutung erlangt. Zahlreiche Bioprozesse lassen sich mit dieser Methode überwachen. In vielen großtechnischen Kultivierungen zur Herstellung verschiedener Pharmazeutika, aber auch bei der Produktion von Bier wird die 2D-Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt (Boehl 2003; Lindemann 2003). Da es sich dabei um eine nicht-invasive, völlig zerstörungsfreie Methode handelt, ist dieses Verfahren auch für den Lebensmittelbereich hervorragend geeignet (Tothova 2009; Andersen 2008; Dankowska and Malecka 2009; Karoui et al. 2006; Cerovic et al. 2008).

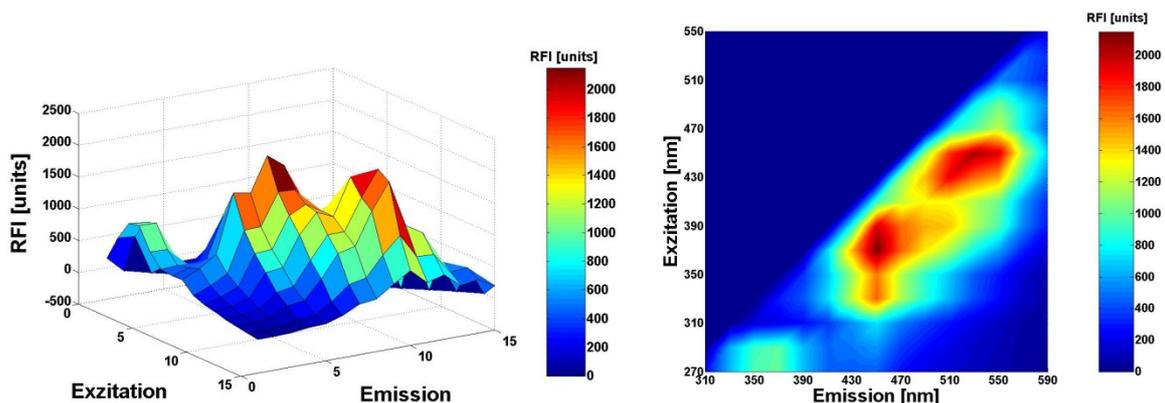
Zur Produktion von Brot wird seit Jahrhunderten Sauerteig verwendet. Bei der Fermentation wird eine Reihe von Produkten gebildet, die sich positiv auf das Brotaroma auswirken (Brandt 2008; Brandt 2006; Brandt 2007). Roggensauerteige können bei unterschiedlichen Rezepten und Führungsdauern deutliche Unterschiede aufweisen (Stolz 2000; Freund 1995, 2009; Ternes 1988). Über die Führungsparameter und die Art der verwendeten Mikroorganismen lassen sich Sauerteige unterschiedlicher Qualität erhalten, die zu einem eher milden oder einem eher kräftigen Brotaroma führen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es für die Führung eines Sauerteigs jedoch wenige Prozessanalytoren. Der Teig wird lediglich mit Hilfe von Offlineproben auf den pH-Wert und den Säuregrad hin analysiert, zum Teil werden auch die Konzentrationen an Lactat und Acetat untersucht. Diese Analysen sind jedoch sowohl zeit- als auch kostenaufwendig. Treten während des Prozesses Störungen auf, werden diese meistens zu spät erkannt und führen zu Qualitätsunterschieden und nicht selten zu einem erhöhten Rohstoffverbrauch. Letzteres ist vor allem in großindustriellen Betrieben der Fall, wenn es bei Sauerteigen im großen Maßstab Störungen gibt. Dann ist oft der einzige Weg ein neuer Ansatz und die Entsorgung des fehlerhaften Sauerteigs.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Optimierung eines Sensors, welcher auf der Grundlage von Fluoreszenzmessungen Informationen über den aktuellen Zustand des Sauerteigs liefert und eventuell auftretende Störungen zeitnah erkennt. Mit Hilfe von chemometrischen Modellen soll eine Online-Vorhersage von pH-Wert, Säuregrad, Lactat- und Acetatkonzentration etabliert werden, um dem Benutzer einen direkten Zugang zu den relevanten Prozessgrößen der Teigführung zu ermöglichen.

## 2.Theoretische Grundlagen

### 2.1 2D-Fluoreszenzspektroskopie

Als Fluoreszenz wird eine Form der Lumineszenz bezeichnet, bei der Moleküle durch Lichtabsorption elektronisch angeregt werden und daraufhin Licht längerer Wellenlängen emittieren (Wedler 1997; Atkins 1996; Meschede 2006; Tipler 1994). Diese Wechselwirkung tritt bei vielen aromatischen Verbindungen auf, da deren delokalisierte  $\pi$ -Elektronen besonders leicht anzuregen sind. Wird Licht definierter Wellenlängen auf eine Probe gestrahlt und die resultierenden Fluoreszenzemissionen ebenfalls in Abhängigkeit ihrer Wellenlängen aufgezeichnet, erhält man ein 2D-Fluoreszenzspektrum. Abbildung 1 zeigt beispielhaft das 2D-Fluoreszenzspektrum eines Sauerteigs. Als optische, nicht invasive Methode bietet die 2D-Fluoreszenzspektroskopie viele Vorteile gegenüber anderen Verfahren, da sie bei einer hohen Empfindlichkeit völlig zerstörungsfrei wichtige Informationen in Echtzeit liefert. Neben der qualitativen Untersuchung können einige Fluorophore anhand ihrer Fluoreszenzemissionen auch quantitativ erfasst werden. Auch einige essentielle Bestandteile lebender Zellen wie beispielsweise NADH oder die Aminosäure Tryptophan zeigen Fluoreszenz. Durch diese Eigenschaft lassen sich beispielsweise Kultivierungen von Zellen mit Hilfe der 2D-Fluoreszenzspektroskopie beobachten. Daher wird die 2D-Fluoreszenzspektroskopie heute in vielen Bereichen der Biotechnologie und der pharmazeutischen Industrie eingesetzt (Marose 1999; Stärk 2002; Lindemann 2003). Aufgrund ihrer großen Vorteile ist sie auch hervorragend für den Einsatz im Lebensmittelbereich geeignet (Andersen 2005; Matijevic and Blazic 2008; Sadecka and Tothova 2007).



**Abbildung 1: 2D-Fluoreszenzspektren eines Sauerteigs**

Wie Abbildung 1 zeigt, ist das Phänomen der Fluoreszenz nicht lokal beschränkt. Stattdessen gibt es Bereiche im Spektrum, in denen eine erhöhte Fluoreszenzintensität beobachtet wird. Die Maxima dieser Bereiche gehen entweder auf einzelne Fluorophore zurück oder entstehen durch Überlagerungen der Fluoreszenzintensität unterschiedlicher Fluorophore. Die Fluoreszenzmaxima einiger charakteristischer Fluorophore sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1: Fluoreszenzmaxima eines Fluoreszenz-Farbstoffs und einiger biogener Fluorophore (Fluorophores.org 2010; Guibault 1973; Fasman 1976; Wolfbeis 1985)**

Substanz	Fluoreszenzmaximum	
	$\lambda_{\text{Exzitation}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]
Fluorescein-Isothiocyanat	480	530
FMN	450	530
NAD(P)H	340	450
Phenylalanin	258	279
Pyridoxin	324	390
Riboflavin	443	531
Tryptophan	287	348

Die Lage und Intensität der Fluoreszenzmaxima ist abhängig von unterschiedlichen Faktoren, wie beispielsweise von der Temperatur, dem pH-Wert, der Viskosität sowie von geräteabhängigen Parametern (Marose 1999). Die Auswertung der Fluoreszenzspektren erfordert aufgrund der meist großen Datenfülle den Einsatz chemometrischer Verfahren wie der Hauptkomponentenanalyse oder Hauptkomponentenregression. So können komplexe Spektren mit sich überlagernden Peaks auch dann erfolgreich mit Hilfe mathematischer Modelle ausgewertet werden, wenn keines der auftretenden Fluorophore bekannt ist (Hantelmann 2006; Lindemann 1998b). Dies ermöglicht den Einsatz der 2D-Fluoreszenzspektroskopie bei der Fermentation von Sauerteig. Mittels geeigneter multivariater Methoden ist eine Auswertung möglich.

Die Strukturformeln der Fluorophore Fluorescein-Isothiocyanat (FITC) und Tryptophan sind in Abbildung 2 beispielhaft dargestellt.

**Abbildung 2: Strukturformeln der Fluorophore FITC (links) und Tryptophan (rechts)**

Abbildung 3 zeigt die 2D-Fluoreszenzspektren von Lösungen dieser beiden Substanzen. Sie sind aufgrund der Lage und Größe ihrer Fluoreszenzbereiche gut geeignet, um in diesen Gebieten fluoreszierende Stoffe, wie sie sich beispielsweise im Sauerteig finden, zu simulieren.

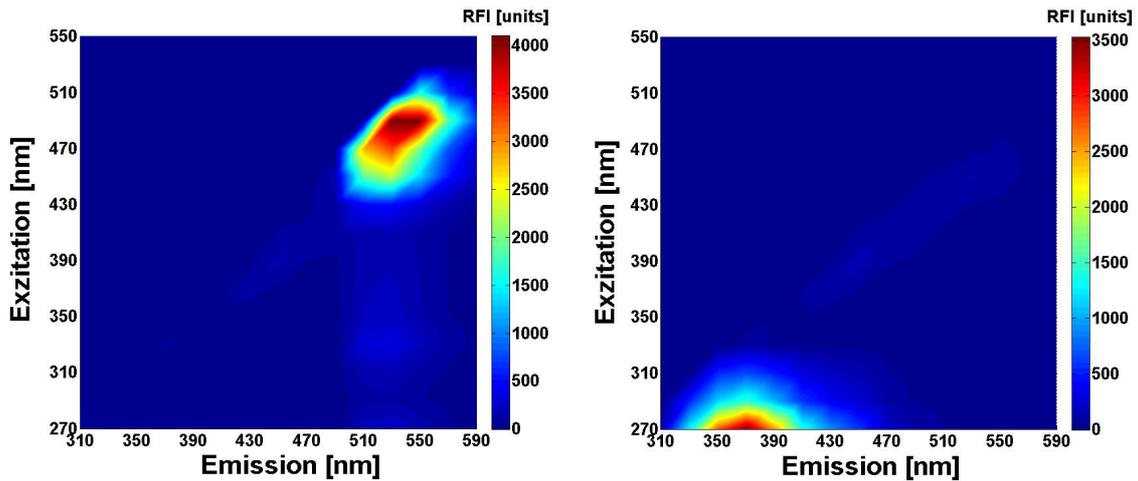


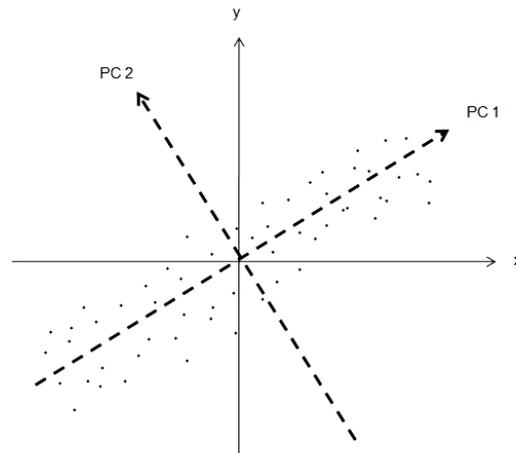
Abbildung 3: 2D-Fluoreszenzspektren einer FITC-Lösung (60 µg/L, links) und einer Tryptophan-Lösung (60 mg/L, rechts)

## 2.2 Chemometrische Auswertungen

### 2.2.1 Hauptkomponentenanalyse

Bei der Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) handelt es sich um eine schrittweise Transformation von Daten in ein neues Koordinatensystem, die dazu dient, die Informationen vom Rauschanteil zu trennen und gleichzeitig die Daten zu komprimieren (Lindner 2006).

Es wird von einer Datenmatrix  $X$  mit  $m$  Variablen und  $n$  Messungen ausgegangen, wie sie beispielsweise in 2D-Fluoreszenzspektren vorliegt. Im  $m$ -dimensionalen Raum bildet  $X$  eine Punktwolke, die zunächst mittelwertzentriert wird. Das ursprüngliche Koordinatensystem wird dabei so verschoben, dass der Ursprung im Zentrum dieser Punktwolke liegt. Dann erfolgt eine Achsenrotation, nach der die  $x$ -Achse in die Raumrichtung der größten Varianz zeigt und somit die erste Hauptkomponente darstellt. In Reihenfolge absteigender Varianz werden nun nacheinander weitere Hauptkomponenten berechnet, die jeweils senkrecht aufeinander stehen. Abbildung 4 veranschaulicht dies.



**Abbildung 4: Darstellung der Messwerte sowie der beiden Koordinatensysteme**

Die Datenmatrix  $X$  lässt sich mathematisch mit Hilfe der Scorevektoren  $\bar{t}_i$ , der Loadingvektoren  $\bar{p}_i$  und eines nicht erklärten Anteils  $e$  darstellen, wie (1) zeigt.

$$+ \bar{t}_k \cdot \bar{p}_k + e \quad (1)$$

Dabei ist  $i$  der Laufindex, für den  $i = 1 \dots k$  gilt. Der Index  $k$  beschreibt die Anzahl maximal notwendiger Hauptkomponenten und ist somit kleiner als  $m$ . Für den theoretischen Fall, dass  $k = m$  ist, wird der nicht erklärte Anteil null, da dann die Zahl der Hauptkomponenten gleich der Zahl der Variablen ist (Lindner 2006; Otto 1997).

### 2.2.2 Multivariate Kalibration

Das Monitoring von Kultivierungen kann online über kontinuierliche spektroskopische Messungen erfolgen. Parallel dazu werden unterschiedliche Messwerte aus Offlinemessungen erhalten. Häufig liegen die Daten mehrerer Messdurchläufe vor. Ziel der Auswertung ist dann stets eine mathematische Beschreibung der Prozessgrößen in Abhängigkeit spektroskopischer Daten. Dies geschieht mit Hilfe chemometrischer Modelle, deren Güte jedoch abhängig von den ihnen zugrunde liegenden Daten ist (Hantelmann 2006; Kollecker 2006; Marose 1999). Um die Güte von Kalibrationsmodellen zu bestimmen, lässt sich eine Kreuzvalidierung durchführen. Dazu wird jeweils ein Datensatz aus den gesamten Kalibrationsdaten entfernt. Mit den verbleibenden Daten wird ein mathematisches Modell für jede Prozessgröße ermittelt, dessen Berechnung im Folgenden genauer erläutert wird. Mit diesen Modellen werden anschließend unter Verwendung des entfernten Datensatzes Vorhersagen berechnet. Wird auf diese Weise mit jedem Datensatz verfahren, lassen sich die Ergebnisse anhand ihrer Fehler vergleichen.

Die einfachste Variante der multivarianten Auswertung ist die **multilineare Regression**. Dabei werden die  $x$ -Werte direkt mit den Prozessgrößen  $y$  mittels einer Linearkombination in Beziehung gesetzt. Mit

den Messwerten  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  und den Werten der Prozessgröße  $y$  lässt sich Gleichung (2) aufstellen.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 \quad (2)$$

Die Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ , und  $a_3$  können mit Hilfe einer Parameteroptimierung berechnet werden, die beispielsweise nach dem Kriterium einer minimalen Fehlerquadratsumme durchgeführt wird. Mit den optimalen Parametern und weiteren Messwerten  $x$  kann  $y$  vorhergesagt werden. Bei der **Hauptkomponentenregression** (Principal Component Regression, PCR) werden die ersten Hauptkomponenten aus der PCA anstelle der Messgrößen  $x$  für die multilineare Regression verwendet.

Eine weitere Methode der Kalibration ist die **PLS-Regression** (Partial Least Squares Regression). Sie ist der Hauptkomponentenanalyse bzw. der Hauptkomponentenregression sehr ähnlich, verwendet jedoch zusätzlich die Prozessgrößen bei der Transformation der Messwerte  $X$ . Somit wird nicht nur die Beziehung der abhängigen Variablen der Datenmatrix  $X$  untereinander berücksichtigt, sondern zusätzlich auch die Kovarianz von  $X$  und den abhängigen Prozessgrößen.

### 2.2.3 Gütekriterien

Um die Güte der Modelle und der Vorhersagen zu bestimmen, wird der Fehler der Vorhersage (Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP) nach Formel (3) berechnet.

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (p_i - m_i)^2}{n}} \quad (3)$$

$n$  = Anzahl Messwerte

$i$  = Laufindex

$p_i$  = Vorhersage aus Spektren

$m_i$  = Messwerte der Prozessgröße

Zum Vergleich der Fehler unterschiedlicher Prozessgrößen wird der prozentuale Fehler der Vorhersage nach Formel (4) berechnet.

$$\text{RMSEP}_{\max} [\%] = \frac{\text{RMSEP}}{\max(m_i)} \cdot 100\% \quad (4)$$

$\max(m_i)$  = Maximalwert der Prozessgröße

Zur Beurteilung der Güte von Messungen wird die Streuung der Werte um ihren Mittelwert herangezogen. Diese Standardabweichung  $s$  wird nach Formel (5) berechnet. Während  $x$  der jeweilige Messwert selbst ist, ist  $n$  die Anzahl der Messungen und  $i$  der Laufindex. Die Größe  $\bar{x}$  ist der Mittelwert aller Messwerte.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (6)$$

Um verschiedene Arten von Messungen, beispielsweise die Messwerte zweier unterschiedlicher Geräte miteinander vergleichen zu können, lässt sich der Variationskoeffizient  $s_v$  nach Formel (7) berechnen. Dabei handelt es sich um eine prozentuale Standardabweichung, die auf den Mittelwert  $\bar{x}$  (Formel 6) bezogen ist.

$$s_v = \frac{s}{\bar{x}} \quad (7)$$

Unabhängig von den absoluten Messwerten lassen sich auf diese Weise Messreihen miteinander vergleichen, die nicht unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wurden.

### 2.2.4 Ameisenalgorithmus

Der nach seinem Vorbild in der Natur benannte Ameisenalgorithmus wurde erstmals zu Beginn der neunziger Jahre von Marco Dorigo beschrieben (Dorigo 2006). Es handelt sich dabei um einen Optimierungsalgorithmus aus der Kombinatorik, der sich das Verhalten von Insektenkolonien zunutze macht. Bei der Futtersuche werden von vielen Individuen unterschiedliche Wege eingeschlagen, von denen der kürzeste jedoch schnell erkannt und favorisiert wird. Dieses Prinzip ließ sich auf das aus der Informatik bekannte Problem des Handlungsreisenden erfolgreich anwenden und führte dazu, dass Verfahren, die diese Schwarmintelligenz verwenden, zunehmend in vielen Bereichen angewendet werden, wie beispielsweise bei Bus- oder Postrouten und in Prozessleitsystemen. Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass innerhalb kurzer Zeit ein Optimum gefunden wird. Würden alle Möglichkeiten eines Problems nacheinander evaluiert werden, würde dies einen erheblich größeren Zeitaufwand zur Folge haben. Da es sich um ein heuristisches Verfahren handelt, werden häufig lokale Optima gefunden. Es wird daher nicht zwingend die global beste Lösung gefunden. Mit Hilfe entsprechend modifizierter Algorithmen können jedoch Optimierungsprobleme unterschiedlicher Art schnell gelöst werden. So eignet sich der Ameisenalgorithmus ebenfalls zur Ermittlung wichtiger Wellenlängenkombinationen aus einem Satz von 120 Kombinationen, wie sie in 2D-Fluoreszenzspektren vorliegen.

### 2.3 Sauerteig

#### 2.3.1 Brotherstellung

Die Verwendung von Sauerteig geht auf eine lange Tradition zurück. Schon mehrere tausend Jahre vor unserer Zeitrechnung kannte man die Vergärung von Getreideprodukten (Brandt 2006; Baltés 2007). Die beiden wichtigsten dazu verwendeten Getreideerzeugnisse sind damals wie heute Roggen- und Weizenmehl. Beim Backvorgang denaturieren die Proteine und die Stärke verkleistert. Hierdurch wird die Stabilität der Krumenstabilität und eine gleichzeitige Lockerung des Brotes erzielt. Im Gegensatz zum Weizenmehl besitzt Roggenmehl jedoch eine höhere  $\alpha$ -Amylase-Aktivität, die dazu führt, dass unter den Verarbeitungsbedingungen des Teigs die Stärke abgebaut wird und der Teig nicht backfähig ist. Die Verwendung von Sauerteig wirkt dem entgegen, da der niedrige pH-Wert im Sauerteig die  $\alpha$ -Amylasen hemmt und den Stärkeabbau verringert. Gleichzeitig wird das Wachstum schädlicher Keime wie Schimmelpilze im sauren Milieu unterbunden. Dies wirkt sich positiv auf die Frischhaltung des Brotes aus. Weiterhin führt die Gasproduktion während der Gärung zu einer Lockerung des Teiges. Durch die Verfügbarkeit von Backhefen und die Änderung der Getreidequalität sind diese Vorteile jedoch in den Hintergrund gerückt. Auch wenn es Tendenzen gibt, mit möglichst wenig Hefezusatz zu backen (Freund 2009), spielen diese Aspekte heute nur noch eine untergeordnete Rolle. Sauerteig wird heute vor allem wegen seiner positiven Auswirkungen auf die Aromabildung verwendet, die mit dem Einsatz künstlicher Säuerungsmittel nicht zu erzielen sind. Dies eröffnet neue Möglichkeiten und Anforderungen an Sauerteigführungen. Es steht nicht nur die Verbesserung der Rezeptur und der Backeigenschaften im Vordergrund, sondern auch der Geschmack des Produktes, welcher entscheidend durch die Sauerteigfermentation beeinflusst werden kann.

#### 2.3.2 Mikroflora des Sauerteigs

Als Sauerteig wird definitionsgemäß ein Gemisch aus Mehl, Wasser und lebenden Mikroorganismen, im wesentlichen Milchsäurebakterien und Hefen, bezeichnet, die in der Lage sind, sich zu vermehren und dabei Milchsäure und ggf. auch Acetat zu produzieren (Spicher 1981; Lebensmittelbuch 2003; Brandt 2006; Wolfrum 2003). Die in den Getreidemahlerzeugnissen enthaltene Stärke wird zunächst in Glucose und Maltose gespalten und dann dem Zellstoffwechsel zugeführt. Dieser kann je nach Art der Bakterien auf unterschiedlichen Wegen ablaufen, wie Abbildung 5 und Abbildung 6 zeigen. Homofermentative Lactobazillen folgen der Glykolyse (Embden-Meyerhof-Parnas-Weg) und produzieren hauptsächlich Milchsäure, während heterofermentative Stämme den Pentosephosphatweg einschlagen und neben dem Lactat außerdem Acetat bilden (Kandler 1983; Wolfrum 2003). Unter den in Sauerteigen herrschenden Bedingungen folgen die Hefen dem heterofermentativen Weg.

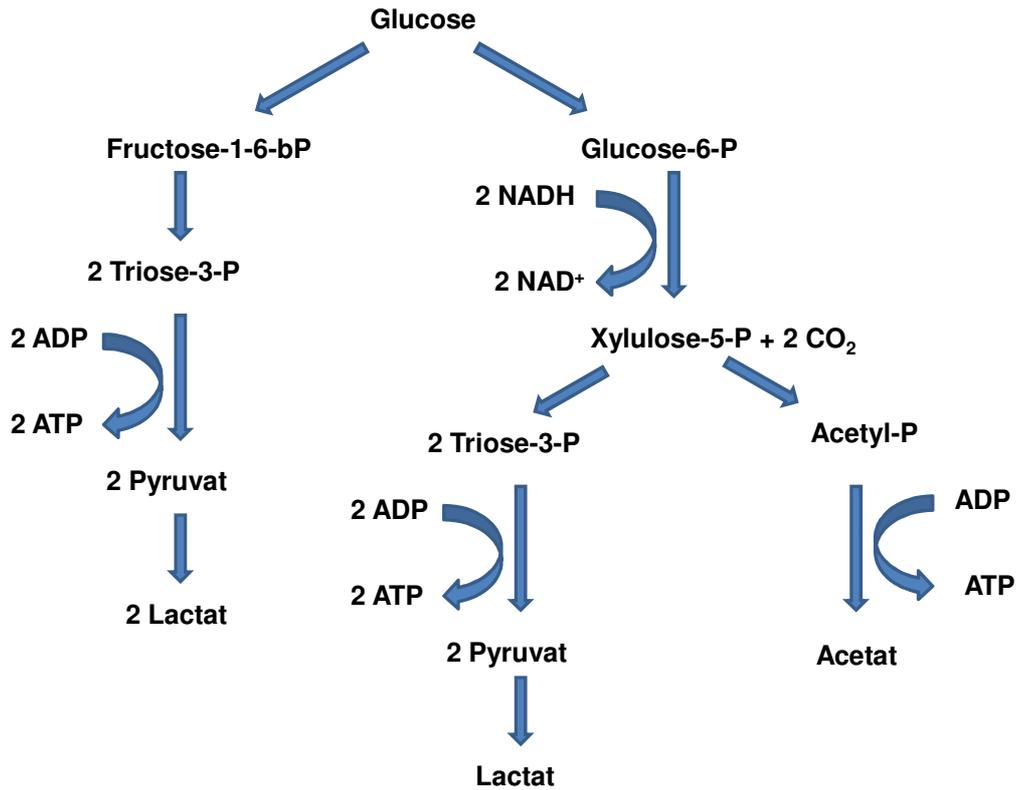


Abbildung 5: Embden-Meyerhof-Parnas-Weg und Bifidum-Stoffwechselweg (Kandler 1983; Brandt 2006)

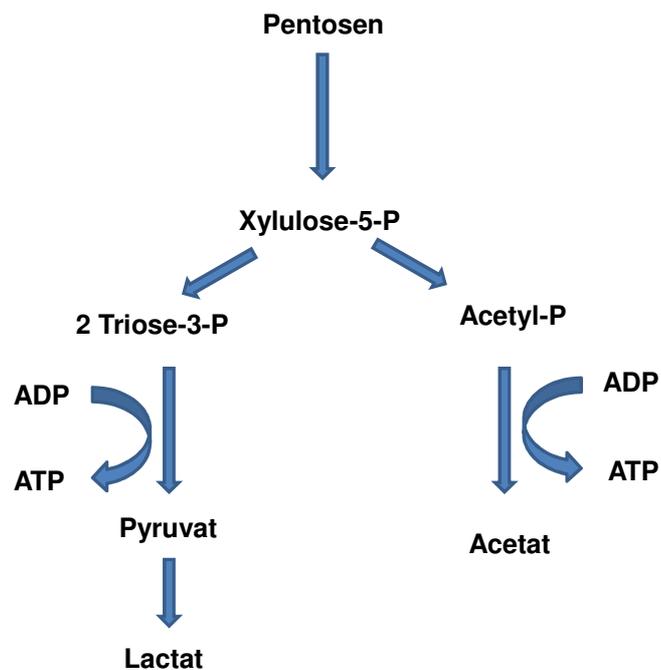


Abbildung 6: Pentosephosphatweg (Brandt 2006; Kandler 1983)

### 2.3.3 Sauerteigfermentationen

Da als Medium für die Mikroorganismen ein Mehl-Wasser-Gemisch dient, befinden sich in einem Sauerteig Keime unterschiedlicher Spezies, die im jeweiligen Mehl enthalten sind (Krämer ; Neubauer 1994; Wick 2003; Lefebvre 2002; Gänzle 2004; Gänzle 1998). Bei geeigneten Temperaturen kommt es in einer Mehl-Wasser-Suspension zu einer spontanen Säuerung. In einem industriellen Produktionsprozess ist ein solcher „Spontansauer“ unerwünscht, da er nur schwer reproduzierbar ist. Hier kommen Starterkulturen oder Anstellgut zum Einsatz, mit denen das Mehl-Wasser-Gemisch angeimpft wird. Voraussetzung dieser Zugaben ist, dass sich darin aktive Kulturen in genügender Menge befinden, die sich bei den entsprechenden Führungsbedingungen bevorzugt vermehren. Eine zu hohe Anstellgutmenge kann jedoch dazu führen, dass der pH-Wert des Sauerteigs zu tief absinkt, was eine Inhibierung des Wachstums zur Folge haben kann. Der Anteil des Anstellgutes liegt gewöhnlich zwischen 0,5 und 20 % bezogen auf die verwendete Mehlmenge. Dabei wird wegen der kürzeren Dauer der Führung bei einstufigen mehr als bei mehrstufigen Sauerteigführungen eingesetzt. In den handelsüblichen Sauerteigen finden sich am häufigsten *Lactobacillus sanfransicensis*, aber auch *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus plantarum* und *Lactobacillus pontis* (Brandt 2006; Freund 2009). In Mischkulturen ist zusätzlich die Hefe *Candida humilis* zu finden. Während die Lactobazillen Temperaturen zwischen 30 und 35 °C für ihr Wachstum bevorzugen, liegt das Temperaturoptimum für die Hefen im Temperaturbereich zwischen 26 und 30°C. Daher ist es möglich, das Wachstum der gewünschten Mikroorganismen über die Temperatur zu beeinflussen. Eine weitere wichtige Größe ist die Teigausbeute, die in Formel (8) definiert ist.

$$\text{Teigausbeute} = \frac{m(\text{Mehl}) + m(\text{Wasser})}{m(\text{Mehl})} \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (8)$$

$m(\text{Mehl})$  = Mehlmasse

$m(\text{Wasser})$  = Wassermasse

Hohe Teigausbeuten führen zu schnellerem Wachstum gegenüber geringen Teigausbeuten, da der größere Wassergehalt die Nährstoffversorgung und gleichzeitig den Abtransport von Stoffwechselprodukten begünstigt.

Die Qualität eines Sauerteigs wird letztendlich über die resultierende Brotqualität beurteilt, welche zusätzlich vom jeweiligen Rezept abhängt. Es gibt jedoch einige Kenngrößen, anhand derer die Güte eines Sauerteigs bewertet werden kann:

- pH-Wert
- Säuregrad
- Lactatkonzentration
- Acetatkonzentration

Um qualitativ hochwertige Sauerteige zu erhalten, haben sich einige standardmäßige Führungsweisen durchgesetzt, von denen im Folgenden drei unterschiedliche Arten erläutert werden.

### ***Dreistufige Sauerteigführung***

Die traditionsreichste Art der Sauerteigführung ist ein dreistufiger Prozess, der ursprünglich vom Nachtbackverbot herrührt. Der Teig musste lange genug geführt werden, um am nächsten Morgen zur Verfügung zu stehen, weshalb es sich um einen recht langen Prozess handelt. Bis heute wird dieser Prozess erfolgreich in vielen Backbetrieben durchgeführt (Freund 2009). Die drei Stufen werden jeweils durch die Zugabe von Wasser und Mehl und eine Temperaturänderung herbeigeführt. Je nach Temperatur der jeweiligen Stufe wird das Wachstum einer Spezies bevorzugt. Werden in der ersten Stufe beispielsweise Milchsäurebakterien begünstigt, werden in der zweiten Stufe günstige Bedingungen für die Hefen gewählt. Meistens werden beide Spezies in der dritten Stufe gleichermaßen begünstigt. Dadurch haben beide Organismen die Möglichkeit, ihre Aromavorstufen zu produzieren. Außerdem ist die Quellwirkung der verwendeten Getreidemahlerzeugnisse über die lange Dauer des Prozesses recht groß.

### ***Detmolder Einstufenführung***

Eine häufig in Backstuben verwendete Art der Sauerteigführung ist die Detmolder Einstufenführung. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass dem Bäcker mit einer Reifezeit von 15 bis 24 Stunden eine lange Verarbeitungszeit zur Verfügung steht. Die Teigausbeute liegt zwischen 180 und 210 %, die Temperatur zwischen 24 und 30 °C (Freund 2009). Es genügt hierbei, die Temperatur zu Beginn der Fermentation zu regulieren, da der Sauerteig sich bei fortschreitendem Wachstum selbst erwärmt und leicht diese Temperatur beibehält. Das Verhältnis von Milch- zu Acetat beträgt im reifen Teig 85:15. Aufgrund der einfachen Führungsweise wird diese Art der Sauerteigführung häufig als Modellteig für Backversuche verwendet.

### ***Weizensauerteige***

Während Roggenprodukte sich zum größten Teil auf den europäischen Markt beschränken, wird Weizenmehl auf der ganzen Welt verarbeitet. Im Vergleich zu den Roggensauerteigen ist bei der Herstellung von Weizengebäcken die Verwendung von Sauerteig nicht obligatorisch, da dieses Mehl von Natur aus günstige Backeigenschaften besitzt. Jedoch wird zur Aromabildung häufig Weizensauerteig zugesetzt. Dies geschieht bei Temperaturen zwischen 25 und 30 °C und bei Teigausbeuten um TA = 200 % (Brandt 2006). Da eine zu starke Säuerung für den Geschmack nicht zuträglich ist, werden bei Weizensauerteigen im Vergleich zu den Roggensauerteigen niedrigere Säuregrade angestrebt.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 BioView

Das Fluoreszenzspektrometer *BioView* (Delta Light & Optics, Hørsholm, Dänemark) kann Fluoreszenzintensitäten in einem Wellenlängenbereich der Exzitation zwischen  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 - 550 \text{ nm}$  und einem Wellenlängenbereich der Emission zwischen  $\lambda_{\text{Emission}} = 330 - 590 \text{ nm}$  messen. Es zeichnet sich durch ein stabiles Metallgehäuse aus, welches die empfindliche Elektronik vor äußeren Einflüssen schützt. Der innere Aufbau ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Eine gepulste Xenonlampe dient als Lichtquelle, zwei Filterräder ermöglichen die Messung bei diskreten Exzitations- bzw. Emissionswellenlängen. Exzitationslicht wird mit Hilfe eines Lichtwellenleiters zur Probe geführt, auf die gleiche Weise wird die Emissionsstrahlung zurück in das Gerät geleitet. Dies hat den Vorteil, dass die Messung unempfindlich gegen elektrostatische Aufladung oder elektrische Felder ist. Der *BioView* kann sowohl einzelne als auch kontinuierliche Messungen durchführen. Das Gerät ist daher optimal zur Beobachtung von Kultivierungen auch im industriellen Prozess geeignet.

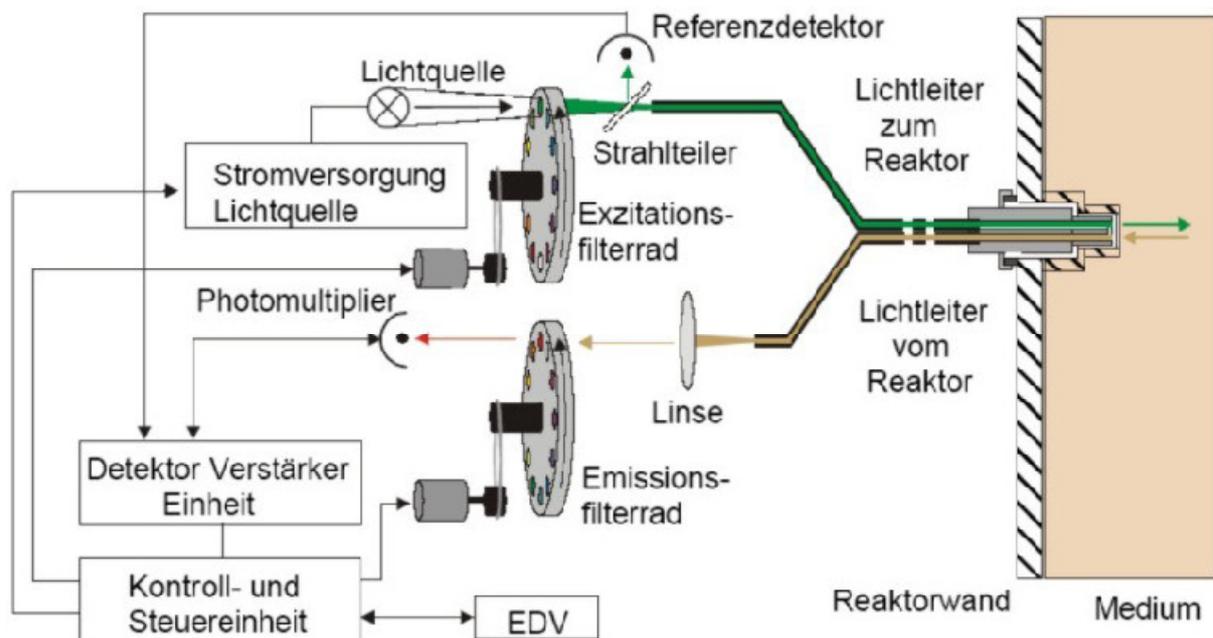


Abbildung 7: Schematische Darstellung des *BioView* (Lindemann 1998a)

### 3.2 Optische Bauteile der entwickelten Fluoreszenzsensoren (Flurimaten)

Die Fluoreszenzspektrometer Flurimat I, Flurimat Ia und Flurimat II wurden zur Beobachtung von Sauerteigfermentationen entwickelt (Institut für Technische Chemie, IsernHäger GmbH & Co. KG). Als Lichtquelle werden jeweils drei LEDs, als Detektoren drei Photodioden verwendet. Sofern die Exzitations- und die Emissionswellenlängen nah beieinander liegen, werden zusätzlich Filter verwendet, um die gewünschten Wellenlängen zu erhalten. Die Charakterisierung der verwendeten Bauteile erfolgte mit einem Dioden-Array-Spektrometer (Dr. Groebel UV-Elektronik, Ettlingen) und einer Ulbricht-Kugel.

Die Bauteile des Flurimat Ia entsprechen denen des Flurimat I und sind in Tabelle 2 aufgeführt. Beide Geräte unterscheiden sich lediglich in der Art der Messung und der verwendeten Software. Die für den Flurimat II verwendeten Bauteile sind in Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 2: Technische Daten des Flurimat I / Flurimat Ia**

<b>Funktion</b>	<b>Wellenlänge [nm]</b>	<b>Bandbreite [nm]</b>
Quarzfenster	> 160	-
LED	280	10
LED	490	10
LED	505	10
Photodiode	-	300 - 1100
Filter	442	10
Filter	488	10
Filter	510	10
Filter	532	10
Filter	568	10

**Tabelle 3: Technische Daten des Flurimat II**

<b>Funktion</b>	<b>Wellenlänge [nm]</b>	<b>Bandbreite [nm]</b>
Kunststofffenster	> 390	-
LED	390	10
LED	490	10
LED	530	10
Photodiode	-	300 - 1100
Filter	394	10
Filter	488	10
Filter (2x)	532	10
Filter	568	10
Filter	589	10

### 3.3 Die Fermentationen

Bei der Isernhäger GmbH & Co. KG wurden 45 Fermentationen in einem Multifermenter 200 (Isernhäger GmbH & Co. KG 2005, Abbildung 9 links) mit der zugehörigen automatischen Sauerteigsteuerung durchgeführt. Das System zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität aus. Neben der automatischen Dosierung von Wasser und Mehl erfolgt eine ständige Gewichtskontrolle. Außerdem lassen sich über einen Thermostaten die Temperatur und zusätzlich die Rührerdrehzahl steuern. Diese Größen können nacheinander für vier unterschiedliche Zeitintervalle eingegeben werden und werden, sofern dies gewünscht ist, nacheinander durchlaufen. Der Messaufbau entsprach dem in Abbildung 8 dargestellten Schema.

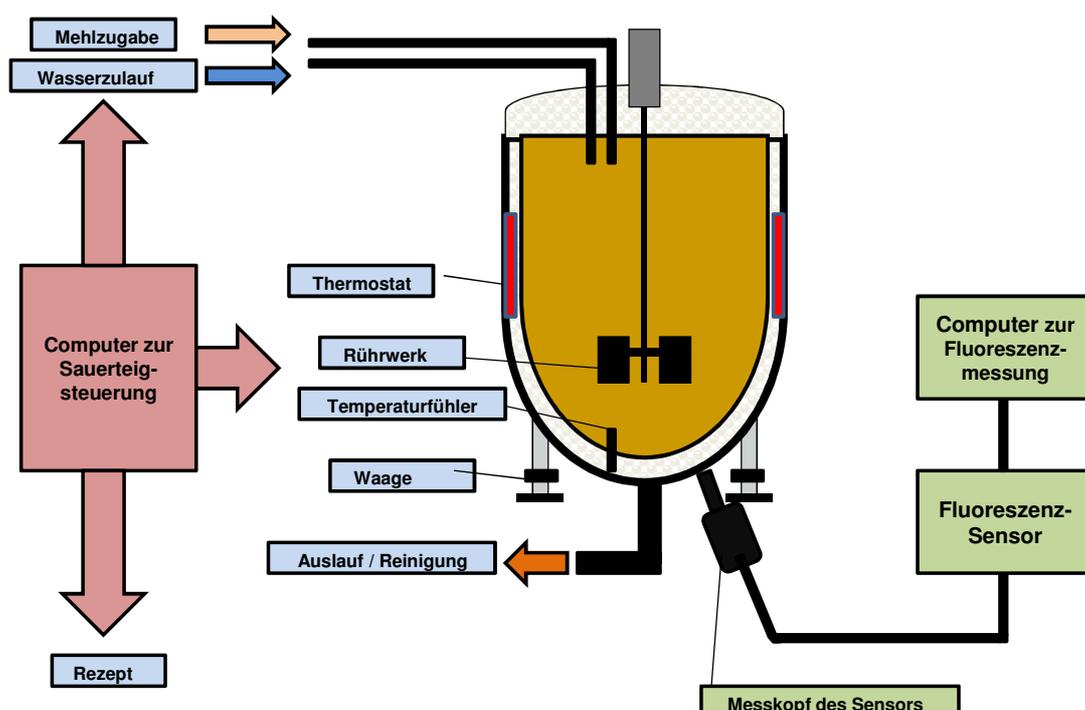
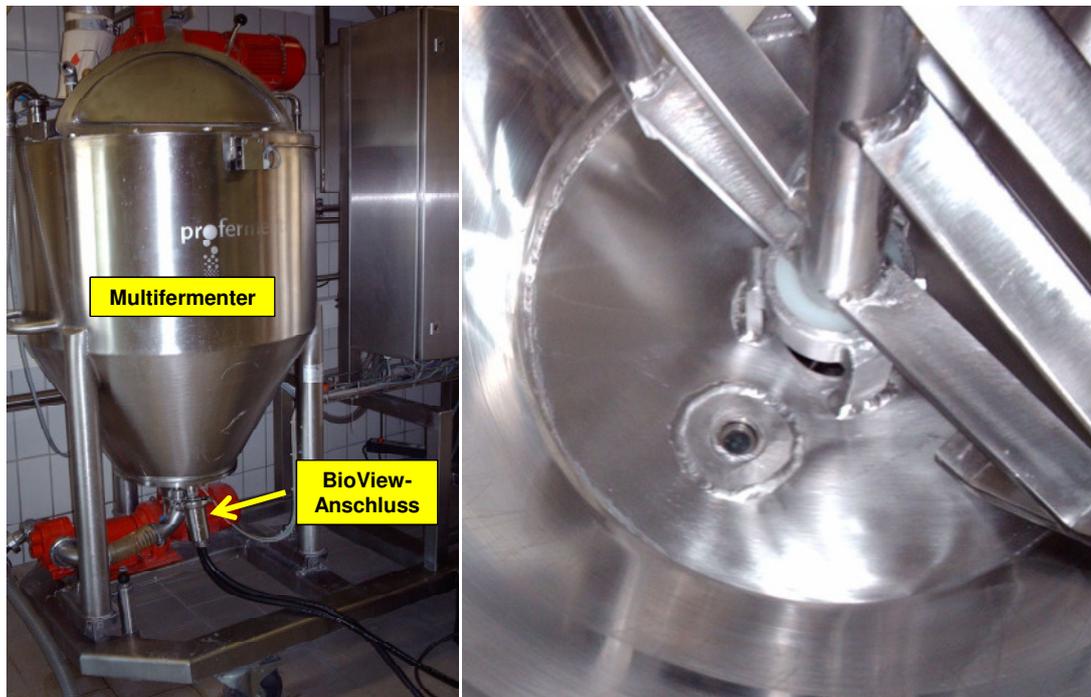


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Fluoreszenzmessung an Sauerteigen

Der Anschluss des Sensors erfolgte aufgrund der maschinellen Gegebenheiten stets am Boden des Fermenters. Dies hat zudem den Vorteil, Messungen unabhängig von der Füllhöhe des Fermenters durchführen zu können.

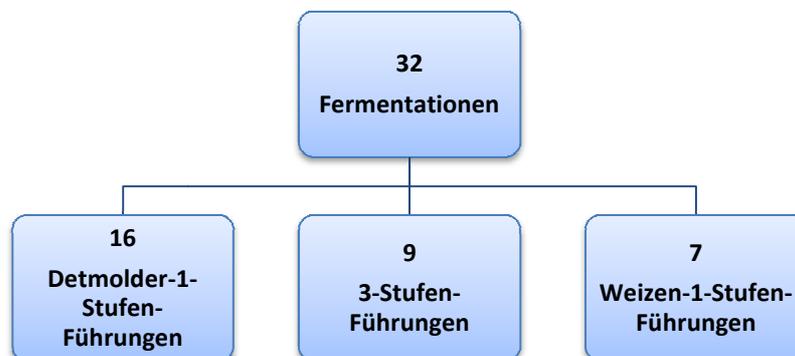
### 3.3.1 Fermentationen mit dem *BioView* im Multifermenter 200

Für die mit dem *BioView* beobachteten Fermentationen wurde am Boden des Fermenters ein Anschluss für den Messkopf gesetzt, der in Abbildung 9 rechts als Innenansicht gezeigt ist.



**Abbildung 9: Multifermenter 200 von außen (links) und Anschluss zur Fluoreszenzmessung als Innenansicht (rechts)**

Es wurden 32 Fermentationen, darunter Detmolder Führungen, dreistufige Führungen und Weizensauerteige in diesem Reaktor durchgeführt und mit dem *BioView* Sensor beobachtet. Abbildung 10 gibt eine Übersicht über diese Sauerteigführungen.



**Abbildung 10: Übersicht der mit dem *BioView* beobachteten Sauerteigfermentationen**

### 3.3.2 Fermentationen mit dem Flurimat I im Multifermenter 200

Zur Beobachtung von Fermentationen mit dem Flurimat I wurde der vorhandene Anschluss des *BioViews* durch einen entsprechenden Port für den Flurimat I ersetzt. Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen eine Ansicht des Flurimat I von innen, eine Seitenansicht und die komplette Versuchsanordnung. Es wurden neun Detmolder Führungen mit dem Flurimat I vermessen.

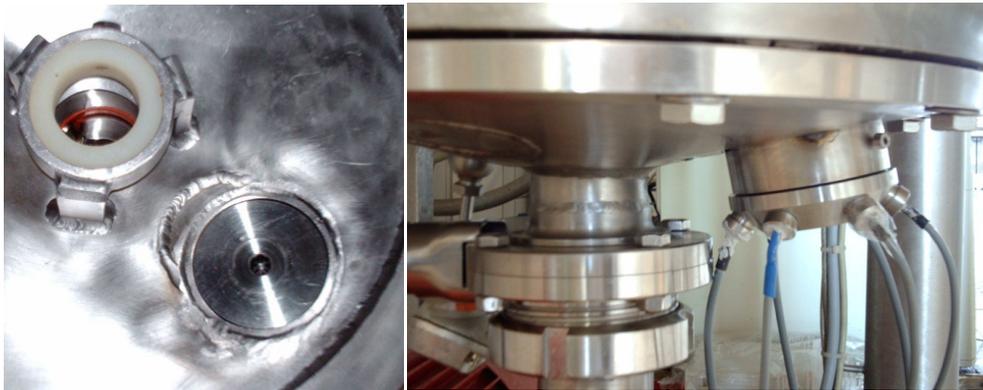


Abbildung 11: Anschluss des Flurimat I am Boden des Multifermenters von innen (links) und außen (rechts)

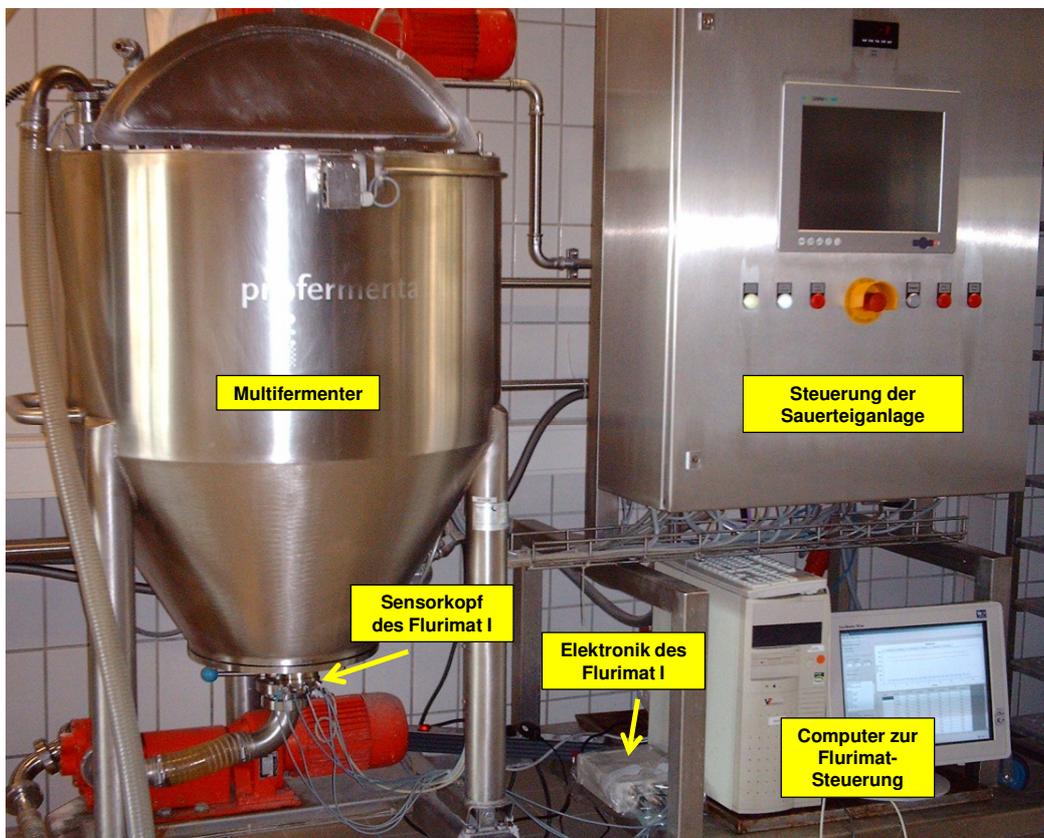


Abbildung 12: Messaufbau der mit dem Flurimat I beobachteten Fermentationen

#### 3.3.3 Fermentationen mit dem Flurimat I im Labormaßstab

In einem Bioreaktor mit 2,5 L Fassungsvermögen (Werkstatt des TCI, Universität Hannover) wurden bei der IsernHäger GmbH & Co. KG vier Sauerteigfermentationen durchgeführt. Sie wurden zur Beobachtung mit dem Flurimat I mit einem entsprechenden Anschluss versehen, der unten im Boden des Reaktors angebracht wurde. Dies ermöglicht eine von der Füllhöhe des Reaktors unabhängige Messung. Über ein seitliches Sichtfenster lassen sich Kultivierungen von außen verfolgen. Ein externer Rührer sorgt über das im Deckel integrierte Rührwerk für eine gute Durchmischung. Da es aufgrund mechanischer Grenzen jedoch nur bedingt für Sauerteigfermentationen geeignet ist, können mit diesem System nur Teige mit großen Teigausbeuten fermentiert werden. Der Reaktor besitzt diverse Anschlüsse, die sich zur Entnahme von Proben eignen, ohne die Messung zu beeinträchtigen. Abbildung 13 zeigt den gesamten Aufbau der Fluoreszenzmessung.

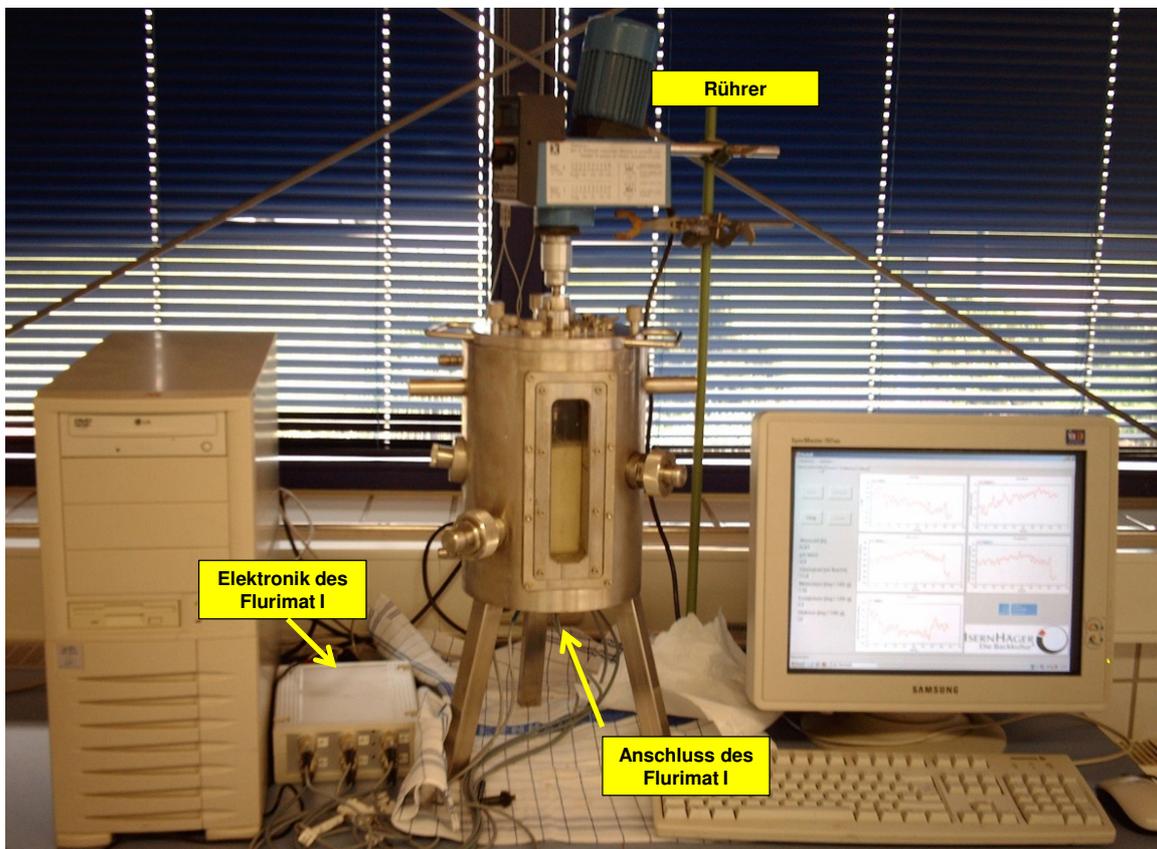


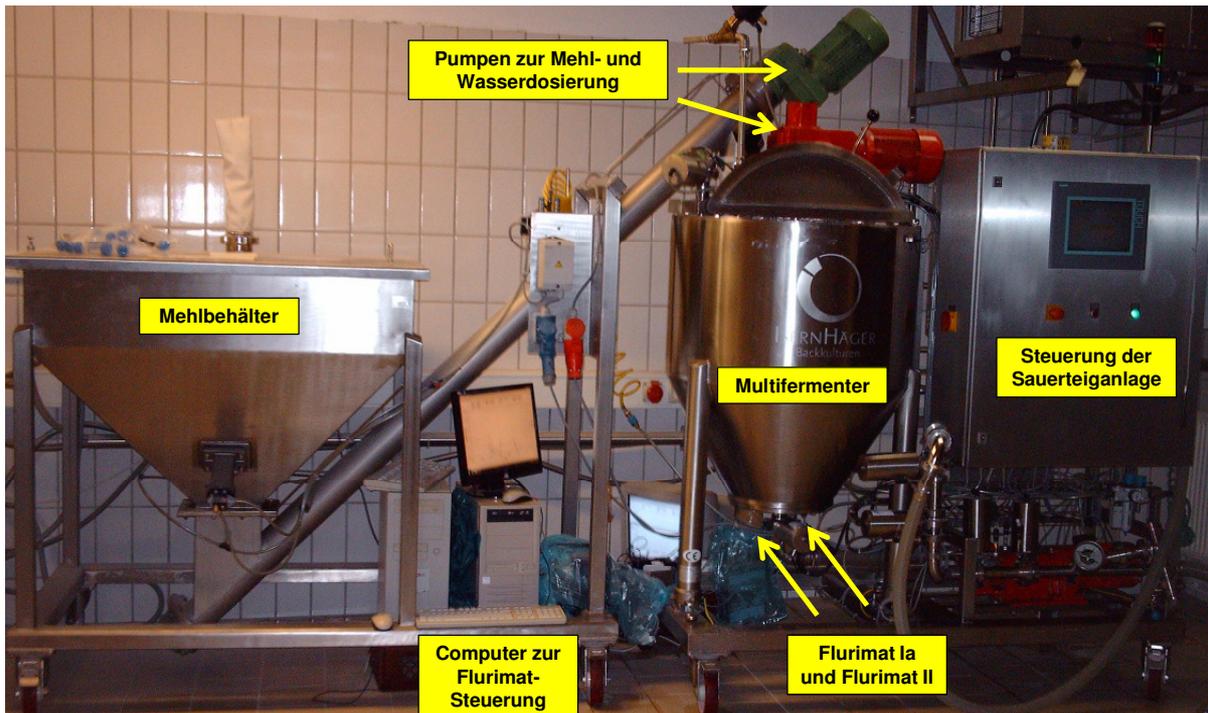
Abbildung 13: Aufbau zur Fluoreszenzmessung mit dem Flurimat I

### 3.3.4 Fermentationen mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II

Im Multifermenter 200 Multiline (MF200ML, IsernHäger GmbH & Co. KG 2008) wurden sieben Fermentationen durchgeführt. Dazu wurde der Fermenter am Boden mit zwei Anschlüssen für die beiden Fluoreszenzspektrometer versehen, wie Abbildung 14 zeigt. In Abbildung 15 ist die gesamte Sauerteiganlage zur Fluoreszenzmessung mit den beiden Flurimaten dargestellt.



**Abbildung 14: Blick von oben in den Multifermenter aus zwei unterschiedlichen Perspektiven (oben) und von außen (unten). Beide Flurimaten sind am Boden angeschlossen.**



**Abbildung 15: Gesamter Aufbau der für die Fluoreszenzmessungen verwendeten Sauerteiganlage**

#### 3.3.5 Anstellgut

Sofern für die Roggensauerteige als Anstellgut (AG) kein Sauerteig aus einer vorangegangenen Führung verwendet wurde, wurde es nach dem in Tabelle 4 angegebenen Rezept hergestellt. Nachdem die Zutaten manuell vermengt worden sind, wurde die Mischung für 16 h bei 28 °C in den Gärschrank gestellt. Danach wurde das Anstellgut entweder sofort verwendet oder zur späteren Verwendung bei ca. 5 °C im Kühlraum gelagert. Das Anstellgut wurde maximal eine Woche lang verwendet, danach wurde stets neues angesetzt.

**Tabelle 4: Ansatzparameter des Anstellgutes der Roggensauerteige**

RoggenStartGut® <sup>1</sup>	0,1 kg
Mehl	1,0 kg
Wasser	1,0 kg
Temperatur	28 °C
Dauer	16 h

Bei den Weizensauerteigen wurde kein Anstellgut hergestellt, sondern als Starterkultur WeizenStartGut® (IsernHäger GmbH & Co. KG) verwendet.

<sup>1</sup> IsernHäger GmbH & Co. KG

#### 3.3.6 Fermentationen mit dem Flurimat I bei der Harry-Brot GmbH

Bei der Harry-Brot GmbH in Hannover wurden 16 Fermentationen mit dem Flurimat I und 8 Fermentationen mit dem Flurimat Ia beobachtet. Dazu wurden jeweils regelmäßige Sauerteigproben aus der laufenden Produktion entnommen. Sie wurden sofort mit dem Flurimat I bzw. Flurimat Ia vermessen und anschließend der üblichen Analyseprozedur unterworfen.

### 3.4 Analytik

#### 3.4.1 pH-Wert und Säuregrad

Die Bestimmung des pH-Werts und des Säuregrads erfolgte potentiometrisch. Von den Proben der Fermentationen bei der IsernHäger GmbH & Co. KG wurden nach Formel (9) jeweils x g Teig eingewogen und mit 200 ml Wasser verdünnt.

$$x = \frac{TA}{20\%} [g] \quad (9)$$

Nach dem Homogenisieren mit einem handelsüblichen Stabmixer wurde die Suspension mit einem Titrationsautomat (TitrLine Easy, Schott/IsernHäger GmbH & Co. KG, Abbildung 16) vermessen.



**Abbildung 16: Analyse von pH-Wert und Säuregrad mit dem Titrationsautomat**

Die Proben der bei der Harry-Brot GmbH in Hannover beobachteten Fermentationen wurden sofort auf ihren pH-Wert und Säuregrad untersucht. Es wurden jeweils 10 g eingewogen und mit 100 ml dest. Wasser homogenisiert (Ultra-Turrax T25, Janke & Kunkel IKL-Labortechnik, Staufen, Deutschland). Der pH-Wert wurde direkt an einem Potentiometer abgelesen. Anschließend wurde unter Rühren mit 0,1 M NaOH titriert, bis ein pH-Wert von 8,5 erreicht war. Nach 5-minütigem Rühren wurde nochmals nachtitriert und der entsprechende Säuregrad abgelesen.

#### 3.4.2 Konzentrationen von Lactat, Acetat und Glucose

Die Proben wurden nach der Entnahme und pH-Wert- bzw. Säuregradbestimmung eingefroren und später am Institut für Technische Chemie auf ihre weiteren Bestandteile hin untersucht. Nach dem Auftauen wurden jeweils 5 g Teig eingewogen, mit 20 ml bidest. H<sub>2</sub>O verdünnt und homogenisiert (Ultra-Turrax T25, Janke & Kunkel IKL-Labortechnik, Staufen, Deutschland). Danach wurden die Proben bei 4000 – 5000 g für ca. 20 min zentrifugiert (Multifuge 3s, Heraeus, Hanau, Deutschland). Jeweils 1 ml Überstand wurde mit 50 µl einer 70 % igen Perchlorsäurelösung versetzt und erneut zentrifugiert. Der Überstand wurde filtriert (0,2 µm Porengröße) und wurde dann zur Bestimmung der Lactat-, Acetat- und Glucosekonzentration verwendet.

Die Bestimmung der Konzentrationen an Lactat und Acetat erfolgte mittels einer HPLC-Säule (Hamilton PRP-X300, 150 x 4.1 mm, Hamilton Bonaduz AG, Schweiz). Als Eluent wurde 10 mM Schwefelsäure bei einer Temperatur von 30 °C verwendet (Flußrate : 2 ml / min). Die Detektion erfolgte mit einem UV-Detektor (UV Detector L7400, Merck Hitachi, USA) bei 210 nm.

Zur Bestimmung der Glucosekonzentration wurden die Proben mit einem entsprechenden Analysator (YSI 2700 Select Analysator, Yellow Springs Instruments, Farnborough, England) vermessen. Dieser detektiert enzymatisch die Glucosekonzentration.

#### 3.5 Fluorophorlösungen

Es wurden Fluorophor-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen angesetzt. Sie wurden so weit verdünnt, dass die an ihnen gemessenen Fluoreszenzintensitäten denen eines Teigs entsprachen. Es wurden zwei Bereiche im 2D-Fluoreszenzspektrum untersucht. Für den Flavin-Bereich wurde Fluorescein-Isothiocyanat (FITC) verwendet. Zur Messung im Proteinbereich wurden Lösungen mit der Aminosäure Tryptophan hergestellt. Als Lösungsmittel diente eine Pufferlösung mit 0,1 mol / L Ammoniumphosphat.

Die Fluoreszenzmessung der Fluorophorlösungen erfolgte mit dem *BioView* in einem dafür vorgesehenen Minireaktor aus Edelstahl, der in Abbildung 17 (links) dargestellt ist.

Die Fluoreszenzmessung mit dem Flurimat I und Flurimat Ia erfolgte in einem Probengefäß aus Kunststoff bzw. direkt auf dem Messfenster des Flurimat Ia, wie Abbildung 17 (Mitte und rechts) zeigt.

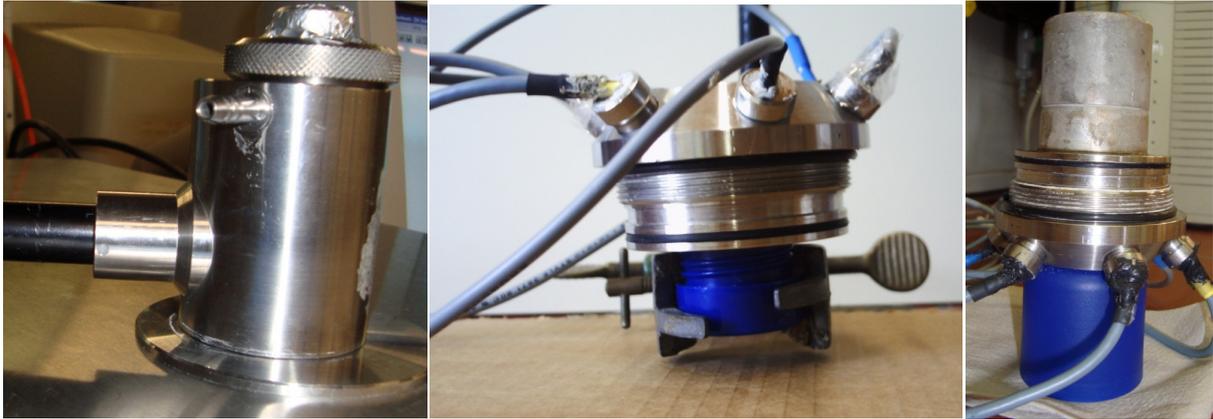


Abbildung 17: Fluoreszenzmessung mit dem Flurimat I (links) und dem Flurimat Ia (rechts)

### 3.6 Auswertung der Daten

Die gemessenen Offlinedaten aus den Proben wurden, sofern Fluoreszenzdaten aus kontinuierlichen Messungen vorlagen, mit einem Matlab-Programm (Matlab-Routine pchip) interpoliert. Die bei der 2D-Fluoreszenzmessung mit dem *BioView* erhaltenen Daten wurden keiner weiteren Vorbehandlung unterzogen. Normierte oder skalierte Werte sind im Folgenden entsprechend gekennzeichnet.

Zur Berechnung von Modellen und Vorhersagen wurden die Software *The Unscrambler 7.5* und *MATLAB R2007a* verwendet. Die Programmierung der Software *FluriSoft* erfolgte in der Programmiersprache *C#* mit *Microsoft Visual Studio 2010*.

### 3.7 Bestimmung des Absorptionskoeffizienten

Der Transmissionsgrad  $T(i)$  von Licht der Wellenlänge  $i$ , das ein Medium passiert, lässt sich mit Hilfe von Formel (10) berechnen.

$$T(i) = I(i) / I_0(i) \quad (10)$$

Dabei ist  $I(i)$  die gemessene Intensität des Lichts ohne das Medium und  $I_0(i)$  die gemessene Intensität des Lichts mit dem Medium. Der wellenlängenabhängige Absorptionsgrad  $\alpha(i)$  des Lichts wird aus dem Transmissionsgrad nach Formel (11) berechnet.

$$\alpha(i) = 1 - T(i) \quad (11)$$

$\alpha(i)$  gibt den prozentualen Anteil des Lichts an, der durch das Medium absorbiert wird.

## 4. Fermentationen mit dem *BioView*

### 4.1 Detmolder Führungen

#### 4.1.1 Die Fermentationen

Es wurden 12 Detmolder Führungen über 30 bzw. 48 h geführt und mit dem *BioView* kontinuierlich vermessen. Für alle Fermentationen wurde Roggenmehl verwendet, welches sich – durch die aktuelle Verfügbarkeit bedingt – zum Teil in der Mehltypen unterschied. Die Parameter der Fermentationen sind in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5: Führungsparameter der Detmolder Führungen (*BioView*)**

Fermentation	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Mehltypen	Menge AG <sup>2</sup> [%]	TA [%]
Det19	34	48	1370	16,0	200
Det21	32	48	Vollkorn	16,0	200
Det22	30	48	1150	16,0	200
Det23	28	48	1150	16,0	200
Det25	26	48	1150	16,0	200
Det26	23	48	1150	16,0	200
Det28	28	30	1370/1150	2,0	250
Det29	28	30	1150	2,9	240
Det30	28	30	1150	5,1	230
Det31	28	30	1150	4,8	220
Det32	28	30	1150	4,6	210
Det34	28	30	1150	4,4	200

Die Messung in einem Temperaturbereich zwischen 23 und 34 °C durchgeführt, wie aus Tabelle 5 hervorgeht. Die Teigausbeute wurde im Bereich zwischen 200 und 250 % variiert. Die Anstellgutmenge liegt bei den Fermentationen zwischen 2 und 16 %. Diese Variationen können Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss die einzelnen Größen auf die Fermentationen und die Modellierung der Prozessgrößen haben.

Die Verläufe von pH-Wert und Säuregrad bei Fermentationen unterschiedlicher Temperaturen sind in Abbildung 18 und Abbildung 19 dargestellt. Die entsprechenden Graphiken für die Lactat- und Acetatkonzentrationen sowie die Glucosekonzentrationen sind im Anhang zu finden.

<sup>2</sup> Menge an Anstellgut bezogen auf die verwendete Mehlmenge [%]

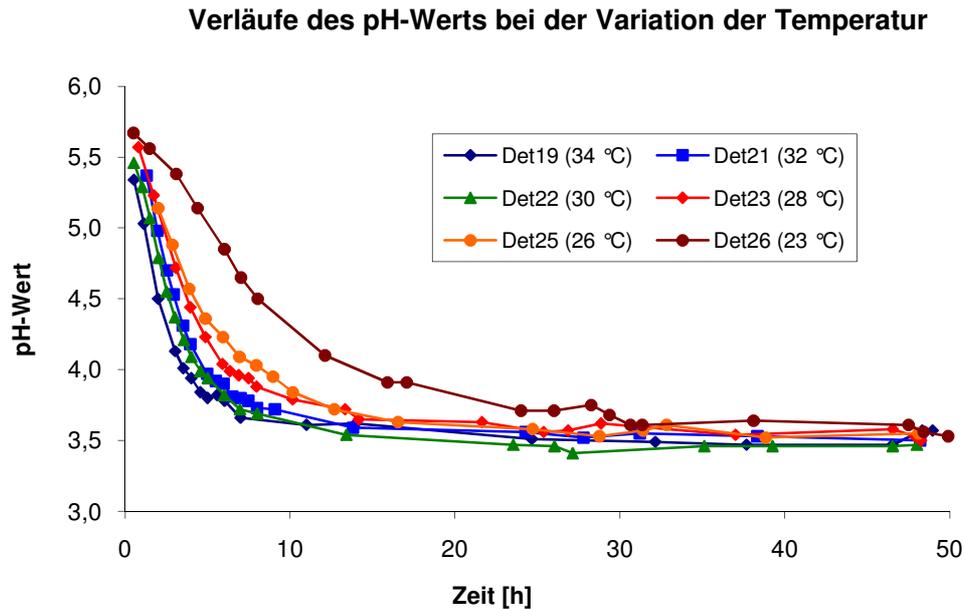


Abbildung 18: Verläufe des pH-Werts bei der Variation der Temperatur

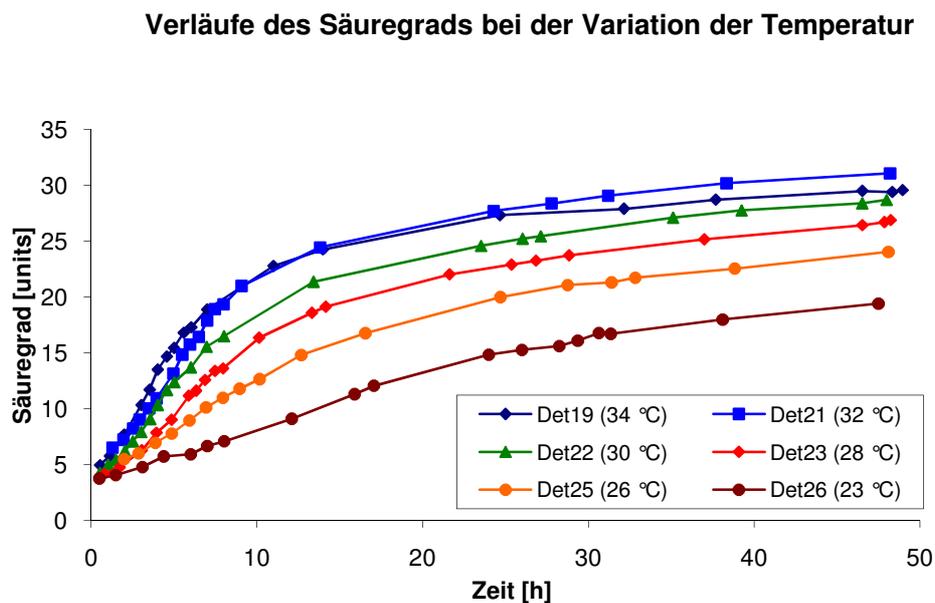


Abbildung 19: Verläufe des Säuregrads bei der Variation der Temperatur

Entsprechend der niedrigsten Temperatur von 23 °C verläuft bei der Fermentation Det26 die Abnahme des pH-Werts langsamer als bei den anderen Fermentationen. Diese Beobachtung wird durch den Säuregrad bestätigt, der ebenfalls langsamer steigt als bei den übrigen Fermentationen. Die Verläufe der Säuregrade in Abbildung 19 zeigen deutlich den Einfluss der Temperatur auf den Fortgang der Fermentation. Mit zunehmender Temperatur steigt auch der Säuregrad schneller an und erreicht am Ende höhere Werte.

In Abbildung 20 und Abbildung 21 sind die Verläufe des pH-Werts und des Säuregrads in Abhängigkeit von der Teigausbeute dargestellt. Im Vergleich zu denen der Temperatur-Variation (Abbildung 18 und Abbildung 19) verlaufen alle Fermentationen sehr ähnlich. Offensichtlich hat die Teigausbeute einen geringeren Einfluss auf die Säurebildung als die Temperatur.

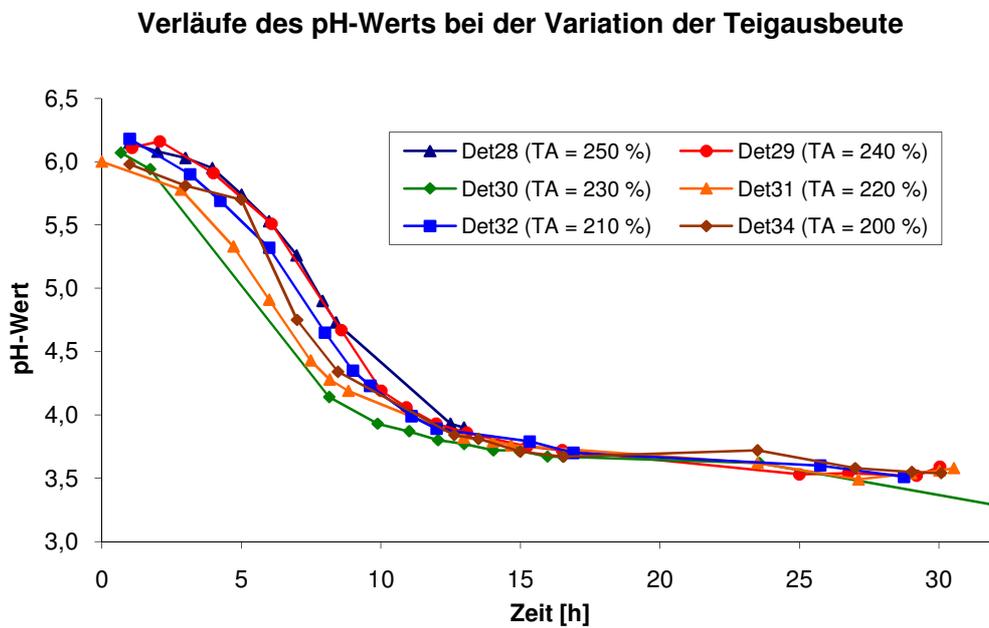


Abbildung 20: Verläufe des pH-Werts bei der Variation der Teigausbeute

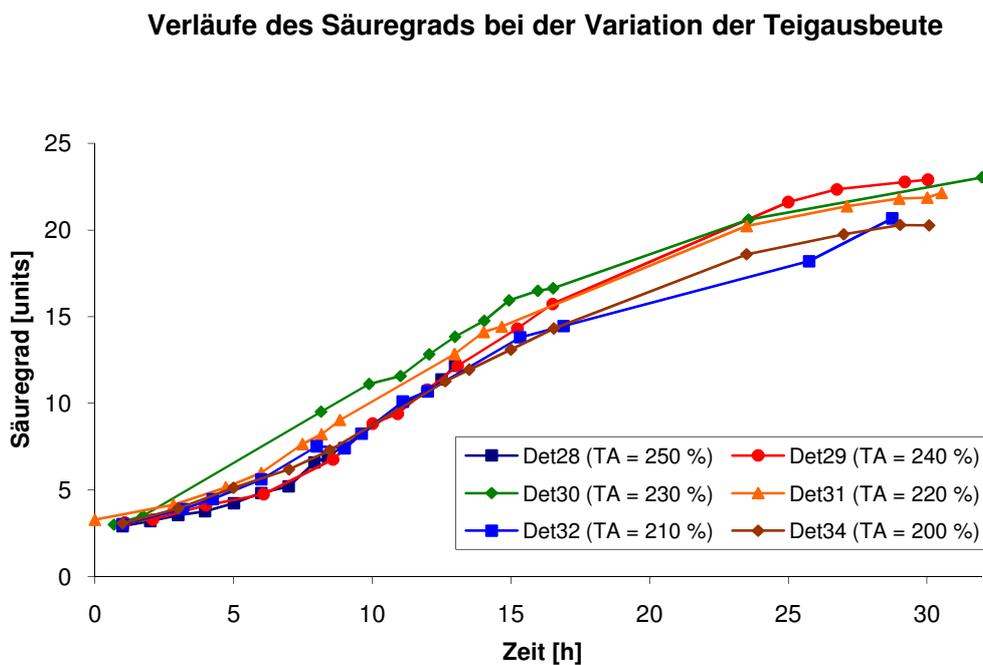


Abbildung 21: Verläufe des Säuregrads der Variation der Teigausbeute

Es wurden mehrere Fermentationen mit unterschiedlichem Anteil an Anstellgut durchgeführt, jedoch wurden dabei auch andere Parameter wie die Teigausbeute variiert. Daher können nur die Fermentationen Det23 und Det34 direkt miteinander verglichen werden. Die Graphiken in Abbildung 22, Abbildung 23, Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen deutlich, dass bei Det23, bei der etwa viermal so viel Anstellgut verwendet wurde wie bei Det34, der pH-Wert deutlich schneller absinkt, der Säuregrad schneller ansteigt und erheblich weniger Lactat und Acetat produziert wurde.

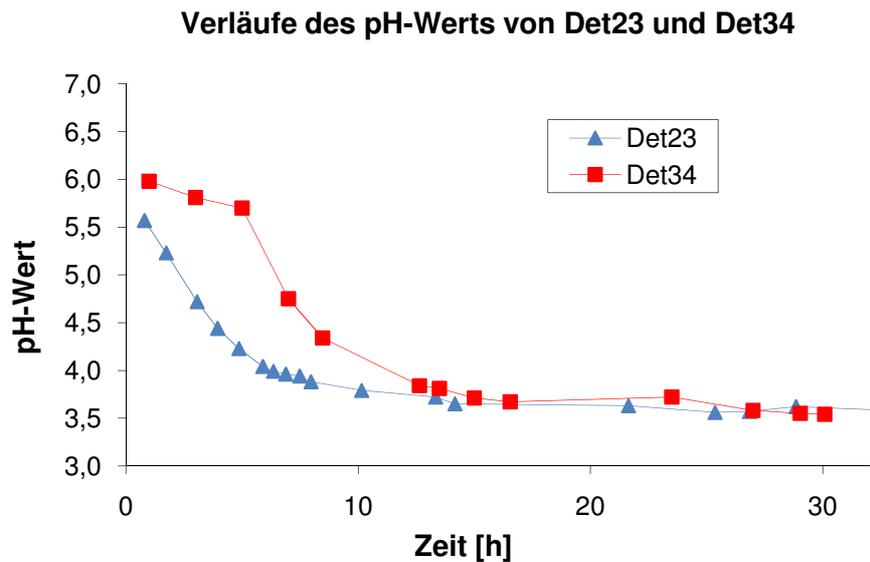


Abbildung 22: Verlauf des pH-Werts der Fermentationen Det23 und Det34

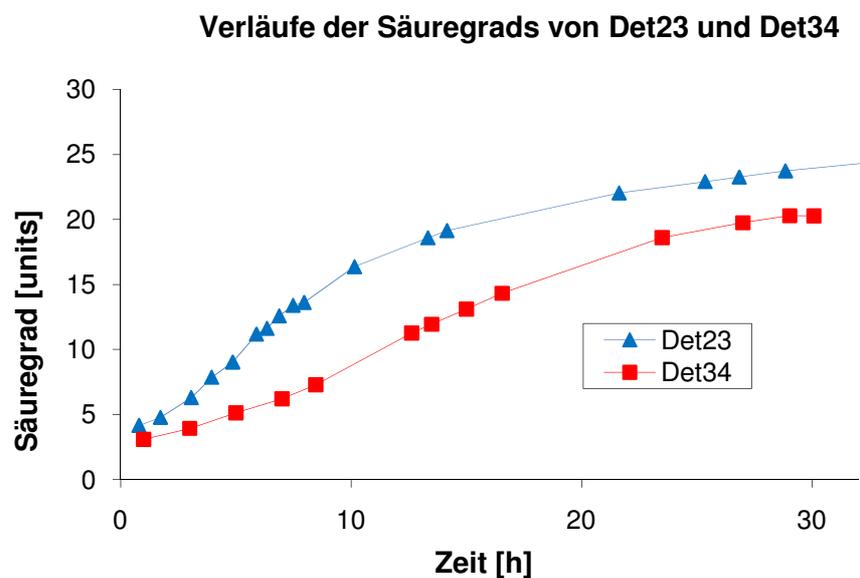


Abbildung 23: Verlauf des Säuregrads der Fermentationen Det23 und Det34

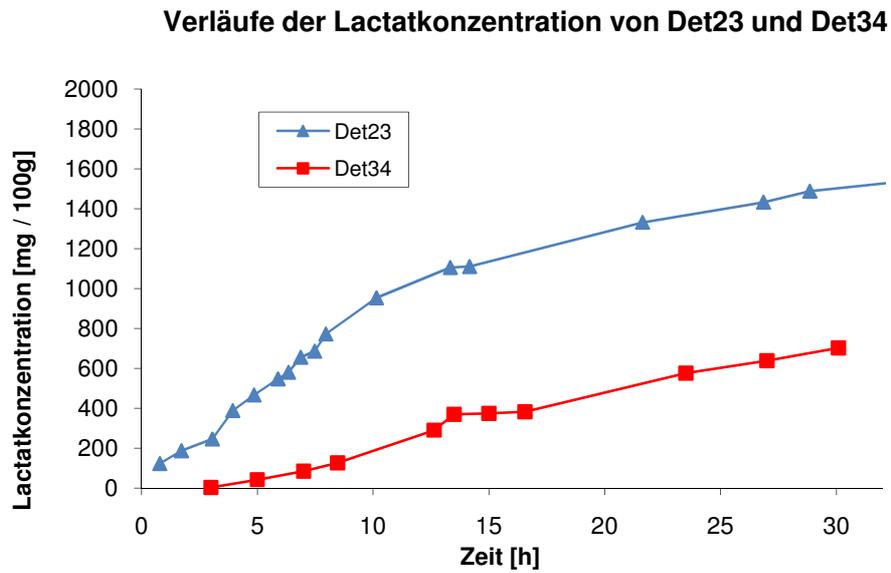


Abbildung 24: Verläufe der Lactatkonzentration der Fermentationen Det23 und Det34

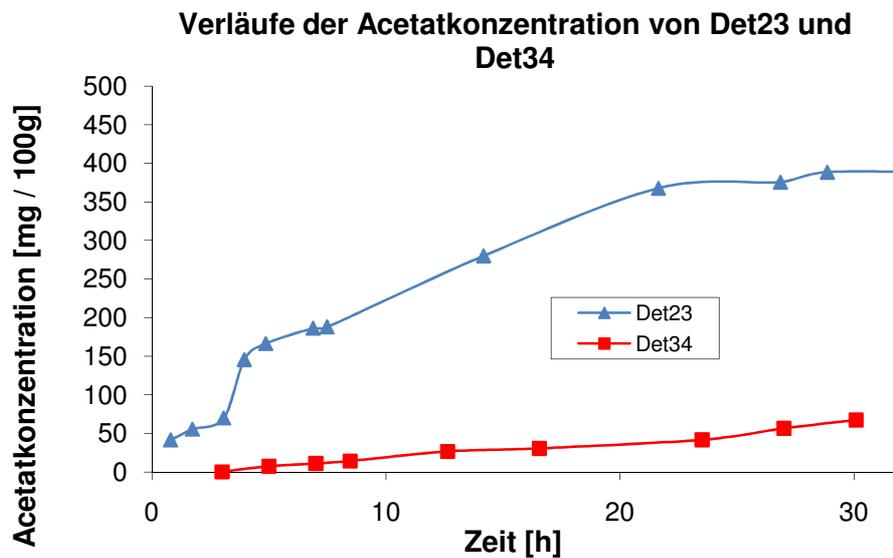


Abbildung 25: Verläufe der Acetatkonzentration der Fermentationen Det23 und Det34

#### 4.1.2 Modelle und Vorhersagen

Aufgrund der im vorherigen Kapitel beschriebenen unterschiedlichen Einflüsse der Führungsparameter erfolgt die Berechnung von Modellen und Vorhersagen für die Prozessgrößen pH-Wert und Säure-

regrad mit unterschiedlichen Datensätzen. Zum einen werden alle vorhandenen Daten verwendet, zum anderen werden die Daten nach der jeweiligen Variationsgröße eingeteilt. Somit ergibt sich ein Datensatz mit allen Detmolder Führungen, einer für die Variation der Temperatur (Det19, Det21, Det22, Det23, Det25 und Det26) und einer für die Fermentationen mit unterschiedlichen Teigausbeuten (Det28, Det29, Det30, Det31, Det32 und Det34). Die Variation der Anstellgut-Menge wird hier nicht als einzelner Datensatz behandelt, da hier nur zwei Fermentationen vorliegen, in denen ausschließlich die Menge an Anstellgut variiert wurde. Diese stellen eine zu geringe Datengrundlage dar.

Aus dem jeweiligen Datensatz wurde eine Fermentation entfernt. Mit den interpolierten Offlinedaten und den originalen 2D-Fluoreszenzspektren der übrigen Fermentationen wurden PLS-Modelle für jede Prozessgröße berechnet. Dabei wurden alle 120 Wellenlängenkombinationen verwendet. Dieses Vorgehen wurde für jede Fermentation des Datensatzes wiederholt. Die mittleren Fehler der Vorhersagen über alle Fermentationen des jeweiligen Datensatzes sind in Tabelle 6 aufgelistet. Für die Berechnung der Säuregrad-Vorhersage wurden acht Hauptkomponenten verwendet. Zur Vorhersage des pH-Werts genühten drei Hauptkomponenten. Die vollständigen Tabellen mit allen Fehlern befinden sich im Anhang.

**Tabelle 6: Mittlere Fehler der Vorhersagen (RMSEP<sub>max</sub>)**

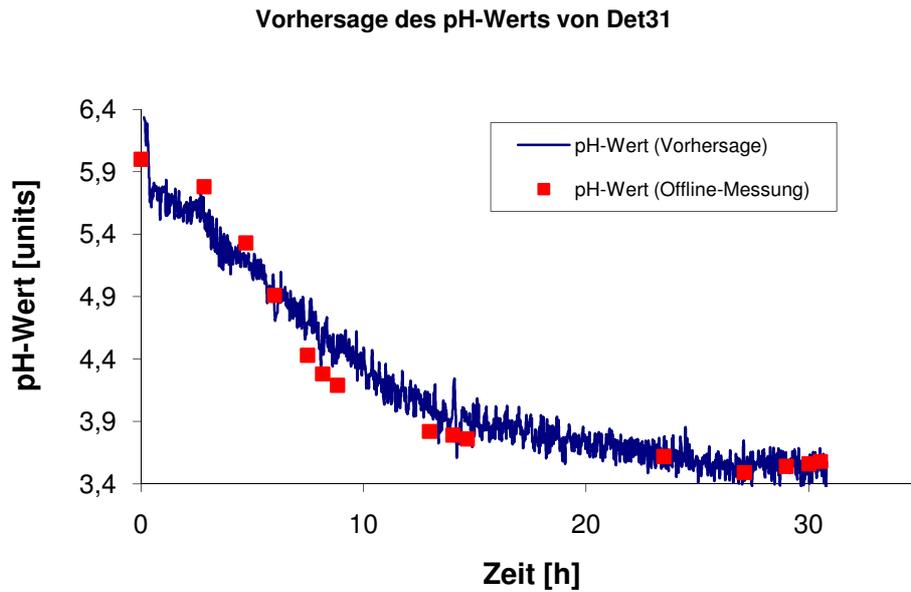
Datensatz	RMSEP <sub>max</sub> [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Alle Detmolder	4,7	8,2
Temperatur-Variation	3,3	9,5
TA-Variation	5,0	4,2

Der insgesamt kleinste Fehler ergibt sich bei der Variation der Teigausbeute. Die Fehler aller Fermentationen der TA-Variation sind in Tabelle 7 dargestellt. Sie zeigt, dass alle Fehler unter 10 % liegen und somit recht gute Vorhersagen vorliegen. Im Gegensatz dazu liegt der Bereich, in dem sich die Fehler der Variation der Temperatur befinden, zwischen 2,3 und 13,3 %. Während der pH-Wert sehr gut vorhergesagt werden kann, gibt es bei der Säuregrad-Vorhersage zum Teil größere Abweichungen.

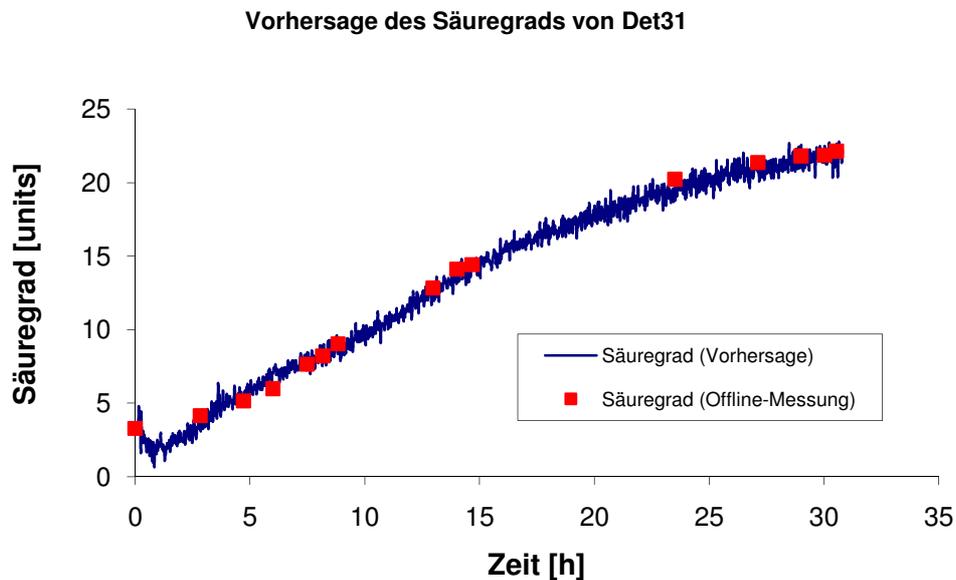
**Tabelle 7: Fehler der Vorhersage bei der Variation der Teigausbeute (RMSEP<sub>max</sub>)**

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Det28	5,6	4,2
Det29	4,5	3,2
Det30	4,3	5,0
Det31	3,1	3,2
Det32	3,3	6,9
Det34	9,2	3,0

Die beste Vorhersagen werden für Det31 berechnet. Sie sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellt. Beide Verläufe werden gut wiedergegeben.



**Abbildung 26: Vorhersage des pH-Werts von Det31 (TA-Variation), RMSEP = 0,3 units (RMSEP<sub>max</sub> = 3,1 %)**



**Abbildung 27: Vorhersage des Säuregrads von Det31 (TA-Variation), RMSEP = 0,7 units (RMSEP<sub>max</sub> = 3,2 %)**

Es hat sich gezeigt, dass die Modelle innerhalb eines Datensatzes zu geringen Fehlern der Vorhersage führen. Werden sie jedoch auf einen anderen Datensatz übertragen, werden die Fehler deutlich größer. Weiterhin werden die kleinsten Fehler der Vorhersage für den Datensatz berechnet, bei dem die Variation der Führungsparameter am wenigsten Einfluss auf die Prozessgrößen hatte. Wie die

Betrachtung der Verläufe des pH-Werts und des Säuregrads in Abbildung 21 zeigt, hat die Änderung der Teigausbeute nur geringe Auswirkungen auf den Verlauf der Fermentation. Dies lässt darauf schließen, dass eine geringe Streuung der Führungsparameter in den verwendeten Daten für die Modellbildung vorteilhaft ist. Eine Filterung der Spektren vor der Auswertung führte nicht zu einer Verbesserung der Vorhersagen. Das starke Messrauschen hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die Modellberechnung. Dennoch gibt es unbekannte Variablen wie die Qualität des Mehls oder die tatsächliche Aktivität des Anstellgutes, die Schwankungen unterliegen, aber nicht von den Modellen berücksichtigt werden können. Zur Berechnung leistungsfähiger Modelle sind daher Daten ähnlicher Fermentationen am besten geeignet.

## 4.2 Dreistufige Sauerteigführungen

### 4.2.1 Die Fermentationen

Sieben dreistufige Sauerteigführungen wurden mit dem *BioView* beobachtet. Bezogen auf die Mehlmenge wurden 18 % Anstellgut mit Wasser, Roggenmehl und einem Brotmix vermengt. Die Zusammensetzung war bei allen sieben Führungen gleich. Die Führungsparameter sind in Abbildung 28 dargestellt.

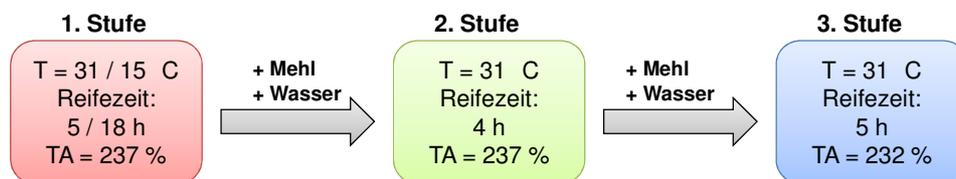


Abbildung 28: Führungsparameter der dreistufigen Sauerteigführungen

Die erste Stufe wird bei 31 °C gestartet. Nach 5 h erfolgt eine Kühlung auf 15 °C. Erst nach 18 h wird die zweite Stufe durch die Zugabe von Wasser, Mehl und Brotmix gestartet.

### 4.2.2 Modelle und Vorhersagen

Die Messwerte für den pH-Wert und den Säuregrad wurden interpoliert, während die aufgenommenen Spektren direkt der Auswertung zugeführt wurden. Aus den Daten von sechs der sieben Fermentationen wurden PLS-Modelle berechnet. Diese wurden unter Verwendung der 2D-Fluoreszenzspektren der jeweils siebten Fermentation zur Vorhersage von deren pH-Wert und Säuregrad herangezogen.

Auf diese Weise wurde mit allen Fermentationen verfahren. Die resultierenden Fehler der Vorhersage (RMSEP) sind in Tabelle 8 angegeben. Zur Berechnung der Vorhersage des pH-Werts wurden drei, zur Berechnung der Säuregrad-Vorhersage acht Hauptkomponenten verwendet. Während die Fehler der Vorhersage des pH-Werts zahlenmäßig mit denen der Detmolder Einstufenführungen (Tabelle 7) vergleichbar sind, liegen hier für den Säuregrad deutlich größere Werte vor. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass alle drei Stufen als Ganzes in die Berechnungen eingingen. Eine fehlerhafte Vorhersage der Prozessgrößen in einer Stufe könnte zu Fehlern in den folgenden Stufen führen.

**Tabelle 8: Prozentuale Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) der dreistufigen Sauerteigführungen**

Fermentation	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
ST45	4,1	10,2
ST46	4,1	7,4
ST47	4,6	8,5
ST51	5,1	13,4
ST53	4,6	7,4
ST54	3,6	7,4
ST56	3,3	7,6
Mittelwert	4,2	8,8

Daher wurden die Spektren und Offlinedaten der Fermentationen in ihre drei Stufen zerlegt und jede Stufe wie eine eigenständige Fermentation betrachtet. Für jede Stufe wurde über die prozentualen Fehler der Vorhersage aller sieben Fermentationen ein Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Der geringste Fehler wird in Stufe 1 berechnet. Die beiden folgenden Stufen führen jedoch zu etwas größeren mittleren Fehlern der Vorhersage.

**Tabelle 9: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) der drei Stufen**

Fermentation	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Stufe 1	3,4	6,6
Stufe 2	4,3	7,6
Stufe 3	3,4	8,7

Die Vorhersagen und die zugehörigen Messwerte der Fermentation ST46 sind beispielhaft in Abbildung 29 und Abbildung 30 graphisch dargestellt. Für die Vorhersage des pH-Werts wird ein prozentualer Fehler von 3,0 %, für die Vorhersage des Säuregrads ein prozentualer Fehler von 5,5 % berechnet. Die Vorhersagen geben die Verläufe von pH-Wert und Säuregrad gut wider, und die Änderung der Stufe wird sofort erkannt. Innerhalb der Stufen gibt es besonders beim pH-Wert Abweichungen. Diese sind zu Beginn der Fermentation auf eine unzureichende Vermischung zurück zu führen, da die Messungen während der Befüllung des Fermenters gestartet wurden.

### Vorhersage des pH-Werts von ST46

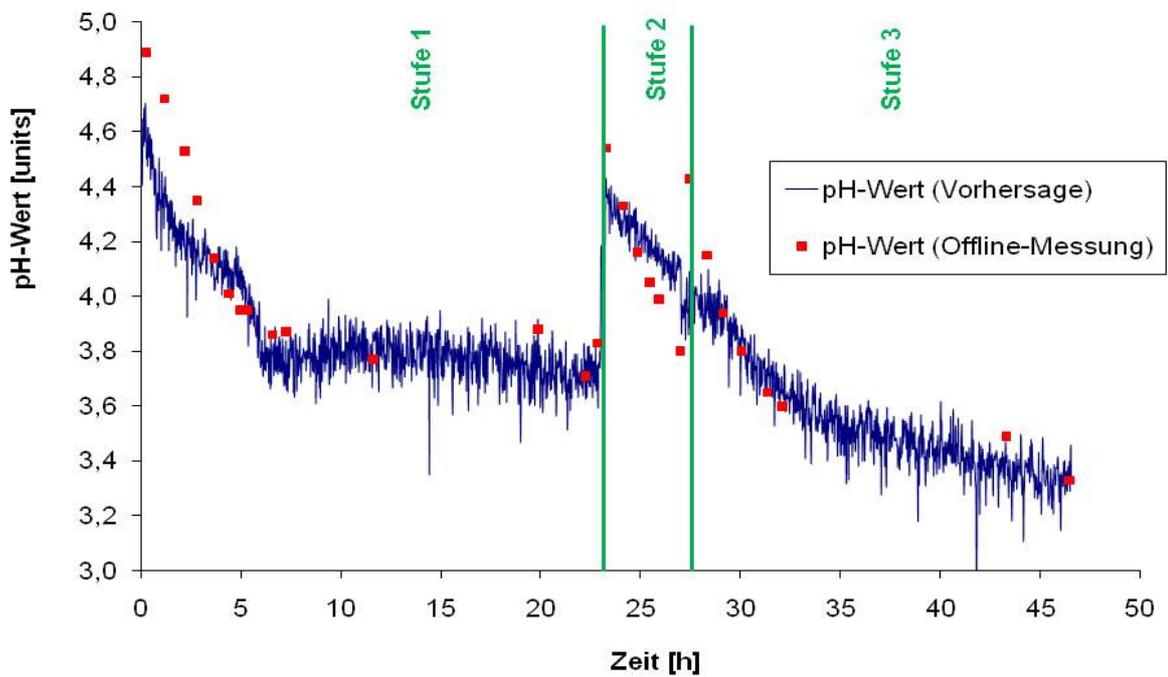


Abbildung 29: Vorhersage des pH-Werts von ST46, RMSEP = 0,15 units (RMSEP<sub>max</sub> = 3,0 %)

### Vorhersage des Säuregrads von ST46

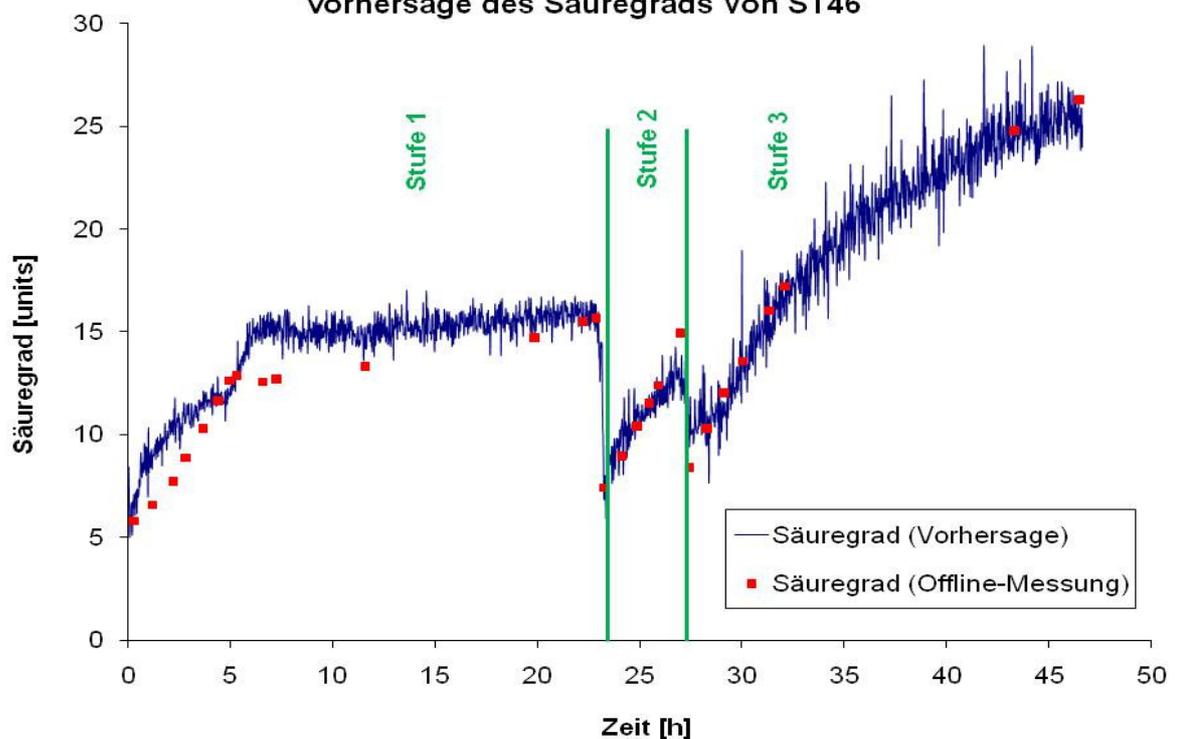


Abbildung 30: Vorhersage des Säuregrads von ST46, RMSEP<sub>max</sub> = 1,5 units, (5,5 %)

Insgesamt können die Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad bei dreistufigen Fermentationen aus 2D-Fluoreszenzspektren mit Hilfe geeigneter Modelle zufriedenstellend berechnet werden. Die Vorhersagen werden jedoch geringfügig besser, wenn für jede Stufe einer mehrstufigen Fermentation einzelne Modelle berechnet werden.

## 4.3 Weizensauerteige

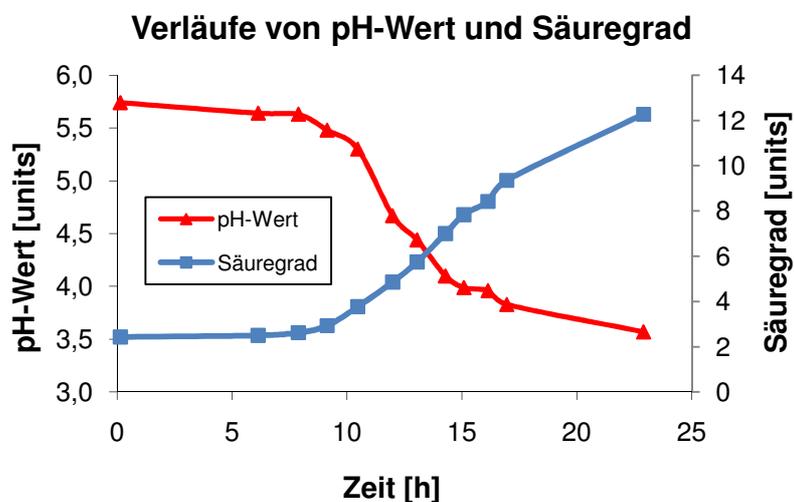
### 4.3.1 Die Fermentationen

Es wurden 6 Weizensauerteige mit den in Tabelle 10 angegebenen Parametern durchgeführt. Im Gegensatz zu den Roggenteigen wurde hier vorher kein Anstellgut hergestellt, sondern direkt eine Weizen-Starterkultur verwendet. Die Fermentationen wurden über den gesamten Fermentationsverlauf mit dem *BioView* beobachtet.

**Tabelle 10: Führungsparameter der Weizensauerteige**

Fermentation	Temperatur [°C]	TA	AG [%]
WZ50	34	200	0,5
WZ52	34	200	0,5
WZ57	32	220	1
WZ58	30	220	1
WZ59	28	220	1
WZ60	34	220	1

Die Verläufe der Weizensauerteige von pH-Wert und Säuregrad sind in Abbildung 31 beispielhaft anhand der Fermentation WZ58 dargestellt. Der Säuregrad erreicht im Vergleich zu den Roggensauerteigen einen deutlich geringeren Wert. Die Säuregradänderung im Verlauf der Fermentation ist damit wesentlich kleiner.



**Abbildung 31: Verläufe von pH-Wert und Säuregrad der Fermentation WZ58**

### 4.3.2 Modelle und Vorhersagen der Weizensauerteige

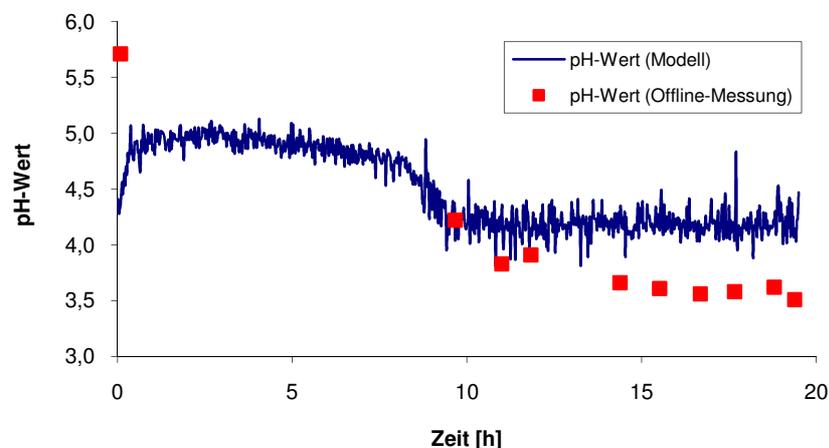
Mit den Spektren und den Offline-Daten aus den Fermentationen der Weizensauerteige wurden Modelle für den pH-Wert und den Säuregrad berechnet. Diese wurden anschließend dazu verwendet, Vorhersagen für die Offlinegrößen mit Spektren, die nicht zur Modellbildung genutzt worden sind, zu berechnen. Die resultierenden Fehler der Vorhersagen sind in Tabelle 11 gezeigt. Im Gegensatz zu den für die Detmolder Führungen berechneten Fehlern sind sie recht groß. Dies liegt einerseits an der starken Gasbildung während der Fermentationen. Andererseits scheint die geringere Änderung des Säuregrads über die Fermentationszeit zu größeren Fehlern zu führen.

**Tabelle 11: Prozentuale Fehler ( $RMSEP_{max}$ ) der Vorhersagen [%] für die Weizensauerteige unter Verwendung aller Wellenlängenkombinationen**

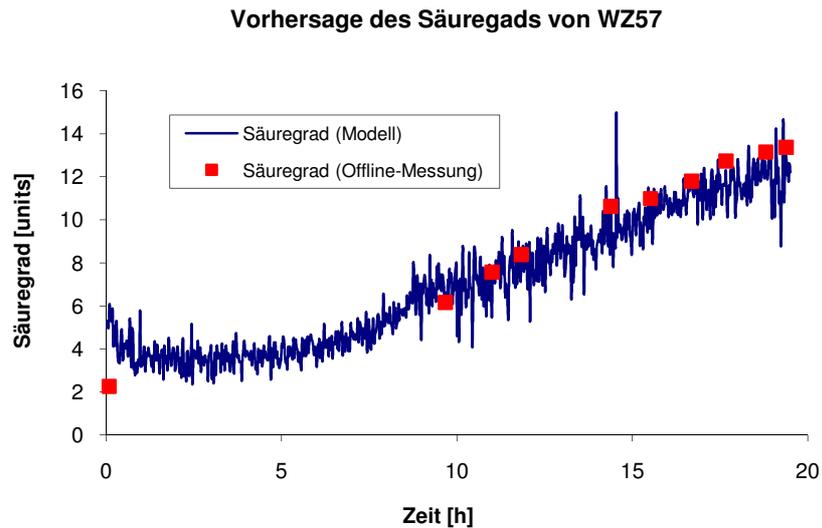
Fermentation	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
WZ50	14,6	9,5
WZ52	12,9	27,9
WZ57	8,3	8,5
WZ58	9,2	9,7
WZ59	17,0	18,3
WZ60	6,5	11,3
Mittelwert	11,4	14,2

Die Darstellung der Vorhersagen von pH-Wert und Säuregrad in Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigt jedoch, dass die Verläufe dieser Größen tendenziell wiedergegeben werden können. Die bereits erwähnte Änderung in den Spektren nach etwa 8 bis 9 h spiegelt sich auch in den Vorhersagen wider. Nach 10 h scheint die starke Gasbildung ein Problem für die Messung darzustellen. In allen Weizensauerteigführungen wurde an dieser Stelle ein stärkeres Rauschen im Vergleich zum vorhergehenden Zeitraum beobachtet.

**Vorhersage des pH-Werts von WZ57**



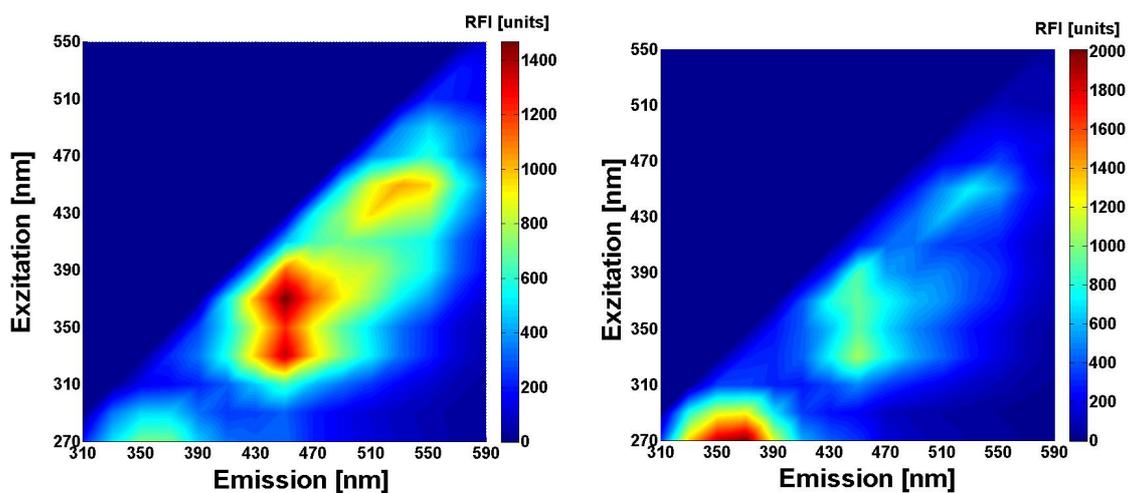
**Abbildung 32: Vorhersage des pH-Werts von WZ57,  $RMSEP = 0,48$  units ( $RMSEP_{max} = 8,3$  %)**



**Abbildung 33: Vorhersage des Säuregrads von WZ57, RMSEP = 1,16 units (RMSEP<sub>max</sub> = 8,5 %)**

#### 4.3.3 Vergleich mit Roggenteigen

Die Spektren der Weizensauerteige unterscheiden sich deutlich von denen der Roggensauerteige, wie Abbildung 34 zeigt. Dargestellt sind die 2D-Fluoreszenzspektren eines Roggen- und eines Weizensauerteigs zu Beginn der Fermentation. Beide Teige wurden bei einer Temperatur von 34 °C und einer Teigausbeute von 200 % durchgeführt. Das Roggenmehl war vom Typ 1370, jedoch zeigen die Spektren anderer Teige, bei denen Mehl vom Typ 1150 verwendet wurde, die gleichen Charakteristika. Beim Weizenmehl wurde Typ 550 verwendet.



**Abbildung 34: 2D-Fluoreszenzspektren eines Roggensauerteigs (Det19, links) und eines Weizensauerteigs (WZ52, rechts) jeweils zu Beginn der Fermentation**

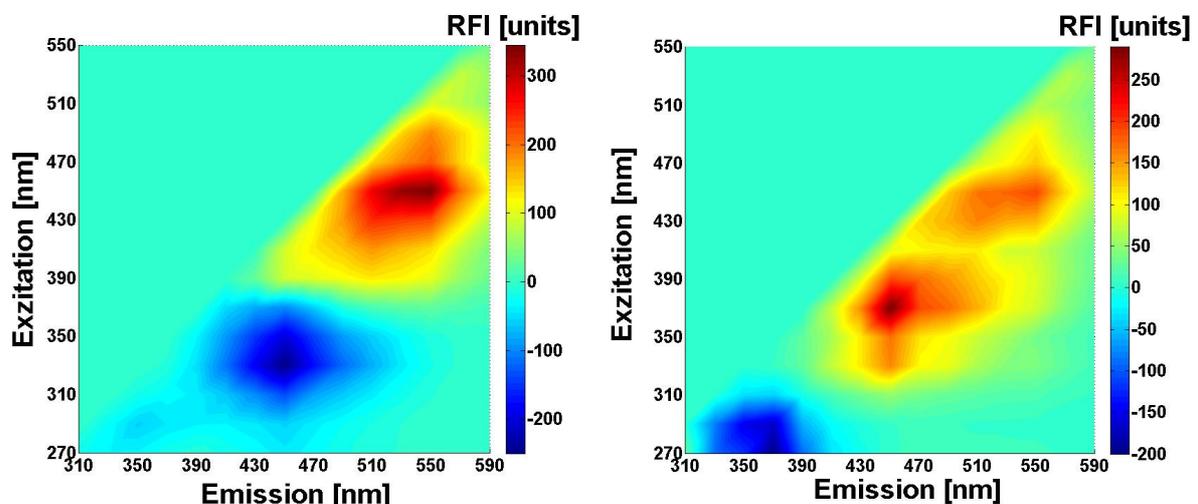
Das 2D-Fluoreszenzspektrum des Roggensauerteigs zeigt im Bereich  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 320 - 370 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 430 - 470 \text{ nm}$  die größte Fluoreszenzintensität. In diesem Bereich fluoresziert NADH (siehe Tabelle 1). Im 2D-Fluoreszenzspektrum des Weizensauerteigs ist zwar auch eine erhöhte Fluoreszenzintensität im NADH-Bereich zu erkennen, die im Spektrum maximale Fluoreszenzintensität wird jedoch im Protein-Bereich ( $\lambda_{\text{Exzitation}} = 270 - 310 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 310 - 400 \text{ nm}$ ) beobachtet. Beide Beobachtungen finden sich auch in der Zusammensetzung des Mehls wieder, wie Tabelle 12 verdeutlicht, obgleich die genauen Konzentrationsverhältnisse nicht abgebildet werden.

**Tabelle 12: Inhaltsstoffe von Roggen- und Weizenmehl (Fachmann 2009)**

Bestandteil	Roggenmehl Typ 1150	Weizenmehl Typ 550
Nicotinamid [ $\mu\text{g}$ ]	1200	400
Phenylalanin [mg]	430	540
Tryptophan [mg]	90	120
Riboflavin [ $\mu\text{g}$ ]	100	500

Die fluoreszierenden Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan sind im Weizenmehl zu einem höheren Anteil enthalten als im Roggenmehl. Die Menge an Nicotinamid, welches eine Komponente des Coenzym NAD und NADP darstellt, ist beim Roggenmehl wesentlich größer als beim Weizenmehl. Im Flavin-Bereich ( $\lambda_{\text{Exzitation}} = 400 - 500 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 490 - 580 \text{ nm}$ ) fluoreszieren beide Mehlsorten mit ähnlichen Intensitäten. Dies findet sich in Tabelle 12 nicht wieder. Möglicherweise sind hier andere Bestandteile des Mehls für die vergleichsweise hohe Fluoreszenzintensität des Roggenmehls in diesem Bereich verantwortlich.

Ein Vergleich der Differenzspektren (letztes minus erstes Spektrum) einer Weizen- und einer Roggenfermentation (WZ52 und Det19) ist in Abbildung 35 gegeben. Sowohl die Roggen- als auch die Weizenteige wurden mit den gleichen Einstellungen des *BioView* vermessen. Somit sind auch die absoluten Messwerte relevant. Sie liegen beide in einer Größenordnung.



**Abbildung 35: Differenzspektren eines Roggenteigs (Det19, links) und eines Weizensauerteigs (WZ52, rechts)**

Beim Roggenteig nimmt im Verlauf der Fermentation die Fluoreszenzintensität im Flavin-Bereich ( $\lambda_{\text{Exzitation}} = 400 - 500 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 490 - 580 \text{ nm}$ ) stark zu. Leicht unterhalb des NADH-Bereichs ( $\lambda_{\text{Exzitation}} = 310 - 390 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 400 - 500 \text{ nm}$ ) nimmt sie jedoch signifikant ab. Keine wesentliche Änderung ist im Proteinbereich ( $\lambda_{\text{Exzitation}} = 270 - 350 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 310 - 400 \text{ nm}$ ) zu verzeichnen. In manchen Teigführungen (z.B. Det25) wurde hier sogar eine Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet. Im Vergleich dazu wird im Verlauf eines Weizensauerteigs eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität im Protein-Bereich beobachtet. Im und oberhalb des NADH-Bereichs erfolgt dagegen eine schwache Zunahme. Im Flavin-Bereich nimmt die Fluoreszenzintensität wie bei den Roggenteigen zu, jedoch weniger stark.

Aus den Spektren der Roggen- und der Weizensauerteige wurden Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten berechnet. Für jede Art der Teigführung wurden hierzu Mittelwerte über alle Wellenlängenkombinationen und alle Fermentationen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die Variationskoeffizienten der Roggensauerteige sind deutlich größer als der Wert für die Weizensauerteige, was auf eine höhere Aussagekraft der Fluoreszenz für Roggenteige hindeutet.

**Tabelle 13: Vergleich der mittleren Standardabweichungen und der mittleren Variationskoeffizienten von Roggen- und Weizensauerteigen**

<b>Fermentation</b>	<b>Mittlere Standardabweichung</b>	<b>Mittlerer Variationskoeffizient</b>
Detmolder Führungen	44	0,10
Dreistufige Teigführungen	52	0,12
Weizensauerteige	25	0,05

# 5. Identifizierung optimaler Wellenlängenkombinationen

## 5.1. Berechnungsalgorithmus

Zur Ermittlung der optimalen Wellenlängenkombinationen wurde ein Programm in Matlab geschrieben, welches anhand der Fehler der Vorhersage sukzessive Wellenlängenkombinationen reduziert. Abbildung 36 zeigt dies schematisch. Zunächst wird festgelegt, wie viele Wellenlängenkombinationen zu Beginn (StartWK) und am Ende (EndWK) vorliegen sollen. Die zu Beginn vorliegende Anzahl an Wellenlängenkombinationen ergibt sich aus den 2D-Fluoreszenzspektren der Messungen mit dem *BioView* (StartWK = 120). Der Wert für EndWK wird ausgehend vom Platzbedarf des zu entwickelnden Sensors auf 3 gesetzt. Für jede der beiden Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad wird nacheinander die folgende Schleife durchlaufen. Zunächst werden die Daten der  $m$  Messungen aus den entsprechenden Excel-Dateien eingelesen. Dann werden sie zu einem Kreuzvalidierungsdatensatz zu neuen Datensätzen aus den Daten von jeweils  $(m - 1)$  Fermentationen zusammengesetzt. Es gibt somit  $m$  unterschiedliche Datensätze, bei denen die Daten jeweils einer Fermentation fehlen. Aus diesen wird jede Wellenlängenkombination  $k$  einmal entfernt. Für jeden der so erstellten Datensätze wird ein Modell für die jeweilige Prozessgröße berechnet. Mit diesem und den Daten der einen nicht zur Modellbildung verwendeten Fermentation wird eine Vorhersage für die Prozessgröße berechnet. Mit Hilfe der interpolierten Werte der Prozessgröße der elften Fermentation wird ein Fehler der Vorhersage (Formel (3)) berechnet. Aus diesem wird ein prozentualer Fehler bezogen auf das Maximum der jeweiligen Prozessgröße ermittelt (Formel (4)). Nachdem diese Schleife für beide Prozessgrößen durchlaufen worden ist, werden die prozentualen Fehler beider Prozessgrößen addiert. Daraus ergibt sich eine Matrix  $rmsep$  mit  $m$  Zeilen (Fermentationen) und  $k$  Spalten, wobei  $k$  die jeweils fehlende Wellenlängenkombination angibt. Die Zeilen der Matrix  $rmsep(m, k)$  werden anschließend aufsummiert, so dass als Ergebnis ein Vektor erhalten wird, welcher einen Fehler für jede fehlende Wellenlängenkombination  $k$  enthält. Der minimale Fehler wird identifiziert und zeigt an, welche der Wellenlängenkombinationen den geringsten Einfluss auf die Vorhersage der Prozessgrößen besitzt. Die zugehörige Spalte wird dann in den Datensätzen dauerhaft gelöscht. Mit den um eine Wellenlängenkombination kleineren Datensatz der Fermentationen wird anschließend die nächste Iteration  $i$  gestartet, bei der wieder Modelle und Vorhersagen für die Prozessgrößen berechnet werden. Am Ende jeder Iteration  $i$  werden die wichtigsten Größen gespeichert. Die Iterationen werden solange fortgesetzt, bis  $EndWK = 3$  erreicht ist. Dann erfolgt eine Ausgabe der entsprechenden übrigen Wellenlängenkombinationen.

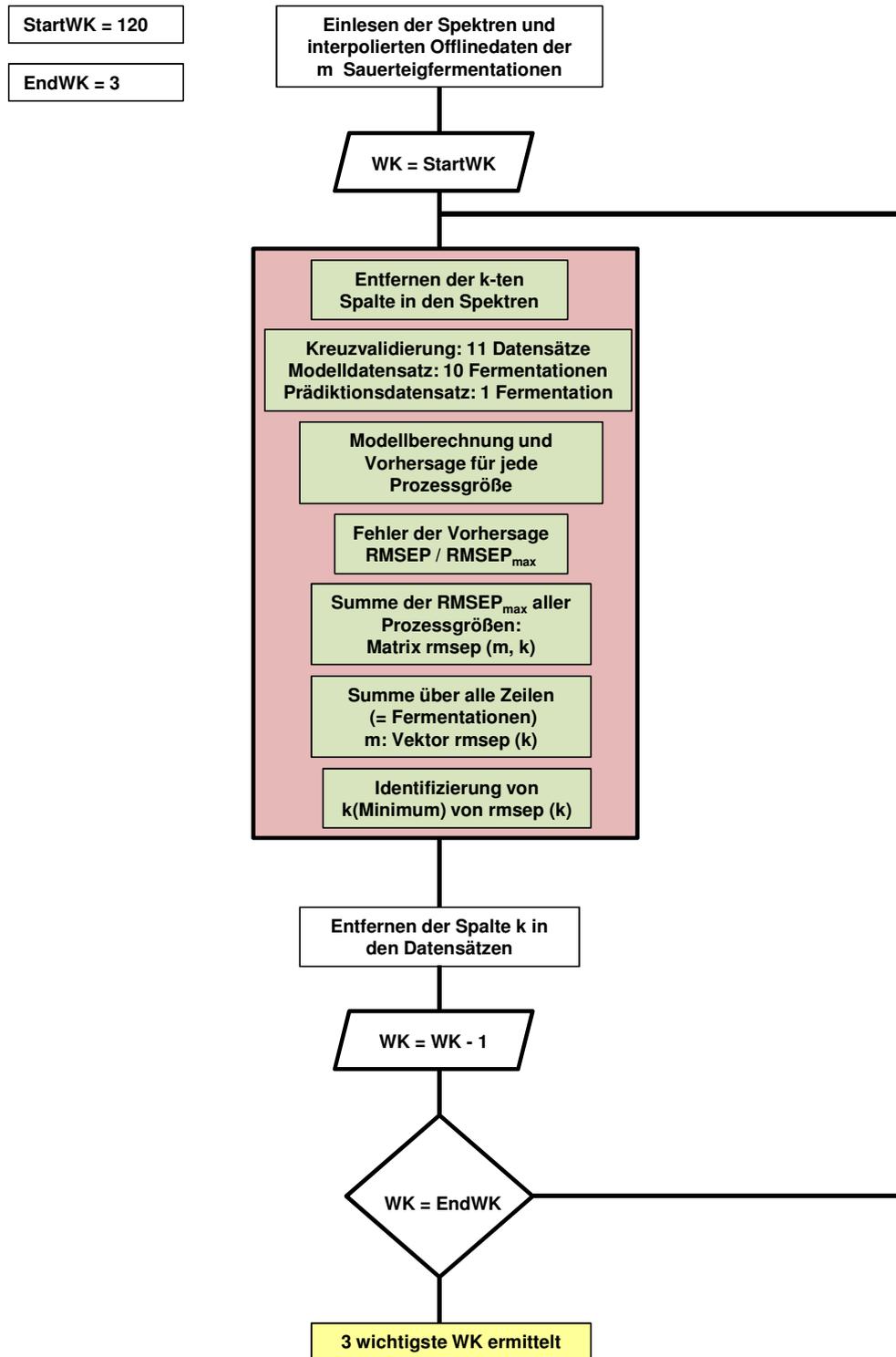


Abbildung 36: Programmablauf der Reduktion der Wellenlängenkombinationen

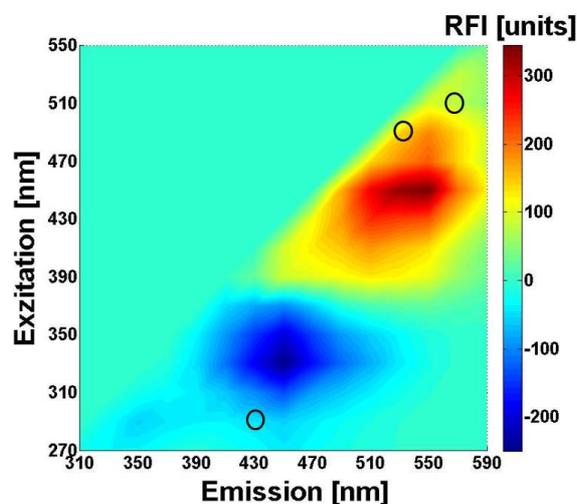
## 5.2 Reduktion der Wellenlängenkombinationen bei Detmolder Führungen

Als Datengrundlage wurden 11 der Detmolder Führungen aus Tabelle 5 gewählt. Für die Berechnung der Modelle und Vorhersagen wurden für die beiden Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad jeweils maximal 10 Hauptkomponenten verwendet. Ist die Anzahl der Wellenlängenkombinationen kleiner als 10, werden alle verbleibenden Wellenlängenkombinationen verwendet. Die resultierenden optimalen Wellenlängenkombinationen sind in Tabelle 14 gezeigt.

**Tabelle 14: Optimale Wellenlängenkombinationen der Detmolder Führungen**

$\lambda_{\text{Exzitation}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]
290	430
490	530
510	570

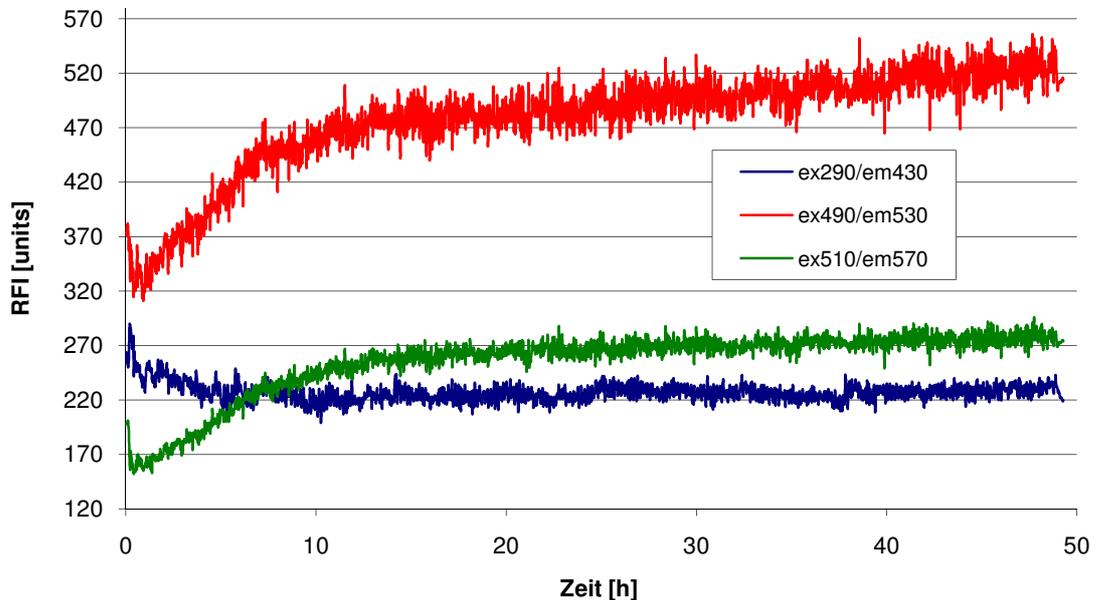
In Abbildung 37 ist die Lage der berechneten Wellenlängenkombinationen (schwarze Ringe) im 2D-Fluoreszenzspektrum dargestellt. Es handelt sich dabei um ein Differenzspektrum einer Detmolder Führung (Det19), welches Peaks besitzt, an denen eine deutliche Änderung der Fluoreszenzintensität über die Fermentation zu beobachten ist.



**Abbildung 37: Lage der optimalen Wellenlängenkombinationen (schwarze Ringe) am Beispiel eines Differenzspektrums einer Detmolder Führung (Det19)**

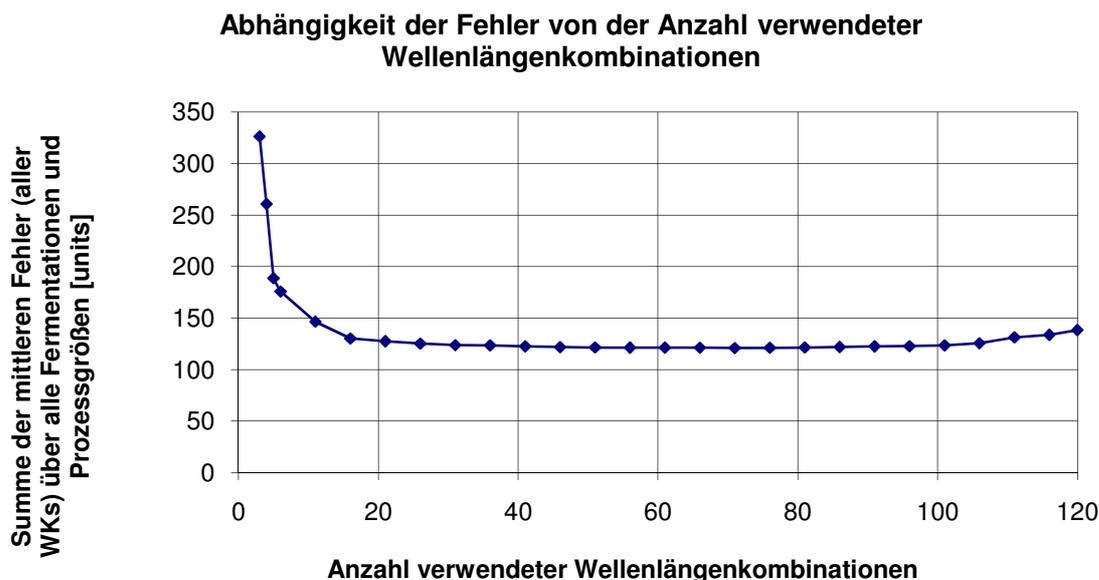
Wie die Abbildung zeigt, befinden sich die berechneten Wellenlängenkombinationen in Bereichen, in denen nur verhältnismäßig kleine Änderungen der Fluoreszenzintensität über die Fermentationsdauer vorliegen. Diese genügen jedoch, um die Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad mit den geringsten Fehlern der Vorhersage im Gegensatz zu anderen Wellenlängenkombinationen vorherzusagen. Die Verläufe der drei optimalen Wellenlängenkombinationen einer typischen Detmolder Führung sind in Abbildung 38 dargestellt.

### Verlauf der drei Wellenlängenkombinationen bei einer Detmolder Führung (Det19)



**Abbildung 38: Verläufe der berechneten drei Wellenlängenkombinationen einer Detmolder Führung (Det19)**

Die Wellenlängenkombinationen  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$  zeigen ähnliche Verläufe, wobei die erstgenannte Wellenlängenkombination wesentlich größere Werte der Fluoreszenzintensität besitzt. Beide zeigen mit der Zeit ansteigende Verläufe, die denen des Säuregrads oder dem Anstieg der Säurekonzentrationen ähneln. Die Fluoreszenzintensitäten der Wellenlängenkombinationen  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 430 \text{ nm}$  verlaufen dagegen mit fortlaufender Fermentationszeit zunächst fallend und bleibt danach nahezu konstant. Abbildung 39 gibt die Summe der Fehler über alle Prozessgrößen und über alle Fermentationen in Abhängigkeit von der jeweils entfernten Wellenlängenkombination  $k$  an. Um eine Aussage darüber zu erhalten, wie sich der Fehler der Vorhersage mit abnehmender Anzahl verwendeter Wellenlängenkombinationen verhält, wird ein Mittelwert über alle Komponenten des Vektors  $\text{rmsep}(k)$  berechnet. Daraus ergeben sich 120 mittlere Fehler für jede Anzahl von Wellenlängenkombinationen. Dieser ist Abbildung 39 gegen die Anzahl an verwendeter Kombinationen aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Fehler bei der Reduktion von 120 auf 100 Wellenlängenkombinationen zunächst abnimmt und ab ca. 80 verwendeten Wellenlängenkombinationen ein plateauförmiges Minimum erreicht. Bei weiterer Reduktion der Wellenlängenkombinationen bleibt der Fehler zunächst nahezu konstant, bis er unter 40 verwendeten Wellenlängenkombinationen zunächst langsam ansteigt. Unterhalb von ca. 20 Wellenlängenkombinationen nimmt der Fehler mit sinkender Anzahl verwendeter Wellenlängenkombinationen stark zu. Die Vorhersage gelingt somit mit ca. 20 Wellenlängenkombinationen am besten.



**Abbildung 39: Abhängigkeit der Fehler der Vorhersage von der Anzahl verwendeter Wellenlängenkombinationen (Detmolder Führungen)**

### 5.3 Reduktion der Wellenlängenkombinationen der Weizensauerteige

Die Unterschiede zwischen Roggen- und Weizensauerteigen wurden bereits in Kapitel 4.3.1 diskutiert. Sie implizieren, dass sich die optimalen Wellenlängenkombinationen für Weizensauerteige von denen für die Roggensauerteige unterscheiden können. Um zu untersuchen, ob eine Reduktion der Wellenlängenkombinationen für die Weizensauerteige zu den gleichen Ergebnissen führt, wurde das oben beschriebene Programm für die Berechnung optimaler Wellenlängenkombinationen der Weizensauerteige aus Tabelle 10 verwendet. Es wurden wieder für beide Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad jeweils maximal 10 Hauptkomponenten zur Berechnung der Modelle und Vorhersagen verwendet. Wenn die Anzahl an Wellenlängenkombinationen kleiner als 10 war, wurden alle verbleibenden Wellenlängenkombinationen verwendet. Die so berechneten optimalen Wellenlängenkombinationen für die Weizensauerteige sind in Tabelle 15 aufgeführt.

**Tabelle 15: Optimale Wellenlängenkombinationen der Weizensauerteige**

$\lambda_{\text{Exzitation}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]
270	510
290	390
450	530

Abbildung 40 zeigt am Beispiel von WZ52 die Lage der berechneten Wellenlängenkombinationen im 2D-Fluoreszenz-Differenzspektrum eines Weizensauerteigs. Die für die Weizensauerteige berechneten Wellenlängenkombinationen unterscheiden sich von den für die Detmolder Führungen berechneten Wellenlängenkombinationen deutlich, auch wenn sie prinzipiell in der Nähe der Bereiche liegen,

## 5. Identifizierung optimaler Wellenlängenkombinationen

die für die Roggensauerteige ermittelt wurden. Die berechneten Wellenlängenkombinationen liegen in Bereichen des Spektrums, in denen sich die Fluoreszenzintensität im Verlauf der Fermentation nur vergleichsweise gering ändert. Die Verläufe der Fluoreszenzintensitäten dieser Wellenlängenkombinationen über die Fermentationszeit sind in Abbildung 41 dargestellt. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 beschrieben wurde, tritt nach ca. 10 Stunden ein großes Rauschen in den Spektren ein, welches auf die zunehmende Gasbildung zurückzuführen ist. In den ersten zehn Stunden sind jedoch deutliche Änderungen der Fluoreszenzintensität bei allen drei Wellenlängenkombinationen erkennbar.

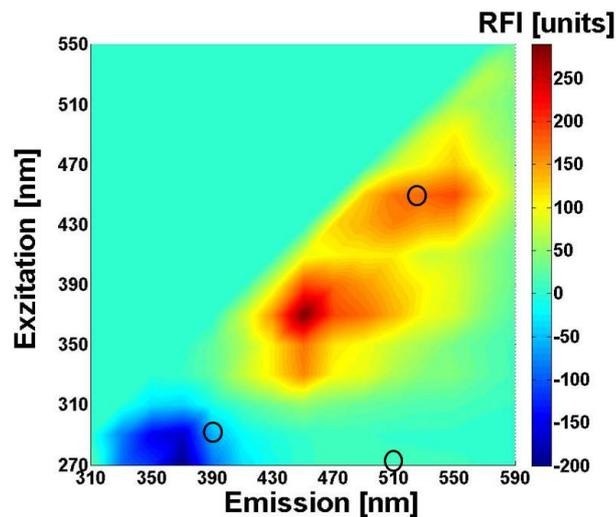


Abbildung 40: Lage der optimalen Wellenlängenkombinationen (schwarze Ringe) am Beispiel eines Differenzspektrums eines Weizensauerteigs (WZ52)

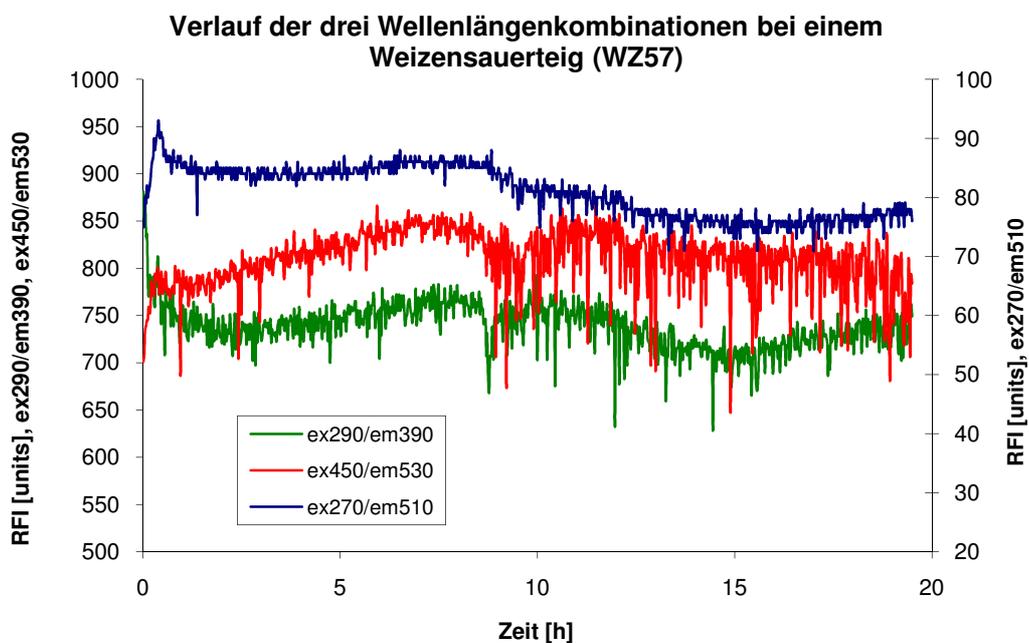


Abbildung 41: Verläufe der berechneten drei Wellenlängenkombinationen eines Weizensauerteigs

Analog zur Reduktion der Wellenlängenkombinationen bei den Detmolder Führungen wurde bei der Reduktion der Wellenlängenkombinationen der Weizensauerteige die Summe der mittleren Fehler aller Wellenlängenkombinationen über alle Fermentationen und Prozessgrößen berechnet. Das Ergebnis (siehe Anhang) entspricht qualitativ dem der Detmolder Führungen. Auch bei den Weizensauerteigen wird durch eine Reduktion der Wellenlängenkombinationen zunächst der Fehler minimiert, bis ein plateauförmiges Minimum erreicht wird. Bei weniger als 15 Wellenlängen steigt der Fehler wieder stark an.

### 5.4 Modelle und Vorhersagen mit den optimalen Wellenlängenkombinationen

#### 5.4.1 Detmolder Führungen

Die drei Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 14 wurden aus den 2D-Fluoreszenzspektren von Detmolder Fermentationen ausgewählt, um Modelle (PLS-Regression) und Vorhersagen für den pH-Wert und den Säuregrad zu berechnen. Die resultierenden Fehler der Vorhersage mit den Daten der Variation der Teigausbeute sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die Fehler liegen größenordnungsmäßig im Bereich derjenigen, die für die entsprechenden Vorhersagen unter Verwendung aller 120 Wellenlängenkombinationen (Tabelle 7) berechnet worden sind. Weitere Fehler der Vorhersagen unterschiedlicher Datensätze mit den drei optimalen Wellenlängenkombinationen sind im Anhang zu finden.

**Tabelle 16: Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Variation der Teigausbeute mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 14**

Fermentation	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Det28	5,5	10,3
Det29	5,7	6,3
Det30	5,7	5,8
Det31	4,2	4,0
Det32	4,1	7,6
Det34	6,8	9,5
Mittelwert	5,3	7,3

#### 5.4.2 Dreistufige Sauerteige

Analog zum vorherigen Kapitel wurde mit den Daten der dreistufigen Sauerteigführungen verfahren. Dies führte zu den in Tabelle 17 gezeigten prozentualen Fehlern der Vorhersage. Im Vergleich zu den in Tabelle 9 angegebenen Fehlern sind die Fehler der Vorhersage des Säuregrads deutlich größer. Für den pH-Wert sind sie jedoch in einem zufriedenstellenden Bereich. Jeweils eine dieser Vorhersagen von pH-Wert und Säuregrad ist im Anhang graphisch dargestellt.

**Tabelle 17: Prozentuale Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der dreistufigen Sauerteige mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 14**

Fermentation	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH	S°
ST45	5,0	14,5
ST46	4,6	13,4
ST47	5,3	14,9
ST51	6,4	19,4
ST53	5,4	15,1
ST54	4,3	12,3
ST56	3,9	11,3
Mittelwert	5,0	14,4

Es zeigt sich, dass die für die Detmolder Führungen berechneten optimalen Wellenlängenkombinationen auch bei den dreistufigen Sauerteigführungen dazu geeignet sind, Modelle und Vorhersagen für die Prozessgrößen mit geringen Fehlern zu berechnen. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den gewählten Wellenlängenkombinationen um solche handelt, die für Roggensauerteige charakteristisch sind.

### 5.4.3 Weizensauerteige

Die für die Detmolder Führungen berechneten optimalen Wellenlängenkombinationen wurden gewählt, um Modelle und Vorhersagen der Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad der Weizensauerteige zu berechnen. Dies führte zu einem mittleren Fehler ( $RMSEP_{max}$ ) der Vorhersagen von 13,4 % für den pH-Wert und 28,2 % für den Säuregrad. Die in den Spektren vorhandenen Unterschiede zwischen Weizen- und Roggensauerteigen schlagen sich somit auch in den Vorhersagen nieder. Die Berechnung von Modellen und Vorhersagen für pH-Wert und Säuregrad mit den für die Weizensauerteige berechneten optimalen Wellenlängenkombinationen führte zu geringeren Fehlern. Für die Vorhersage des pH-Werts wurde ein mittlerer prozentualer Fehler von 12,0 % berechnet. Der mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Säuregrads beträgt 24,4 %. Damit liegt der für den pH-Wert berechnete Fehler im Bereich des Fehlers der Vorhersage, der unter Verwendung von 120 Wellenlängenkombinationen (Tabelle 11) berechnet wurde. Der Fehler der Vorhersage des Säuregrads ist bei Verwendung der drei ausgewählten Wellenlängenkombinationen dagegen deutlich höher als der entsprechende Fehler, der mit 120 Wellenlängenkombinationen berechnet wurde. Die in Abbildung 42 und Abbildung 43 dargestellten Vorhersagen von pH-Wert und Säuregrad eines Weizensauerteigs (WZ50) zeigen jedoch, dass die Verläufe der Prozessgrößen gut wieder gegeben werden.

### Vorhersage des pH-Werts von WZ50

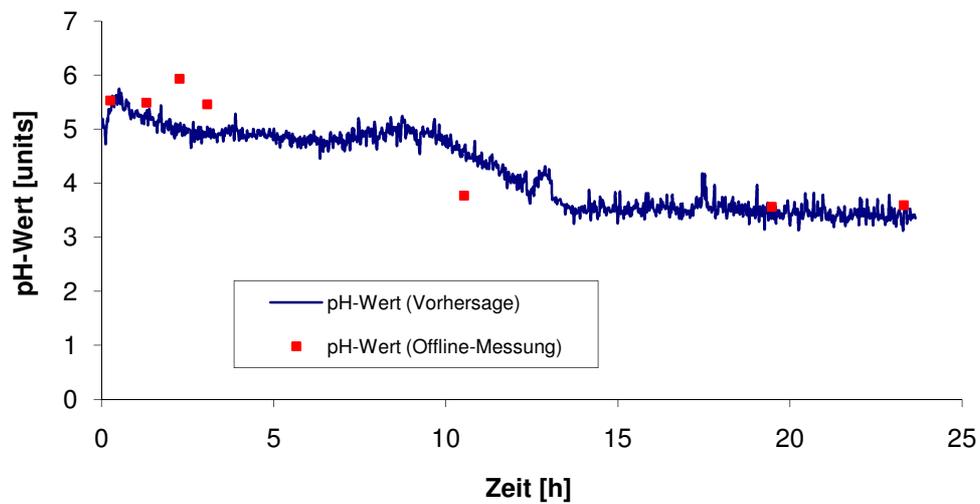


Abbildung 42: Vorhersage des pH-Werts von WZ50 unter Verwendung der drei gewählten Wellenlängenkombinationen (Tabelle 14), RMSEP = 0,48 units (RMSEP<sub>max</sub> = 8,1 %)

### Vorhersage des Säuregrads von WZ50

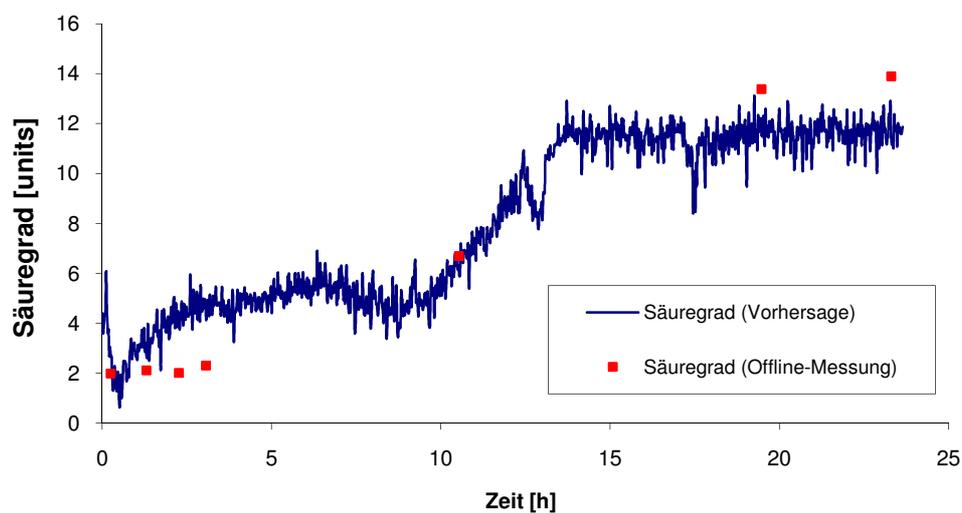
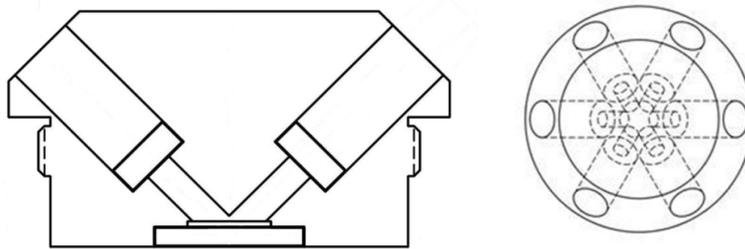


Abbildung 43: Vorhersage des Säuregrads von WZ50 unter Verwendung der drei gewählten Wellenlängenkombinationen (Tabelle 14), RMSEP = 1,65 units (RMSEP<sub>max</sub> = 11,9 %)

## 6. Entwicklung des Fluoreszenzsenors Flurimat I

### 6.1 Aufbau des Flurimat I

Der Flurimat ist ein Fluoreszenzsensor zur Beobachtung von Sauerteig. Der Sensorkopf besitzt ein konisches Gehäuse aus Edelstahl, in dem sich auf der einen Seite sechs zyklisch angeordnete Bohrungen befinden, wie Abbildung 44 zeigt. Auf der anderen Seite ist eine zentrale Bohrung größeren Durchmessers, in die das Messfenster geklebt ist (Abbildung 45). Die zyklischen Bohrungen sind so ausgerichtet, dass sie einen Winkel von  $90^\circ$  einschließen.



**Abbildung 44: Schematische Darstellung des Flurimaten von der Seite (links) und von oben (rechts)**



**Abbildung 45: Prototyp des Flurimaten**

Am unteren Ende einer jeden Bohrung befindet sich eine zentral gelegene kleinere Öffnung, die als Blende dient. Darauf liegen, sofern notwendig, die Filter. Die LEDs und Photodioden sind in Hülsten aus Edelstahl gegossen, welche ebenfalls am unteren Ende eine Blende besitzen. Die Hülsten können in den Bohrungen mit kleinen Schrauben fixiert werden. Durch diesen Aufbau ist gewährleistet, dass alle Bauteile fest sitzen und sich während der Messung nicht bewegen können. Abbildung 46 zeigt schematisch die Anordnung der optischen Bauteile.

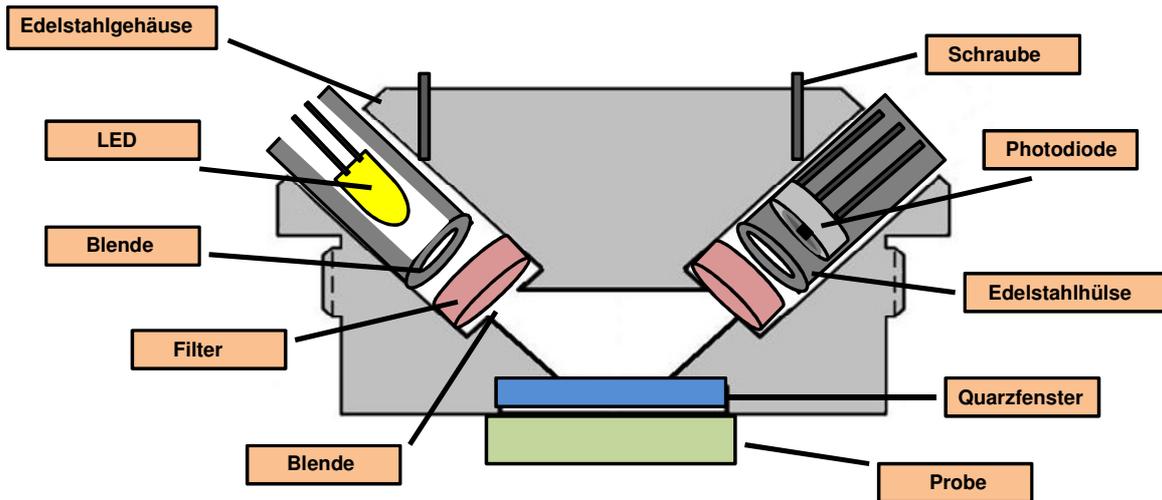


Abbildung 46: Querschnitt des Flurimat I

Durch die Blenden vor und hinter den Filtern wird sichergestellt, dass nur die gewünschten Wellenlängen verwendet werden, da die Filter nur in ihrem Zentrum eine optimale Filterwirkung besitzen. Dass die Verwendung von Filtern notwendig ist, verdeutlicht Abbildung 47. Sie zeigt beispielhaft die Lichtintensität einer LED der Wellenlänge  $\lambda = 505 \text{ nm}$ , aufgenommen mit einem Diodenarray-Spektrometer. Wird die Lichtintensität der LED direkt gemessen, ergibt sich eine recht große Bandbreite (rote Linie). Mit einem Filter (blaue Linie) wird ein wesentlich schmaleres Signal gemessen.

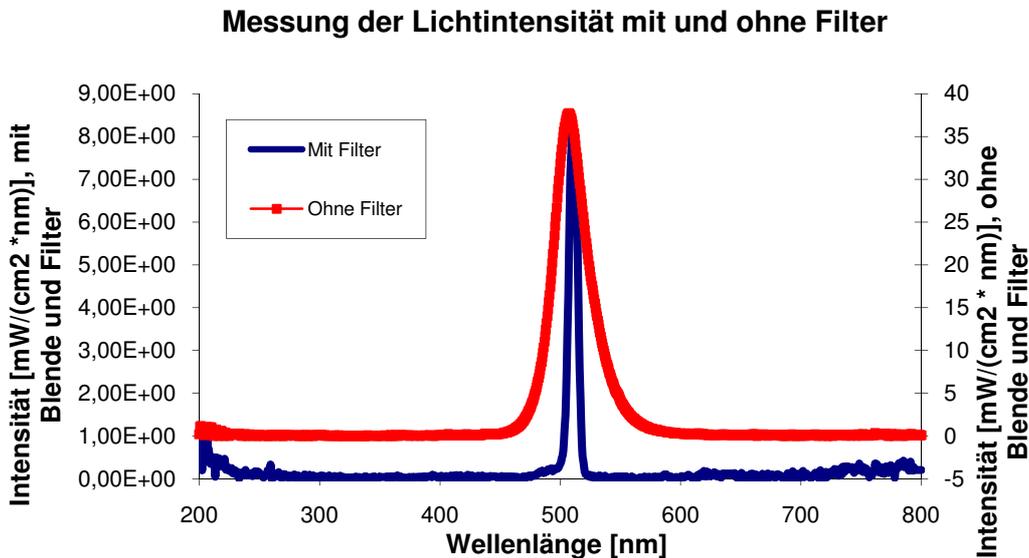
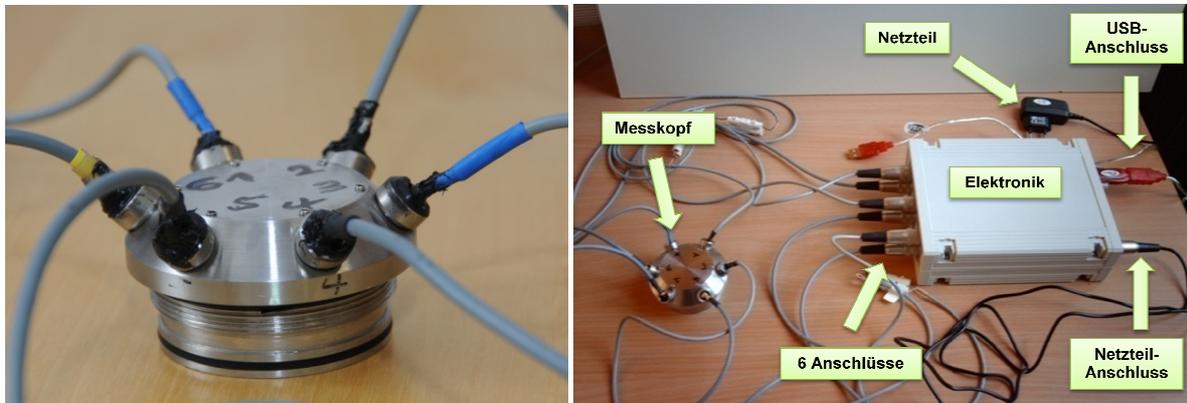


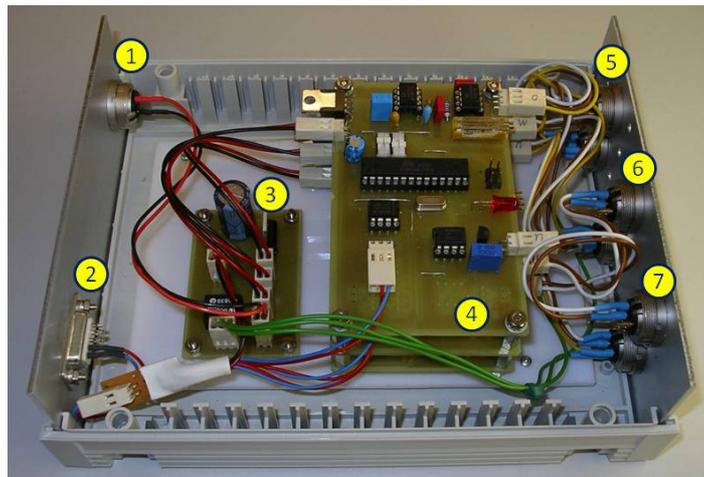
Abbildung 47: Messung der Lichtintensität einer LED ( $\lambda = 505 \text{ nm}$ ) mit und ohne Filter ( $\lambda = 510 \text{ nm}$ )

Wie Abbildung 48 zeigt, sind die einzelnen Bauteile mit schwarzem Silikon in den Edelstahlhülsen befestigt, damit sie zum einen vor äußeren Einflüssen geschützt sind und sich zum anderen nicht

während der Messungen bewegen können. Die Kabel der LEDs und Photodioden sind direkt mit der Messtechnik verbunden, die über ein Kabel zur Energieversorgung und eines zur Verbindung mit einem Computer verfügt.



**Abbildung 48: Messkopf des Flurimaten mit Kabelverbindungen (links) und gesamter Messaufbau (rechts)**



- 1: Energieversorgung
- 2: Verbindung zum PC
- 3: Platine zur Kopplung und Verarbeitung der aufgenommenen Werte
- 4: 3 Platinen zur Messung jeweils einer Wellenlängenkombination
- 5, 6, 7: Anschlüsse der LEDs und Photodioden

**Abbildung 49: Aufbau der Messtechnik des ersten Prototyp des Flurimaten**

Ein Blick in die „Elektronik“-Box ist in Abbildung 49 gezeigt. Der Flurimat I ist dadurch charakterisiert, dass nacheinander die Fluoreszenzintensitäten drei definierter Wellenlängenkombinationen gemessen werden können. Für jede der Wellenlängenkombinationen wird eine Platine angesteuert. Die Verarbeitung und Weiterleitung der aufgenommenen Signale erfolgt dann über eine weitere, kleinere Platine. Die Messung erfolgt nach dem Lock-in-Prinzip (Bergmann 1988), um die Mess- von den

Störsignalen zu trennen. Faktisch wird somit ein phasenmodulierter Schmalbandfilter verwendet. Dies ist notwendig, da bei der Fluoreszenzmessung am Sauerteig ein hoher Rauschanteil zu erwarten ist und die Wellenlängen im sichtbaren Bereich eine vergleichsweise niedrige Intensität aufweisen. Die Messung einer Wellenlängenkombination dauert 1,024 s, in denen 4096 Werte aufgenommen werden. Diese werden nach dem Lock-in-Prinzip weiterverarbeitet, an deren Ende der resultierende Messwert ausgegeben wird. Zur qualitativen Beurteilung der Messwerte wird für jede Wellenlängenkombination ein weiterer Wert ausgegeben, der als „Maximalwert“ bezeichnet wird. Dabei handelt es sich um den höchsten der 4096 Werte, der in einer Messung erreicht wurde. Er kann Werte zwischen 0 und 4095 annehmen und gibt an, ob die Messung zuverlässig ist oder ob das Signal übersteuert wurde. Dies kann beispielsweise durch äußere Lichteinwirkung erfolgen.

### 6.2 Software FluriSoft 1.0

Die Steuerung des Flurimat I sowie die Auswertung der Messdaten erfolgt mit der Software FluriSoft 1.0 unter dem Betriebssystem Windows XP. Diese zum ersten Prototypen zugehörige Version der Software enthält die beiden Registerkarten „Geräteeinstellungen“ und „Messdaten“. Die erstgenannte zeigt dem erfahrenen Benutzer die wesentliche Information aus den Messungen an und ermöglicht ihm, besondere Einstellungen vorzunehmen und die rohen Messdaten zu beurteilen. Sie werden sowohl graphisch als auch tabellarisch angezeigt. Die Einstellungen beinhalten die Speicherung der Messwerte als xml-Datei, die sich mit Microsoft Excel 2007 als Tabelle öffnen lässt. Ein Screenshot der Registerkarte „Geräteeinstellungen“ ist im Anhang zu finden.

Die Registerkarte „Messdaten“ in Abbildung 50 ist für den Anwender konzipiert und beschränkt sich daher auf die für ihn notwendigen Informationen. Sie ermöglicht dem Benutzer die Verwendung des Flurimat I mit Hilfe der Buttons zum Start, Abbruch und Speichern der Messung. Wird die Messung angehalten, bleiben die bis zu diesem Zeitpunkt gemessenen Daten im Speicher. Erst durch Betätigen des Reset-Buttons werden sie gelöscht. Auf diese Weise lässt sich eine Messung kurzzeitig ohne Datenverlust unterbrechen. Nach der reinen Messung werden die Daten mit der FluriSoft 1.0 weiterverarbeitet. Mit entsprechenden Modellen, deren Parameter in vorherigen Berechnungen ermittelt wurden, werden Vorhersagen für die jeweiligen Prozessgrößen pH-Wert, Säuregrad, Lactat-, Acetat- und Glucosekonzentration berechnet. Die Modellparameter sind für den Benutzer nicht sichtbar, können aber im Programm geändert werden. Die aktuell berechneten Vorhersagewerte werden auf der linken Seite dieser Registerkarte als Zahlenwert ausgegeben. Um den gesamten Verlauf einer Messung, beispielsweise einer Sauerteigfermentation zu überwachen, werden zusätzlich auf der rechten Seite der Benutzeroberfläche die berechneten Vorhersagen der Prozessgrößen graphisch dargestellt. Dies gibt dem Anwender auf einen Blick Auskunft über den Verlauf der Fermentation.

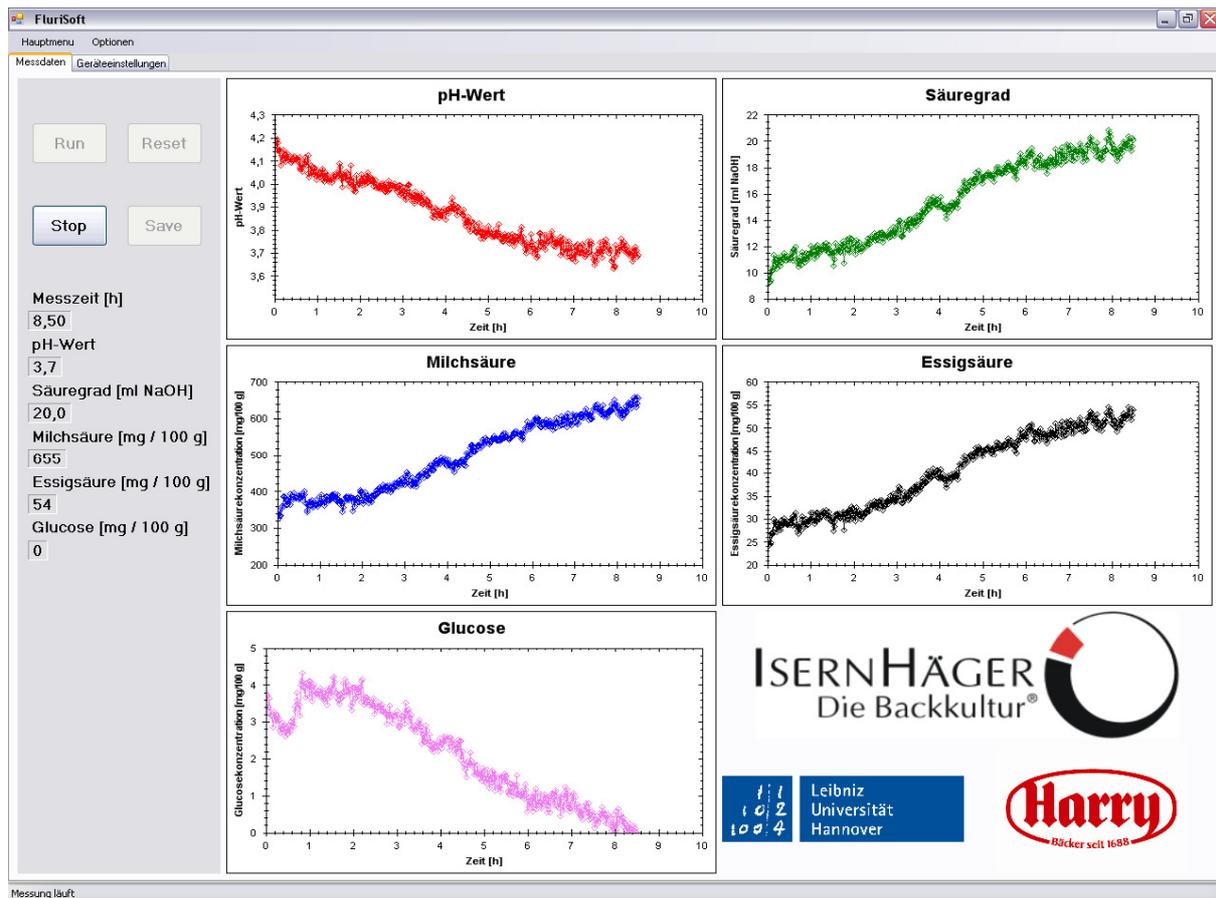


Abbildung 50: Screenshot der FluriSoft, Registerkarte „Messdaten“

### 6.3 Charakterisierung des Flurimat I mit Fluorophorlösungen

Der Flurimat I soll dazu dienen, Sauerteigfermentationen zu beobachten und eventuelle Störungen zu detektieren. Eine Charakterisierung des Geräts im Hinblick auf seine Empfindlichkeit unter Verwendung von Sauerteig ist jedoch schwer reproduzierbar. Daher wurden Fluorophorlösungen verwendet, um die Fluoreszenzmessung am Sauerteig zu simulieren. Für die Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 440 \text{ nm}$  eignet sich Tryptophan, die beiden Wellenlängenkombinationen  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$  lassen sich mit Hilfe von FITC simulieren. Die Größenordnungen der Intensitäten der drei in Abbildung 38 dargestellten Wellenlängenkombinationen wurden als Maßstab verwendet. Durch entsprechende Verdünnung wurden die Lösungen (siehe Kapitel 3.5) hergestellt und sowohl mit dem *BioView* als auch mit dem Flurimat I vermessen. Für die Messungen mit dem *BioView* wurden die gleichen Einstellungen verwendet, mit denen der Sauerteig aus Abbildung 38 gemessen wurde. Es wurden Mehrfachmessungen durchgeführt und aus jeweils zehn Messwerten der Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 51, Abbildung 52 und Abbildung 53 dargestellt. In allen drei Graphiken ist eine gute Übereinstimmung der Verläufe zwischen der Messung mit dem *BioView* und dem Flurimat I ersichtlich. Die

absoluten Werte sind nicht vergleichbar, da die Messwerte in beiden Geräten auf unterschiedliche Weisen verarbeitet werden.

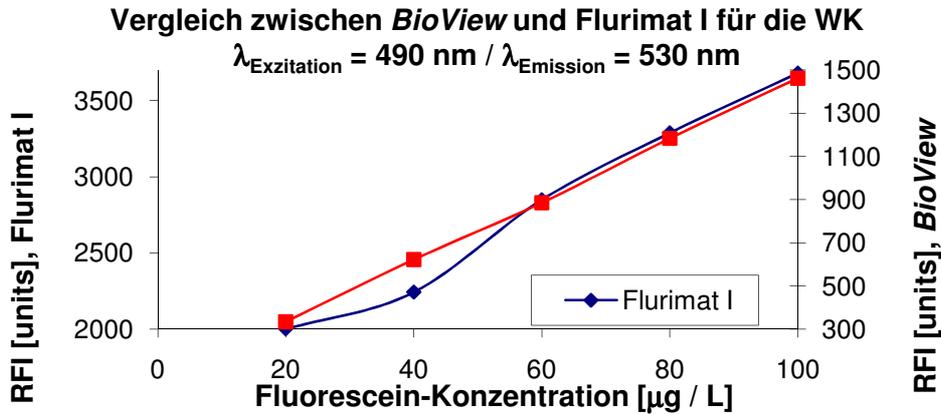


Abbildung 51: Vergleich zwischen *BioView* und Flurimat für die Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$

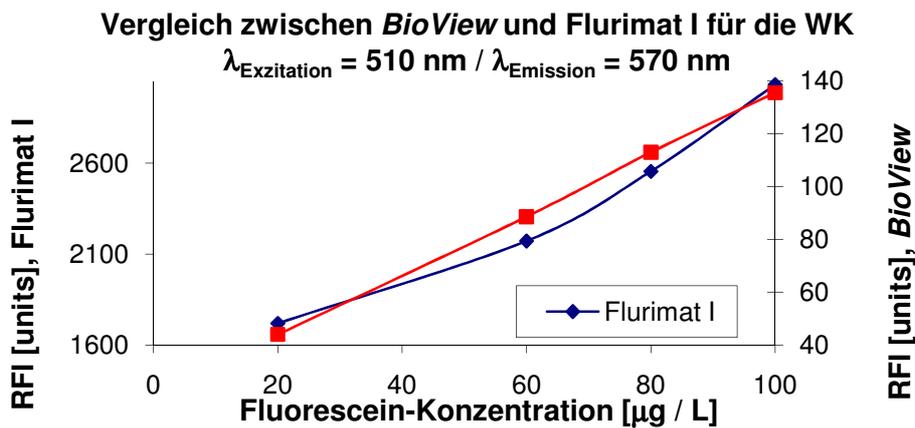


Abbildung 52: Vergleich zwischen *BioView* und Flurimat für die Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$

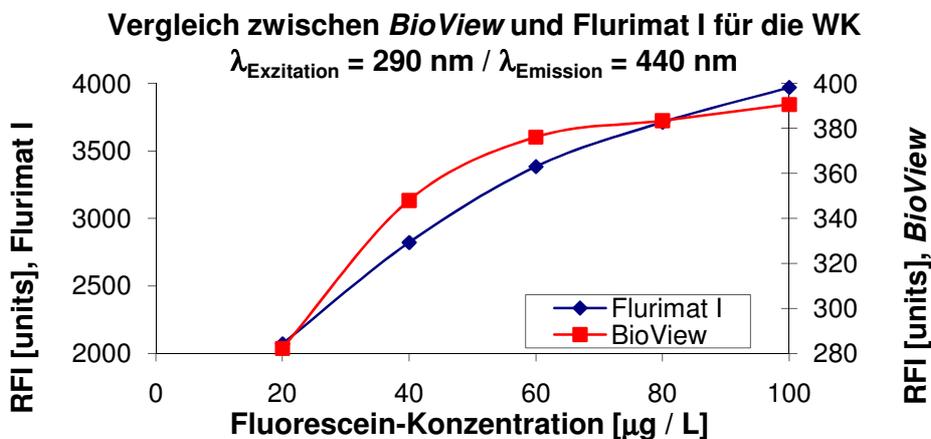


Abbildung 53: Vergleich zwischen *BioView* und Flurimat für die Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 440 \text{ nm}$

Die Mehrfachmessungen jeder Fluorophor-Konzentration wurden weiterhin zur Beurteilung der Güte der Messungen mit dem Flurimat I verwendet. Dazu wurde für jede Fluorophorlösung die Standardabweichung der Mehrfachmessung (Formel 6) berechnet. Mit Hilfe des Mittelwerts über die Mehrfachmessung wurde dann der Variationskoeffizient nach Formel (8) ermittelt. Die mittleren Standardabweichungen und die mittleren Variationskoeffizienten über alle Konzentrationen für jede Wellenlängenkombination sind in Tabelle 18 aufgelistet.

**Tabelle 18: Vergleich der Standardabweichungen der Messungen von *BioView* und Flurimat I<sup>3</sup>**

Wellenlängenkombination		WK 1	WK 2	WK 3
<b>BioView</b>	<b>Standardabweichung</b>	2,0	2,5	0,4
	<b>Mittelwert</b>	356	898	90
	<b>Variationskoeffizient</b>	0,0055	0,0031	0,0044
<b>Flurimat I</b>	<b>Standardabweichung</b>	162	14	51
	<b>Mittelwert</b>	3192	2812	2426
	<b>Variationskoeffizient</b>	0,0060	0,0051	0,0217

Es zeigt sich, dass die Empfindlichkeit des Flurimat I bei den ersten beiden Wellenlängenkombinationen gut mit der des *BioView* vergleichbar ist. Bei der dritten Wellenlängenkombination ist die Empfindlichkeit des *BioView* besser. Der Grund dafür liegt in der Einstellung der Verstärkung am Flurimat I. Auch bei der Messung mit dem *BioView* werden vergleichsweise geringe Intensitäten gemessen. Daher wurde die Verstärkung für diese Wellenlängenkombination deutlich erhöht. Dies ermöglicht zwar eine Messung schwächerer Signale, führt jedoch zu einem größeren Rauschanteil in den Messwerten.

---

<sup>3</sup> WK1 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 440 \text{ nm}$ , WK2 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK3 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$

## 7. Detmolder Führungen mit dem Flurimat I

### 7.1 Die Fermentationen

Es wurden 9 Detmolder Führungen durchgeführt und mit dem Flurimat I beobachtet. Dazu wurde zunächst die Verstärkung des Sensors manuell an die Fluoreszenzintensität des Sauerteigs angepasst, um eine Übersteuerung zu vermeiden. Für alle Fermentationen wurde Roggenmehl des Typs 1150 verwendet. Tabelle 19 gibt eine Übersicht über die Fermentationen.

**Tabelle 19: Führungsparameter der Detmolder Führungen (Flurimat I)**

Fermentation	Temperatur [°C]	TA	AG [%] <sup>4</sup>
Det63	32	200	4
Det65	30	200	4
Det66	34	200	4
Det67	28	200	4
Det68	26	200	4
Det69	28	220	4
Det70	28	240	4
Det71	28	200	7
Det72	28	200	0,3

Die in Kapitel 4.1 beobachteten Auswirkungen der Parameter Temperatur, Teigausbeute und der Anstellgutmenge auf den Verlauf der Fermentation zeigen sich auch im Verlauf dieser Fermentationen. Entsprechende Graphiken der Offlinedaten sind im Anhang zu finden. Die gemessenen Verläufe der drei vom Flurimat aufgenommenen Wellenlängenkombinationen sind in Abbildung 54 am Beispiel der Fermentation Det66 ( $T = 34^{\circ}\text{C}$ ) dargestellt. Mit der Detmolder Führung Det19, die mit dem *BioView* vermessen wurde, liegt eine vergleichbare, ebenfalls bei  $34^{\circ}\text{C}$  geführte Detmolder Führung vor. Die dabei aufgenommenen Verläufe der Fluoreszenzintensitäten sind in Abbildung 55 gezeigt. Tendenziell entsprechen sie den mit dem Flurimat erhaltenen Verläufen.

Für jede der drei Wellenlängenkombinationen beider Fermentationen wurden die Standardabweichung und der Mittelwert berechnet. Daraus wurde nach Formel (8) der Variationskoeffizient  $s_v$  berechnet. Tabelle 20 zeigt die Ergebnisse. Da die Variationskoeffizienten von *BioView* und Flurimat I sehr nahe beieinander liegen, besitzen beide Geräte vergleichbare optische Eigenschaften.

**Tabelle 20: Vergleich der Variationskoeffizienten der Messungen von *BioView* und Flurimat**

	WK 1	WK 2	WK 3
<i>BioView</i> (Det19)	0,038	0,098	0,118
Flurimat (Det66)	0,026	0,092	0,172

<sup>4</sup> bezogen auf die Mehlmenge

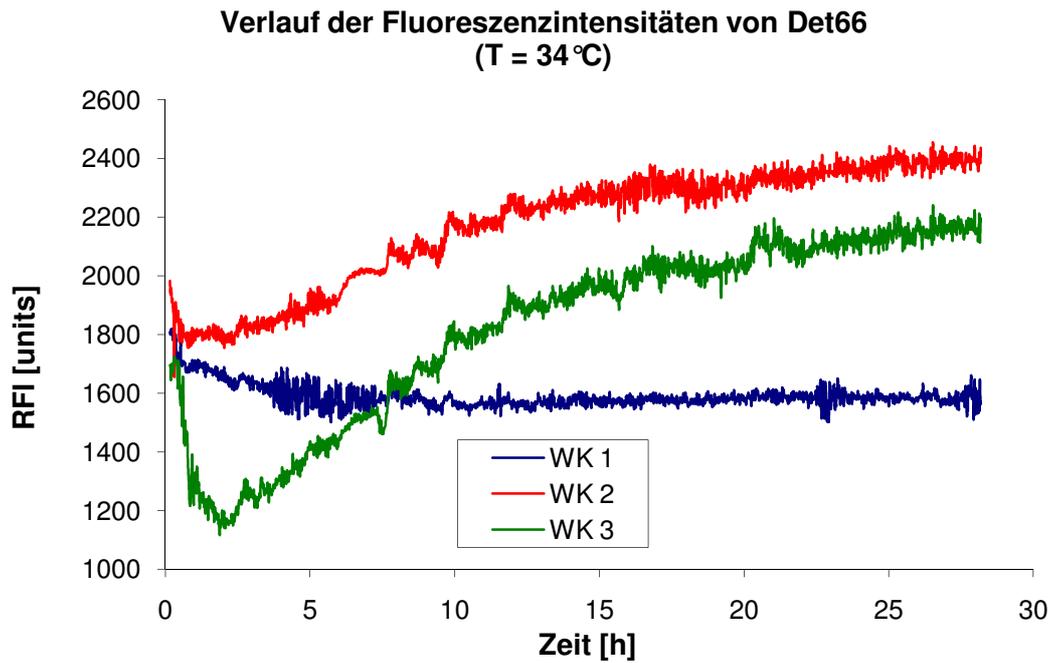


Abbildung 54: Verlauf der mit dem Flurimat I gemessenen Fluoreszenzintensitäten<sup>5</sup> von Det66

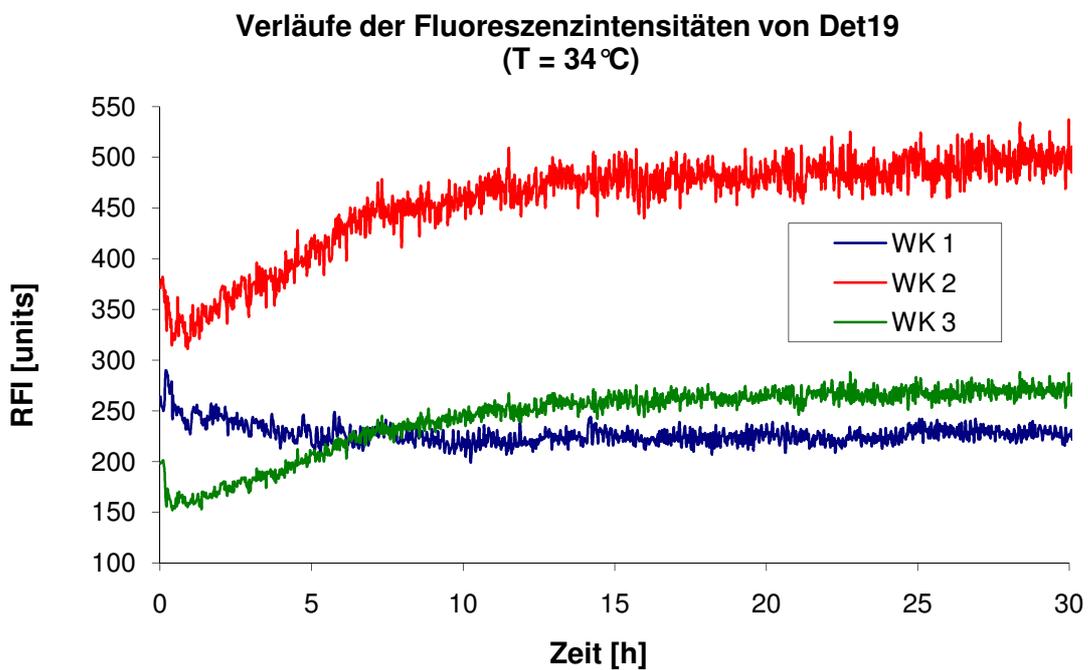


Abbildung 55: Verlauf der mit dem *BioView* gemessenen Fluoreszenzintensitäten<sup>5</sup> von Det19

<sup>5</sup> WK1 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 440 \text{ nm}$ , WK2 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK3 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$

## 7.2 Modelle und Vorhersagen

Entsprechend den in Tabelle 19 angegebenen Führungsparametern lassen sich folgende Datensätze erstellen:

- Alle Detmolder Führungen (Det63, Det65, Det66, Det67, Det68, Det69, Det70, Det71, Det72)
- AG-Variation (Det67, Det71, Det72)
- TA-Variation (Det68, Det69, Det70)
- Temperatur-Variation (Det63, Det65, Det66, Det67, Det68)
- Alle Detmolder bei 28 °C (Det67, Det68, Det69, Det70, Det71, Det72)

Für die bei 28 °C geführten Detmolder Führungen wurden zusätzlich weitere Berechnungen durchgeführt. Es wurde zum einen die Vermischungsphase zu Beginn der Fermentation eliminiert, zum anderen wurden Differenzspektren gebildet.

Aus jedem dieser Datensätze wurde jeweils eine Fermentation aus dem Datensatz entfernt und mit den übrigen Daten eine multilineare Regression für jede Prozessgröße durchgeführt. Die erhaltenen Parameter wurden anschließend mit den vorher entfernten Daten der Fermentation zur Vorhersage der Prozessgrößen herangezogen. Auf diese Weise wurde mit jeder Fermentation eines Datensatzes verfahren. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt Tabelle 21. Angegeben sind jeweils die mittleren prozentualen Fehler der Vorhersage über alle Fermentationen eines Datensatzes.

**Tabelle 21: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze [%]**

Datensatz	$RMSEP_{max}$ [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactatkonz.	Acetatkonz.
Alle Detmolder Führungen	8,3	14,2	21,1	24,1
Temperatur-Variation	8,5	19,0	34,3	37,5
TA-Variation	6,3	15,3	11,3	19,1
AG-Variation	8,1	13,6	12,8	16,1
Alle Detmolder Führungen bei 28 °C	7,2	13,3	11,4	17,0
Alle Detmolder Führungen bei 28 °C, ohne Vermischungsphase	6,5	13,8	9,4	18,4
Alle Detmolder Führungen bei 28 °C, Differenzspektren	9,7	16,3	12,0	13,5
Det63, Det68, Det69, Det70, Det71	8,6	15,2	16,0	22,6
Det69, Det70	5,9	14,5	10,7	13,7
Det69, Det70, Det71	5,9	8,2	12,2	12,8

Die Vorhersagen mit dem gesamten Datensatz aller Detmolder Führungen sind zwar besser als die der Temperatur-Variation, die Fehler der Vorhersagen der Lactat- und der Acetatkonzentration besitzen jedoch Optimierungspotential. Dagegen werden bei den Fermentationen mit der Variation der Teigausbeute und der Anstellgutmenge deutlich geringere Fehler berechnet. In dieser Größenordnung bewegen sich auch die Fehler der Vorhersagen des Datensatzes aller Fermentationen bei 28 °C sowie deren Differenzspektren und Spektren ohne die Vermischungsphase zu Beginn der Fermentation.

Die besten Vorhersagen werden für den Datensatz aus Det69, Det70 und Det71 berechnet. Der Fehler der Vorhersage des pH-Werts liegt mit 5,9 % in der Größenordnung der Fehler, die für die mit dem *BioView* beobachteten Fermentationen berechnet wurden (vgl. Tabelle 6). Dies gilt auch für den Säuregrad mit einem mittleren prozentualen Fehler von 8,2 %. Die Vorhersagen für die Lactatkonzentration und die Acetatkonzentration wurden in Tabelle 6 vernachlässigt, da diese Werte unzureichend waren. Dies ist auf mögliche Fehler in der Auswertung der Sauerteigproben zurückzuführen. Die Vorhersagen von Lactat- und Acetatkonzentrationen der mit dem Flurimat I aufgezeichneten Daten sind wesentlich besser. Beide können mit prozentualen Fehlern von 12,2 bzw. 12,8 % vorhergesagt werden. Beispielhaft sind die Vorhersagen und die gemessenen Offlinedaten der Fermentation Det71 in Abbildung 56, Abbildung 57, Abbildung 58 und Abbildung 59 dargestellt. Die Verläufe werden gut beschrieben, lediglich in den ersten Stunden zeigt die Vorhersage ein starkes Rauschen, welches seinen Grund höchstwahrscheinlich in unzureichender Vermischung im Reaktor hat.

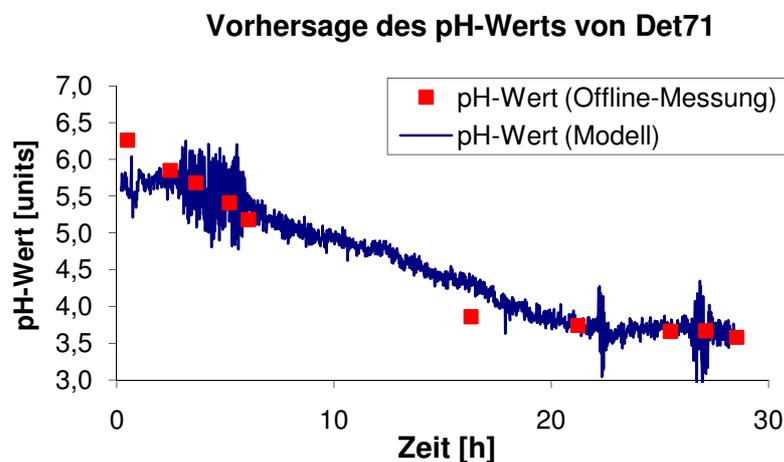


Abbildung 56: Vorhersage des pH-Werts von Det71, RMSEP = 0,47 units (RMSEP<sub>max</sub> = 8,2 %)

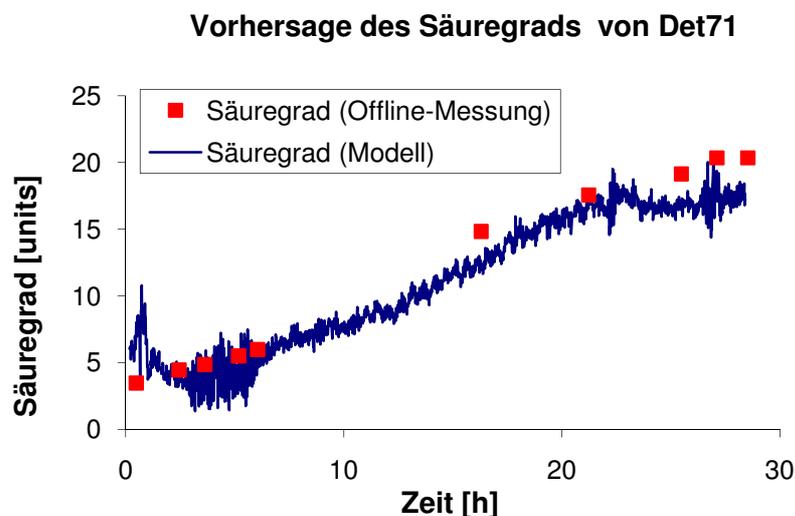
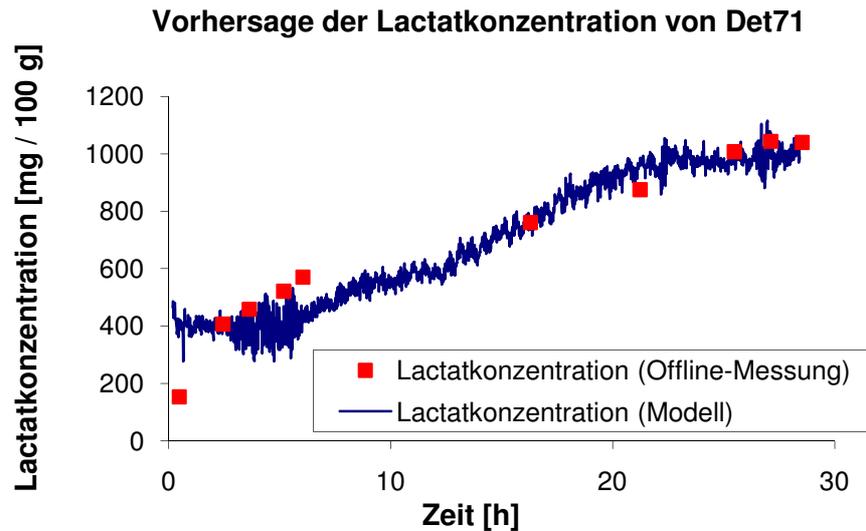
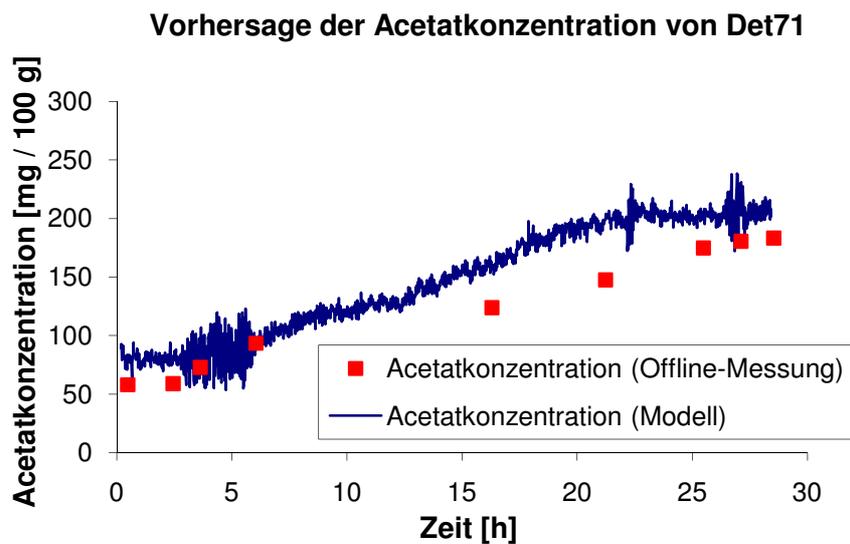


Abbildung 57: Vorhersage des Säuregrads von Det71, RMSEP = 2,68 units (RMSEP<sub>max</sub> = 13,2 %)



**Abbildung 58: Vorhersage der Lactatkonzentration von Det71, RMSEP = 119 mg / 100 g  
(RMSEP<sub>max</sub> = 11,1 %)**



**Abbildung 59: Vorhersage der Acetatkonzentration von Det71, RMSEP = 20 mg / 100 g  
(RMSEP<sub>max</sub> = 11,1 %)**

Eine Betrachtung der Offlinedaten in Abbildung 60 und Abbildung 61 zeigt den Einfluss der verwendeten Daten auf die Vorhersagen. Während die Fehler bei der Vorhersage mit dem Datensatz unterschiedlicher Anstellgutmenen recht groß sind, werden für den Datensatz aus Det69, Det70 und Det71 geringere Fehler berechnet.

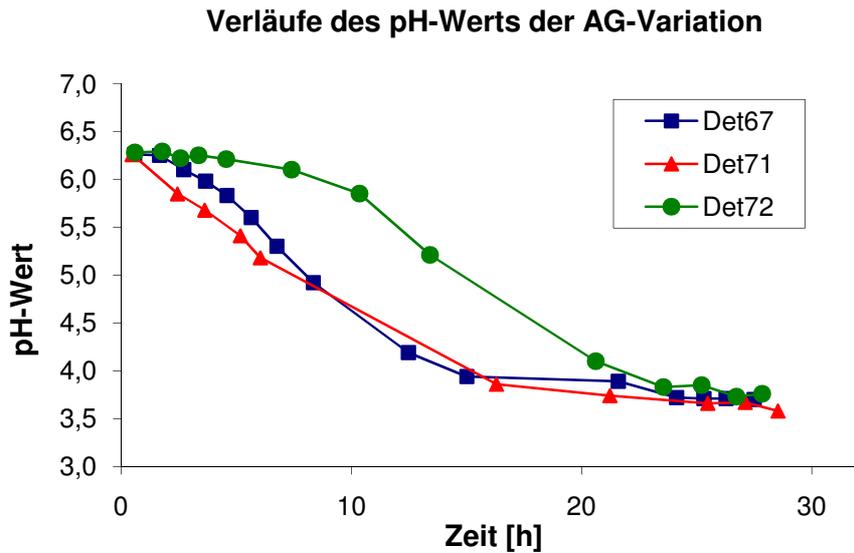


Abbildung 60: Verläufe des pH-Werts der Datensätze der AG-Variation

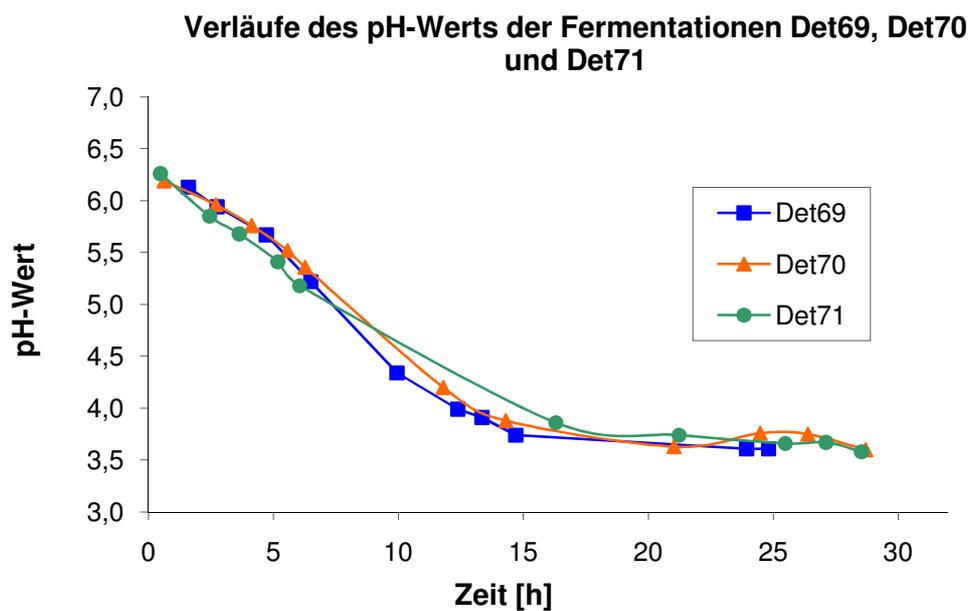


Abbildung 61: Verläufe des pH-Werts der Fermentationen Det69, Det70 und Det71

Die Verläufe des pH-Werts in Abbildung 60 weisen eine große Streuung untereinander auf, während die Verläufe in Abbildung 61 einander ähneln. Die Beobachtung, dass einander ähnliche Fermentationsdaten zu zufriedenstellenderen Ergebnissen bei der Modellierung und Vorhersage führen, wird somit auch hier bestätigt.

## 8. Etablierung einer Sauerteiganlage im Labormaßstab

### 8.1. Die Fermentationen

Bei der Fermentation von Sauerteig handelt es sich um einen Bioprozess, der gewöhnlich in Fermentern mit mehr als 100 kg Fassungsvermögen durchgeführt wird. Um dies auch im Labormaßstab durchzuführen, sind aufgrund der Konsistenz des Teigs hohe mechanische Anforderungen zu erfüllen, da es sich nicht wie bei Zellkultivierungen um eine verdünnte Lösung handelt. So muss vor allem das Rührwerk eine entsprechende Stabilität besitzen, um eine gleichbleibende Vermischung zu gewährleisten. Ein Bioreaktor wurde mit einem entsprechenden Anschluss für den Flurimat I ausgestattet. Darin wurden vier Sauerteigfermentationen durchgeführt, die im Folgenden mit IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 bezeichnet werden. Um eine gute Durchmischung des Reaktors zu gewährleisten, wurde mit TA = 333 % ein vergleichsweise flüssiger Teig gewählt. Es wurden vier Sauerteige über eine Dauer von 10 h nach dem gleichen Rezept geführt. Die Parameter sind in Tabelle 22 angegeben.

**Tabelle 22: Rezept der Sauerteige im Labormaßstab**

AG	500 g
Mehl	500 g
Wasser	1500 g
Gesamt	2500 g
TA	333 %
Dauer	10 h
Temperatur	RT

Als Anstellgut wurde einmalig ein Vorteig gemäß Tabelle 4 (Kapitel Material und Methoden) hergestellt, der bis zur jeweils nächsten Verwendung bei ca. 5 °C gelagert wurde. Alle Fermentationen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Da der verwendete Bioreaktor jedoch nicht über eine Thermostatisierung verfügt, sind geringe, durch die äußere Temperatur bedingte Schwankungen möglich. Die offline erhaltenen Messwerte aus den Teigproben sind in Abbildung 62 und Abbildung 63 dargestellt. Sie zeigen alle ähnliche Verläufe.

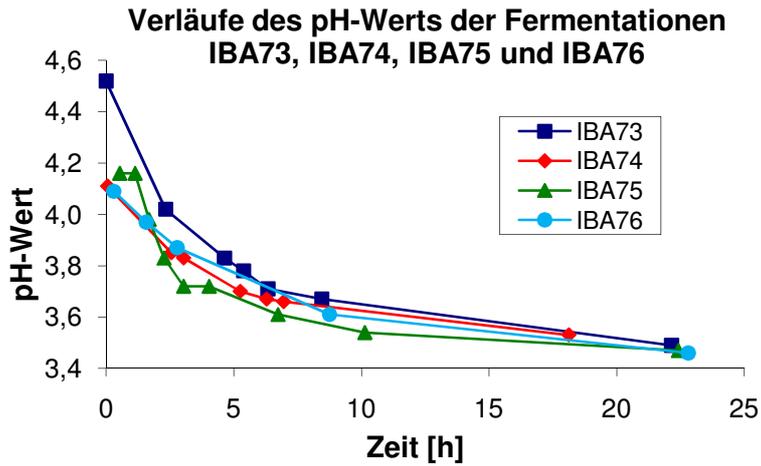


Abbildung 62: Verläufe des pH-Werts der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76

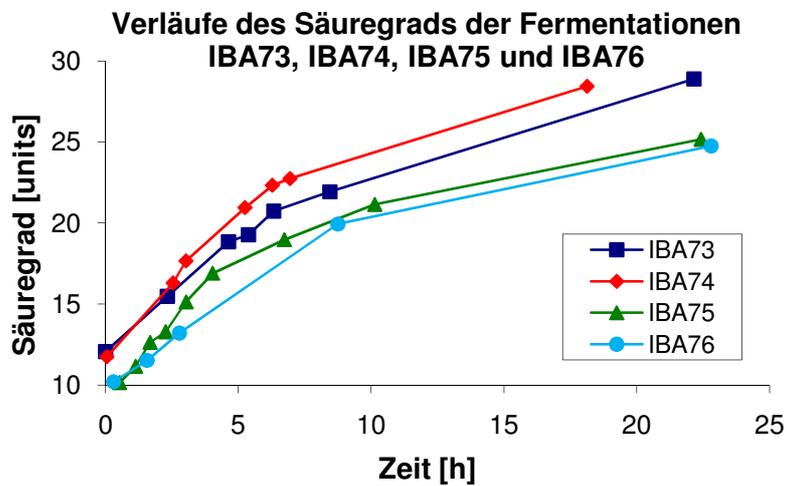


Abbildung 63: Verläufe des Säuregrads der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76

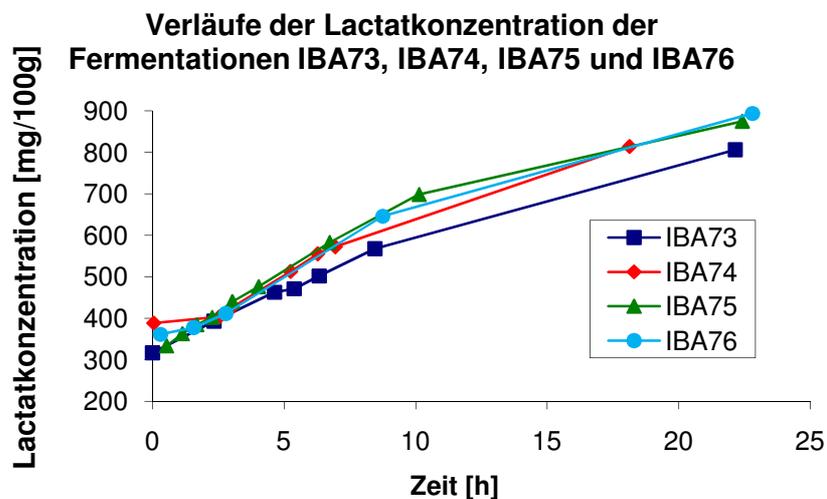
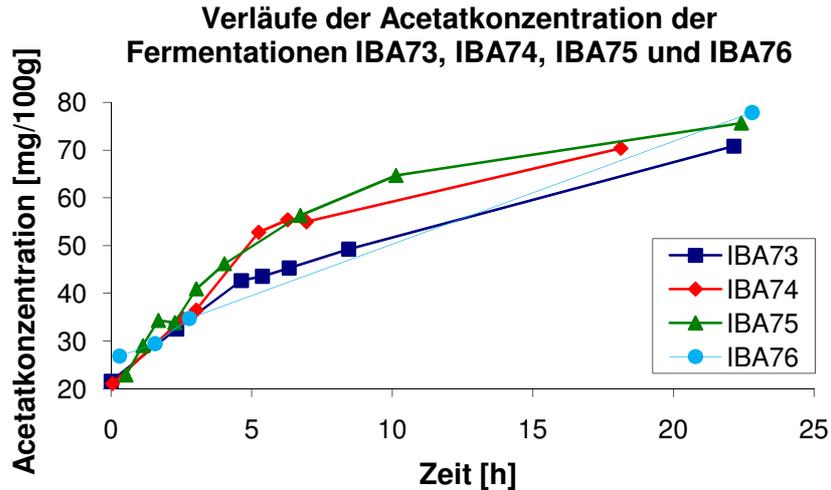


Abbildung 64: Verläufe der Lactatkonzentrationen der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76



**Abbildung 65: Verläufe der Acetatkonzentrationen der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76**

Die in Tabelle 23 aufgeführten mittleren Variationskoeffizienten der Fluoreszenzmessungen der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 zeigen, dass trotz der mechanischen Unzulänglichkeiten der Laboranlage dennoch eine hohe Empfindlichkeit der Messung erzielt wird. Die Werte entsprechen Größenordnungsmäßig denen, die für die Messungen mit dem Flurimat I im Multifermenter berechnet wurden (Tabelle 20).

**Tabelle 23: Mittlere Variationskoeffizienten der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76**

	WK1	WK2	WK3
Mittlerer Variationskoeffizient	0,02	0,07	0,09

## 8.2 Modellbildung und Vorhersage

Zur Modellbildung und Vorhersage wurden unterschiedliche Datensätze herangezogen. Es wurden die Daten aller vier Sauerteigführungen (IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76) verwendet und mit den Daten von drei Fermentationen eine multilineare Regression durchgeführt. Die daraus resultierenden Parameter wurden dann verwendet, um mit den vom Flurimat I aufgenommenen Fluoreszenzdaten die Prozessgrößen (pH-Wert, Säuregrad, Lactat- und Acetatkonzentration) der jeweils vierten Fermentation vorherzusagen. Analog wurde mit den Datensätzen aus drei Fermentationen (IBA74, IBA75 und IBA76) verfahren. Der Verwendung dieses Datensatzes liegt die Überlegung zugrunde, dass die mit dem Flurimat I aufgenommenen Daten der Fermentation IBA73 sich deutlich von den anderen unterscheiden. Hierzu wurden neben den originalen Spektren auch Differenzspektren berechnet und zur Auswertung herangezogen. Schließlich wurde nur Fermentation IBA76 zur Berechnung der Modelle

verwendet, da diese Fermentation im Gegensatz zu den anderen den geringsten Störungen unterlag. Für alle Datensätze wurden Modelle und Vorhersagen berechnet, deren mittlere prozentuale Fehler der Vorhersagen in Tabelle 24 angegeben sind. Die Vorhersage der Glucosekonzentration unterlag großen Fehlern, hier besteht Optimierungspotential. Die vollständigen Fehlertabellen und beispielhafte Graphiken sind im Anhang angegeben.

**Tabelle 24: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze**

Datensatz	$RMSEP_{max}$ [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactat	Acetat
IBA73, IBA74, IBA75, IBA76	4,6	11,8	17,5	17,3
IBA73, IBA74, IBA75, IBA76 plus Parameter	7,6	11,0	16,0	16,6
IBA74, IBA75, IBA76	3,4	10,0	11,8	10,3
IBA74, IBA75, IBA76, Differenzspektren	27,5	42,1	35,9	38,0
Modell (IBA76), Vorhersage (IBA73, IBA74, IBA75)	3,3	14,0	20,8	14,3

Es konnte gezeigt werden, dass der Flurimat I an Detmolder Führungen und anderen Sauerteigen einsatzfähig ist. Die Grenzen dieser Vorhersagen sind durch die wenigen Offlineproben und die Schwierigkeiten der Fermentationen im Bioreaktor bedingt. Die Verläufe werden aber gut wieder gegeben. Dies deutet darauf hin, dass die zur Vorhersage von Prozessgrößen wichtigen Wellenlängen-kombinationen bei Roggenteigen unabhängig von der genauen Führungsart sind, sofern geeignete Kalibrationsmodelle vorliegen.

## 9. Offline-Messung mit dem Flurimat I in einem industriellen Produktionsprozess

### 9.1 Die Fermentationen

Zur Validierung des Flurimat I wurden Fluoreszenzmessungen in einem industriellen Produktionsprozess durchgeführt. In Ermangelung eines entsprechenden Anschlusses fanden diese Messungen offline statt. Es handelte sich dabei um dreistufige Sauerteigführungen, die aus Roggenmehl, Wasser, Anstellgut und einem speziellen Brotmix bestand. Auf die genaue Zusammensetzung wird hier aus datenschutzrechtlichen Gründen verzichtet. Beobachtet wurde die jeweils dritte Stufe. Parallel zur Fluoreszenzmessung mit dem Flurimat I wurden die Teigproben auf die Prozessgrößen pH-Wert, Säuregrad, Lactatkonzentration und Acetatkonzentration hin untersucht. Dabei kommen zwei unterschiedliche Rezepte, die im Folgenden mit Rezept 1 und Rezept 2 bezeichnet werden, zur Anwendung. Sie unterschieden sich darin, dass bei Rezept 2 weniger Wasser, aber mehr Brotmix im Vergleich zu Rezept 1 verwendet wurde. Die Zutaten wurden jeweils ca. eine Stunde lang vermischt, dann mehrere Stunden ohne äußere Temperaturregelung geführt. Pro Fermentation wurden maximal 6 Stunden lang Proben vermessen, was zu einer recht geringen Datenmenge pro Teig führt. Tabelle 25 gibt eine Übersicht über die Fermentationen und die dabei entnommenen Proben.

**Tabelle 25: Fermentationen des industriellen Produktionsprozesses**

Fermentation	Rezept	Anzahl Proben
ST83	1	4
ST84	1	3
ST85	1	11
ST86	1	7
ST87	1	6
ST88	1	6
ST89	1	6
ST90	1	5
ST91	1	7
ST92	1	6
ST93	2	5
ST94	2	4
ST95	2	4
ST96	2	4
ST97	2	7
ST98	2	7

Die Verläufe der aufgenommenen Daten beider Rezepte sind beispielhaft in Abbildung 66 und Abbildung 67 dargestellt. Bei Rezept 1 sinkt der pH-Wert schneller ab als bei Rezept 2. Entsprechend steigt der Säuregrad schneller an als bei Rezept 2. Dies liegt möglicherweise an der höheren Menge

an Brotmix bei Rezept 1. Durch den darin bereits gequollenen Brotanteil stehen den Mikroorganismen mehr Nährstoffe zur Verfügung.

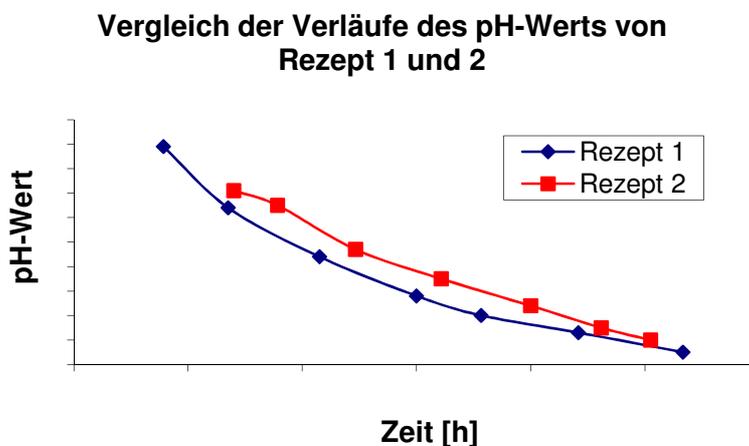


Abbildung 66: Vergleich der Verläufe des pH-Werts ST91 (Rezept 1) und ST97 (Rezept 2)

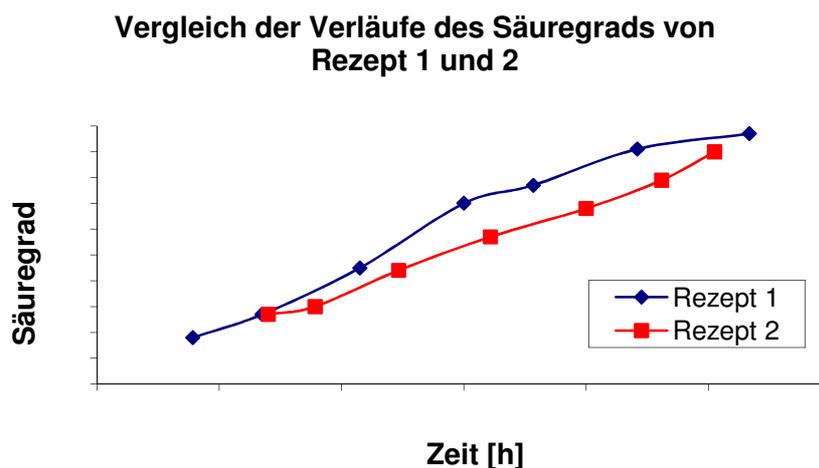


Abbildung 67: Vergleich der Verläufe des Säuregrads von ST91 (Rezept 1) und ST97 (Rezept 2)

Die Temperaturführung ist bei beiden Rezepten identisch. Der Teig wird mit warmem Wasser angesetzt und erwärmt sich anschließend durch die Fermentation selbst. Der durch die verschiedenen Rezepte mögliche Unterschied der Wärmeproduktion zwischen beiden Teigführungen ist sehr klein, wie Abbildung 68 verdeutlicht. Dort sind beispielhaft die Temperaturverläufe von ST91 (Rezept 1) und ST97 (Rezept 2) dargestellt. Sie zeigen, dass der Temperaturanstieg während der Fermentation nahezu linear verläuft.

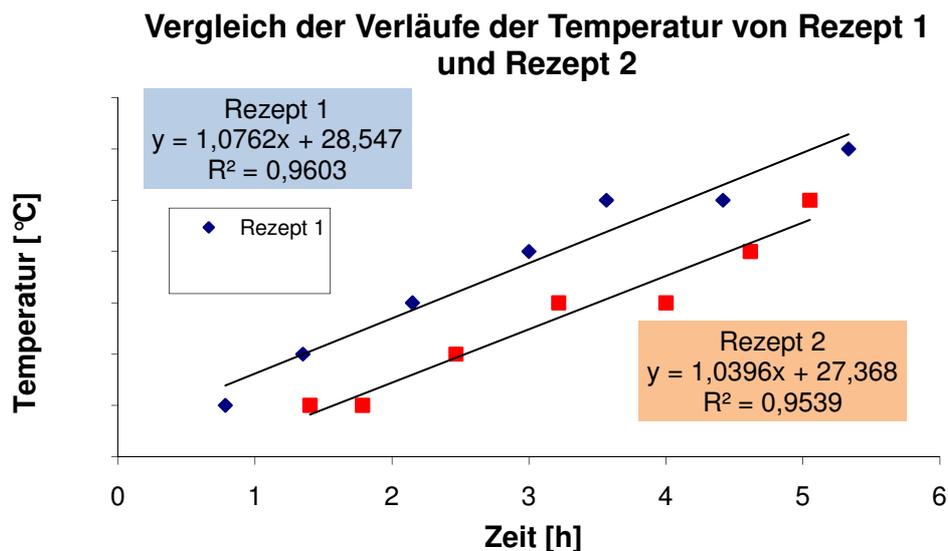


Abbildung 68: Verläufe der Temperatur von ST91 und ST98

## 9.2 Modelle und Vorhersagen

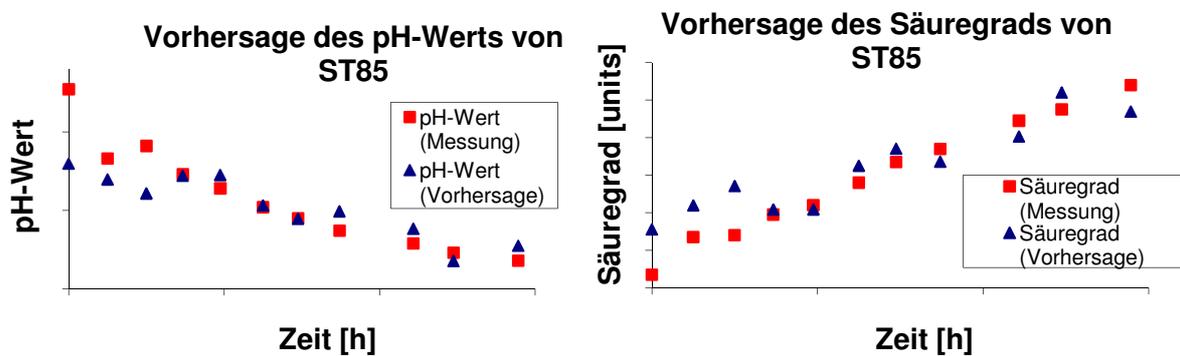
Da sich in den bisherigen Auswertungen gezeigt hat, dass die Zusammensetzung des Teigs einen entscheidenden Einfluss auf die gemessene Fluoreszenz hat und zudem die besten Vorhersagen unter Verwendung von Modellen ähnlicher Teige berechnet wurden, wird auch hier entsprechend verfahren. Neben einer Auswertung mit allen zur Verfügung stehenden Daten dieser offline beobachteten Fermentationen werden beide Rezepte als unterschiedliche Datensätze behandelt. Weiterhin werden die beiden am besten dokumentierten Fermentationen von Rezept 2 als Datensatz verwendet. Es wurden multilineare Regressionen für alle Fermentationen außer einer eines jeden Datensatzes durchgeführt und mit den berechneten Parametern Vorhersagen für die Prozessgrößen der übrigen Fermentation berechnet. Die resultierenden mittleren prozentualen Fehler jedes Datensatzes sind in Tabelle 26 aufgelistet.

**Tabelle 26: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) der Fermentationen eines industriellen Produktionsprozesses**

Datensatz	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Alle Teige aus Tabelle 24	3,6	12,5
Rezept 1	4,0	10,4
Rezept 2	5,4	17,5
ST97, ST98	7,9	19,4

Die Fehler liegen insgesamt im Bereich der Fehler, die für die mit dem *BioView* beobachteten Fermentationen berechnet wurden (vgl. Tabelle 6). Die beste Vorhersage wird für ST85 (Rezept 1) mit

einem Fehler von 3,8 % für den pH-Wert und 8,2 % für den Säuregrad berechnet. Die Vorhersage und die zugehörigen Messwerte sind in Abbildung 69 dargestellt.



**Abbildung 69: Vorhersage des pH-Werts (RMSEP = 0,19 units, RMSEP<sub>max</sub> = 3,8 %) und des Säuregrads (RMSEP = 1,38 units, RMSEP<sub>max</sub> = 8,2 %) von ST85**

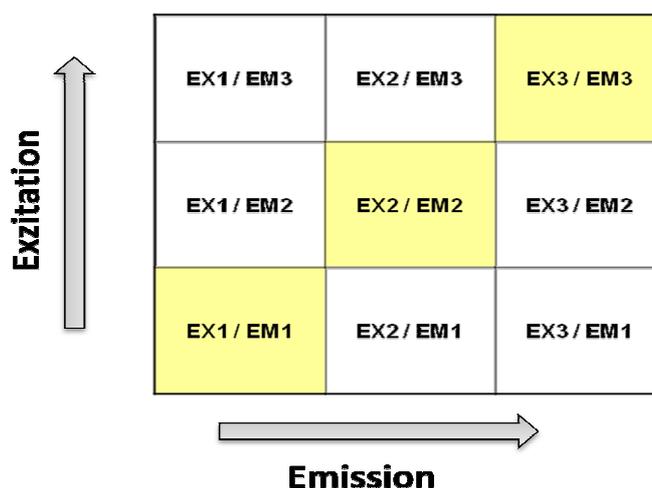
Die Vorhersage der Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad mit den offline beobachteten Fermentationen eines industriellen Produktionsprozesses gelingt insgesamt genauso gut wie diejenige der mit dem *BioView* begleiteten Fermentationen. Durch die Art der Messung bedingt sind größere Fehler als in den online vermessenen Fermentationen zu erwarten. Dies ist zum einen darin begründet, dass die Messungen offline durchgeführt wurden und eventuelle feste Teilchen im Sauerteig zu Störungen führen können, die sonst durch die Rührbewegung eliminiert werden. Zum anderen war nicht gewährleistet, dass die Fluoreszenzmessungen alle bei der gleichen Temperatur durchgeführt wurden. Durch die personell bedingte gleichzeitige Entnahme mehrerer Proben traten Verzögerungen bei der Messung auf, die aufgrund der großen Temperaturdifferenz (ca. 10 °C) zwischen Sauerteigbehälter und Messplatz dazu führen konnten, dass temperaturabhängig unterschiedliche Werte gemessen wurden. Während der Einfluss der zuerst genannten Fehlerquelle durch Mehrfachmessung und Mittelwertbildung verringert werden konnte, ist für den zweiten, wahrscheinlich größeren Fehler eine andere Art der Probenahme notwendig. Zudem erschwert die geringe Anzahl der Proben pro Fermentation die Auswertung.

## 10. Optimierung: Der Flurimat Ia

Die Optimierung des Flurimat I erfolgte mit der Erweiterung der Messwerte, der Minimierung des Platzbedarfs der Elektronik sowie der daraus notwendig gewordenen Anpassung der Software.

### 10.1 Die Wellenlängenkombinationen

Der Flurimat I ist in der Lage, drei einzelne Wellenlängenkombinationen nacheinander zu messen. Dazu werden drei LEDs und drei Detektoren verwendet, deren Wellenlängen durch den Einsatz von Filtern klar definiert sind. Aus drei Wellenlängenkombinationen ergeben sich theoretisch maximal sechs weitere, wie Abbildung 70 zeigt.



**Abbildung 70: Alle möglichen 9 WKs, EX1, EX2, EX3 = Exzitationswellenlängen, EM1, EM2, EM3 = Emissionswellenlängen, der Flurimat I misst nur die gelb markierten**

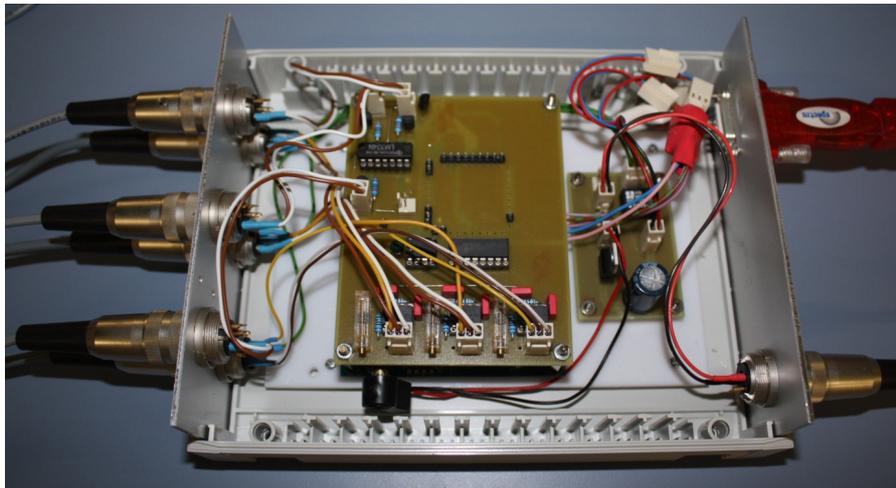
Die gelb dargestellten Wellenlängenkombinationen stellen die gewählten drei Kombinationen dar. Die übrigen sind die theoretisch maximal möglichen Wellenlängenkombinationen. Ob damit wirklich Fluoreszenz gemessen werden kann, ist von der Wahl der einzelnen Wellenlängen abhängig. Im Falle der im Flurimat I verwendeten Wellenlängenkombinationen (Tabelle 14) gibt es drei weitere sinnvolle Möglichkeiten. Die weitere formale Möglichkeit der Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$  ist aufgrund der Bandbreite der Filter nicht realisierbar und scheidet daher aus. Mit den vorhandenen Bauteilen lässt sich somit prinzipiell die Fluoreszenzintensität von insgesamt sechs Wellenlängenkombinationen messen, welche in Tabelle 27 gezeigt sind. Diese zusätzlichen Daten könnten zu einer Optimierung der Vorhersage von Prozessgrößen führen.

**Tabelle 27: Wellenlängenkombinationen des Flurimat Ia**

Bezeichnung	$\lambda_{\text{Exzitation}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]
WK1	290	440
WK2	290	530
WK3	290	570
WK4	490	530
WK5	490	570
WK6	510	570

## 10.2 Aufbau des Flurimat Ia

Zur Messung der in Tabelle 27 aufgeführten Wellenlängenkombinationen wurde die Elektronik optimiert und der Platzbedarf weiter reduziert. Das Resultat ist in Abbildung 71 dargestellt.



**Abbildung 71: Elektronik des Flurimat Ia**

Im Vergleich zum Aufbau des Flurimat I in Abbildung 49 ist der Aufbau kompakter geworden, da sich die Steuerung aller drei LEDs und Photodioden auf einer einzigen Platine befindet.

## 10.3 Software FluriSoft 1.1

Die zum Flurimat zugehörige Software ist in der Lage, Fluoreszenzmessungen zu steuern und die Messwerte als Tabelle und graphisch darzustellen. Dazu dient die erste Registerkarte „Measurement table“, von der ein Screenshot in Abbildung 72 dargestellt ist. Im Gegensatz zur Version 1.0 werden neun anstatt drei Werte nacheinander aufgenommen. Im oberen Bereich befindet sich eine Graphik, die die laufenden Messwerte darstellt. Darunter befindet sich eine Tabelle, in der die Zahlenwerte direkt abgelesen werden können. Neben der gemessenen Fluoreszenzintensität wird der intern

berechnete Maximalwert ausgegeben, der eine Übersteuerung des Geräts anzeigt. Start und Ende der Messungen werden über die Menüleiste gesteuert. Dort kann außerdem die jeweilige Messung als xml-Datei gespeichert werden. Die zweite Registerkarte „ComPortLog“ dient der lediglich der Protokollierung der aufgezeichneten Messsignale. Im Falle einer Störung kann auf diese Weise detektiert werden, welche Wellenlängenkombination aktuell gemessen wird. Auf eine Darstellung wird daher verzichtet. Die FluriSoft 1.1 wurde unter den Betriebssystemen Windows XP und Windows 7 getestet.

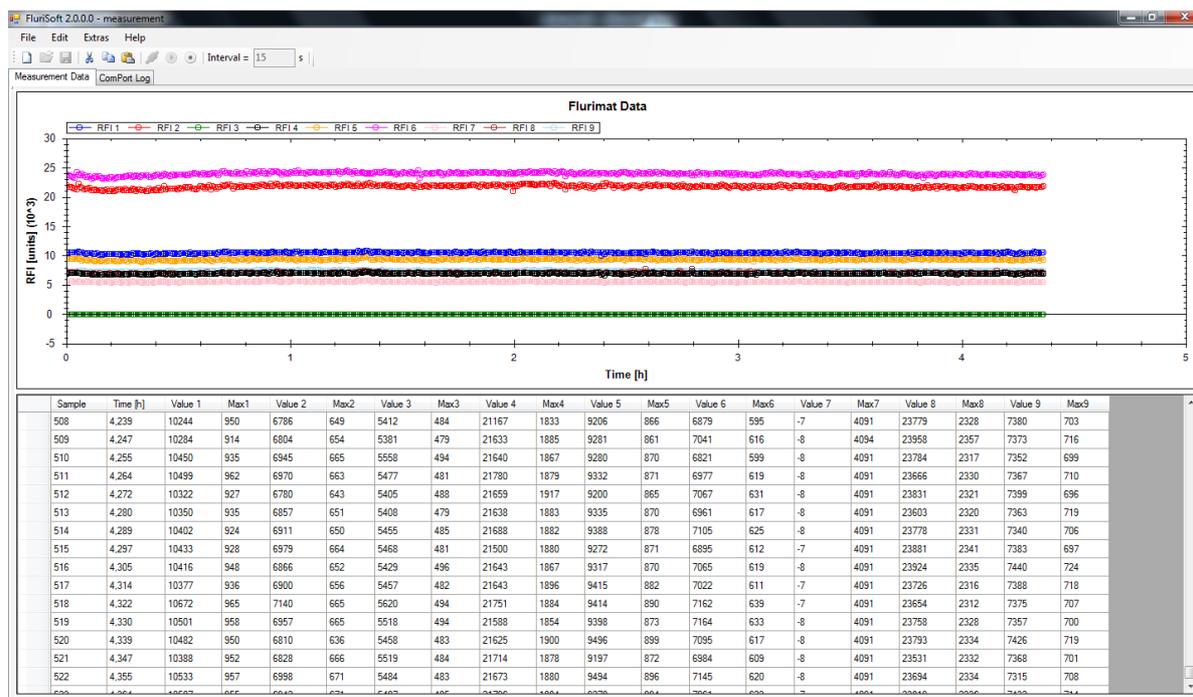


Abbildung 72: Screenshot der Registerkarte "Measurement table" der FluriSoft 1.1

## 10.4 Charakterisierung mit Fluorophorlösungen

Die Charakterisierung des Flurimat la erfolgt für die drei Wellenlängenkombinationen im Flavin-Bereich mit Fluorescein-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Die drei Wellenlängenkombinationen im UV-Bereich wurden mit Lösungen der Aminosäure Tryptophan auf ihre Empfindlichkeit hin untersucht. Der Vergleich der Messungen von Flurimat la und *BioView* an Fluorescein-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen ist in Abbildung 73, Abbildung 74 und Abbildung 75 dargestellt. Die Graphiken zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung der Verläufe. Die Absolutwerte sind aufgrund der unterschiedlichen Aufnahme der Werte nicht zu vergleichen. Mit zunehmender Fluorescein-Konzentration nehmen jedoch die Fluoreszenzintensitäten sowohl bei der Messung mit dem *BioView* als auch bei der mit dem Flurimat la zu.

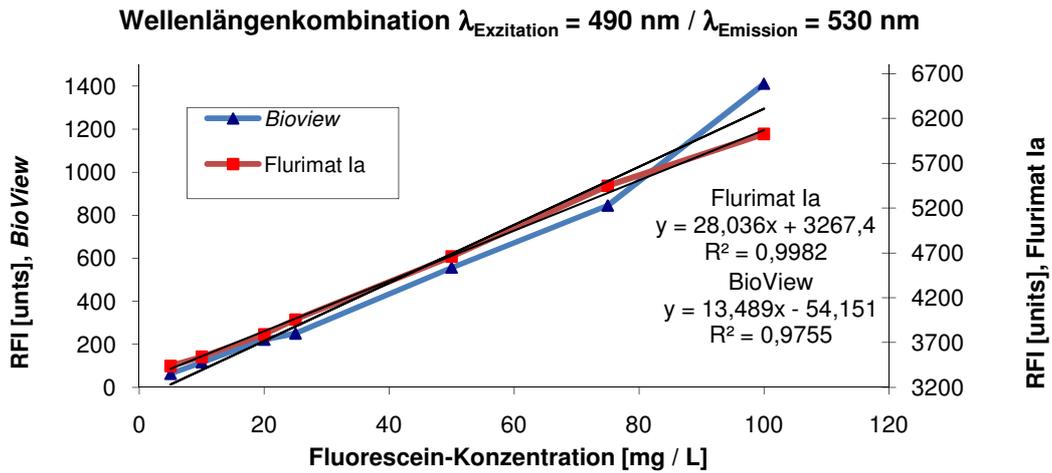


Abbildung 73: Vergleich der Messungen von Flurimat la und *BioView* an Fluorescein-Lösungen bei  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$

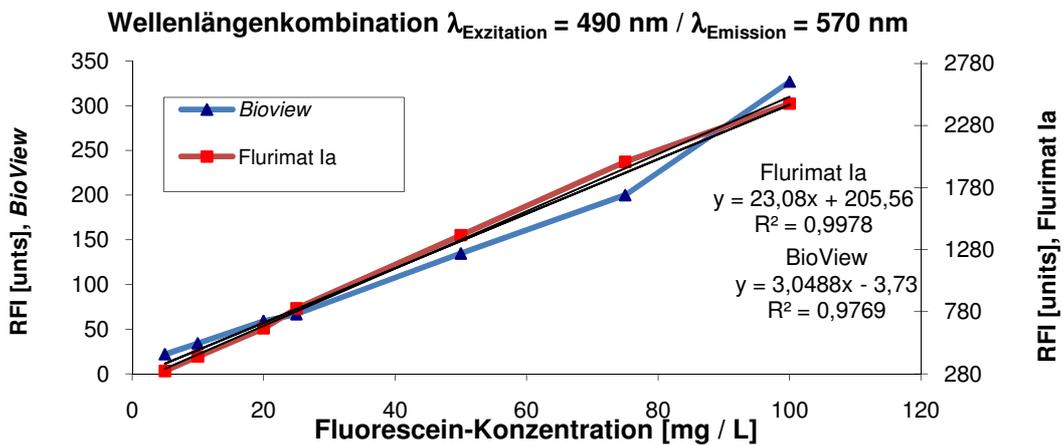


Abbildung 74: Vergleich der Messungen von Flurimat la und *BioView* an Fluorescein-Lösungen bei  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$

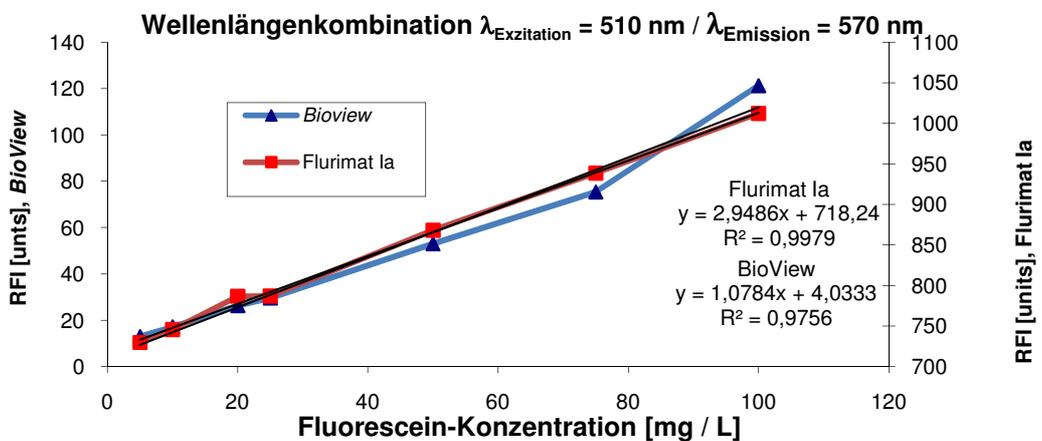
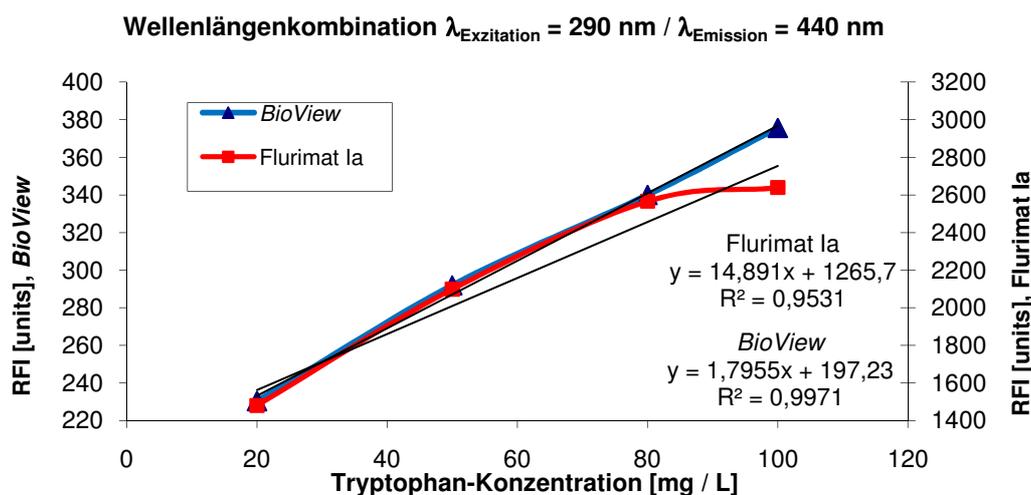


Abbildung 75: Vergleich der Messungen von Flurimat la und *BioView* an Fluorescein-Lösungen bei  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$

Der Vergleich der Fluoreszenzmessungen von *BioView* und Flurimat la an Tryptophan-Lösungen erweist sich nur zum Teil als aussagekräftig, da bei zwei der drei Wellenlängenkombinationen die mit dem *BioView* gemessenen Fluoreszenzintensitäten so gering sind, dass bei den vorliegenden Einstellungen des *BioView* keine Änderungen mit der Konzentration detektiert werden können. Auf einer Darstellung dieser Messungen wird daher an dieser Stelle verzichtet. Abbildung 76 zeigt den Verlauf der Fluoreszenzintensitäten unterschiedlicher Tryptophan-Konzentrationen, die sowohl mit dem *BioView* als auch mit dem Flurimat la gemessen wurden. Außer den letzten Messpunkten ist eine gute Übereinstimmung der Verläufe erkennbar.



**Abbildung 76: Vergleich der Messungen von Flurimat la und *BioView* an Tryptophan-Lösungen bei  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 440 \text{ nm}$**

Sowohl für die Messungen mit dem Flurimat la als auch für die Messungen mit dem *BioView* wurden mittlere Standardabweichungen und Variationskoeffizienten über alle gemessenen Fluorophorkonzentrationen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 gezeigt.

**Tabelle 28: Mittlere Standardabweichungen und mittlere Variationskoeffizienten der Fluoreszenzmessungen von *BioView* und Flurimat la an Fluorophorlösungen<sup>6</sup>**

Wellenlängenkombination		WK 1	WK 2	WK 3	WK 4	WK 5	WK 6
BioView	Standardabweichung	1,9	0,3	0,3	3,9	0,7	0,5
	Variationskoeffizient	0,0062	0,0187	0,0282	0,0046	0,0035	0,0065
Flurimat la	Standardabweichung	9	1	1	4	4	3
	Variationskoeffizient	0,0035	0,0413	0,0352	0,0122	0,0285	0,0276

<sup>6</sup> WK1:  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 440 \text{ nm}$ , WK2:  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK3:  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ , WK4:  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK5:  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ , WK6:  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$

Die Variationskoeffizienten der ersten drei Wellenlängenkombinationen liegen bei *BioView* und Flurimat Ia in einer Größenordnung. Bei WK 4, WK 5 und WK 6 sind die Messungen des *BioView* jedoch geringfügig besser.

## 10.5 Modelle und Vorhersagen

Aus den Fluoreszenzdaten der mit *BioView* beobachteten Detmolder Führungen wurden die Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 27 mit den zugehörigen Offlinedaten ausgewählt und zur Berechnung von Modellen und Vorhersagen verwendet. Dabei wurde zum einen erst eine PLS-Regression durchgeführt und zum anderen eine multilineare Regression mit den originalen Messwerten des Flurimat Ia. Die resultierenden Fehler sind in Tabelle 29 und Tabelle 33 angegeben.

**Tabelle 29: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 27, PCA mit PLS1**

Datensatz	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Temperatur-Variation	3,3	9,5
TA-Variation	6,6	7,8
Alle Detmolder	5,2	14,1

**Tabelle 30: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 27, multilineare Regression**

Datensatz	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Temperatur-Variation	3,6	10,8
TA-Variation	5,5	6,7
Alle Detmolder	5,3	9,3

Es zeigt sich, dass die Vorhersage der Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad mit den Parametern aus einer multilinearen Regression der originalen Messwerte zu geringeren Fehlern führt als mit einer Hauptkomponentenregression. Weiterhin liegen die Fehler im Bereich der mit allen Wellenlängenkombinationen berechneten Fehler der Vorhersagen der Detmolder Fermentationen in Tabelle 6. Somit genügen die verwendeten sechs Wellenlängenkombinationen, um die betrachteten Prozessgrößen genauso gut wie mit den gesamten 2D-Fluoreszenzspektren vorherzusagen.

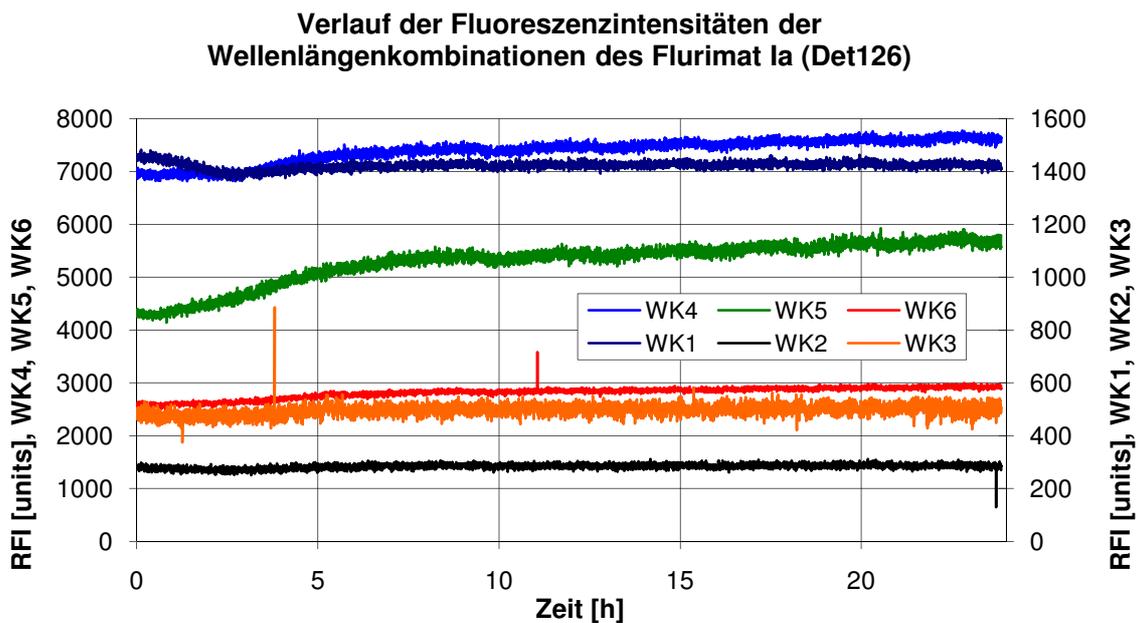
## 10.6 Online-Messung von Fermentationen

Es wurden sieben Fermentationen mit dem Flurimat Ia im Labormaßstab durchgeführt. Die Führungsparameter dieser Sauerteige sind in Tabelle 31 aufgeführt. Alle Fermentationen wurden mit Roggenmehl des Typs 1150 und einer Teigausbeute von 200 % geführt.

**Tabelle 31: Fermentationsparameter der Detmolder Führungen mit dem Flurimat Ia und II**

Fermentation	Temperatur [°C]	Menge AG [kg]
Det124	32	7,1
Det125	32	2,1
Det126	32	7,1
Det127	28	2,5
Det128	30	2,5
Det129	32	2,5
Det130	26	2,5

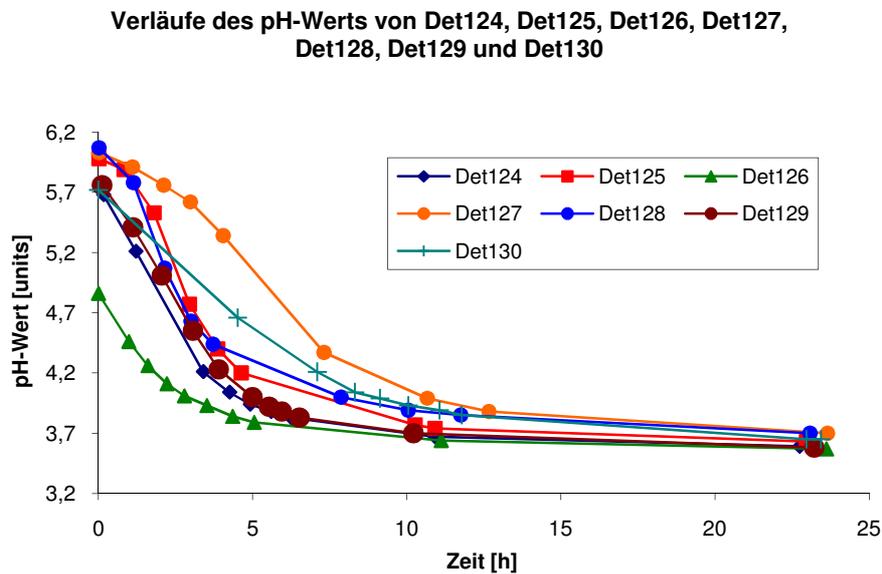
Die Fermentationen wurden sowohl mit dem Flurimat Ia als auch mit einer für den Backbetrieb optimierten Version (Flurimat II) beobachtet. Der Flurimat II und die mit diesem Gerät erhaltenen Messwerte werden in Kapitel 12 genauer erläutert und diskutiert. Dort findet sich auch ein Vergleich beider Flurimaten. Die Messung begann jeweils nach einer Mischungsphase von 30 Minuten. Die Verläufe der mit dem Flurimat Ia gemessenen Fluoreszenzintensitäten während einer Fermentation sind anhand von Det126 beispielhaft in Abbildung 77 dargestellt.



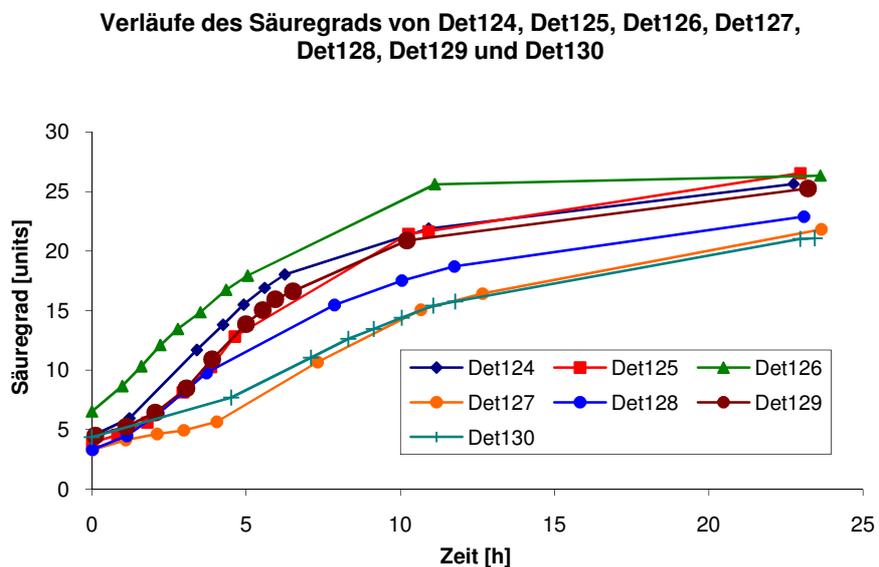
**Abbildung 77: Verlauf der Fluoreszenzintensitäten der Wellenlängenkombinationen des Flurimat Ia (Det126) aus Tabelle 27**

Die Fluoreszenzintensität der Wellenlängenkombinationen WK1 ändert sich nur zu Beginn der Fermentation signifikant, die Verläufe von WK2 und WK3 zeigen einen nahezu konstanten Verlauf über die Fermentationszeit. Dies deutet darauf hin, dass sie nur einen geringen Einfluss auf die Modellierung haben. Bei den Wellenlängenkombinationen WK4, WK5 und WK6 dagegen ist deutlich eine Zunahme der Fluoreszenzintensität mit der Zeit zu beobachten. Die Verläufe der drei Wellenlängenkombinationen aus dem Flurimat I, welche dem Flurimat Ia zugrunde liegen, entsprechen denen, die mit dem Flurimat I gemessen worden sind (Abbildung 54).

Neben den mit den Flurimaten aufgenommenen Fluoreszenzdaten wurden Teigproben aus dem Fermenter entnommen und auf ihren pH-Wert und Säuregrad hin untersucht. Die Verläufe von pH-Wert und Säuregrad sind in Abbildung 78 und Abbildung 79 dargestellt.



**Abbildung 78: Verläufe des pH-Werts der Detmolder Führungen Det124 bis Det131**



**Abbildung 79: Verläufe des Säuregrads der Detmolder Führungen Det124 bis Det131**

Sie zeigen deutlich den Einfluss der Temperatur sowie der Menge verwendeten Anstellgutes, welche beide den Anstieg des Säuregrads sowie das Absinken des pH-Werts begünstigen.

## 10.7 Modelle und Vorhersagen der Detmolder Führungen mit dem Flurimat Ia

Aus den vom Flurimat Ia gemessenen Fluoreszenzintensitäten und den zugehörigen interpolierten Offlinedaten wurden mittels einer Kreuzvalidierung chemometrische PLS-Modelle für die Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad berechnet. Für den jeweils nicht in die Modelle eingegangenen Datensatz wurden damit Vorhersagen für die Prozessgrößen berechnet. Die resultierenden Fehler der Vorhersage sind in Tabelle 32 angegeben.

**Tabelle 32: Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Detmolder Führungen mit dem Flurimat Ia**

Datensatz	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Alle (Det124, Det125, Det126, Det127, Det128, Det129, Det130)	4,51	11,88
Temperatur-Variation (Det127, Det128, Det129, Det130)	4,59	11,96
Alle bei 32 °C (Det124, Det125, Det126, Det129)	4,56	9,14

Der mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des pH-Werts ( $RMSEP_{max}$ ) liegt bei allen drei berechneten Datensatz-Kombinationen unter 5 % und befindet sich somit im Bereich der Fehler, die für die Vorhersagen des pH-Werts mit allen bzw. drei Wellenlängenkombinationen berechnet wurden (Tabelle 6, Tabelle 21). Für die Vorhersage des Säuregrads wird ein mittlerer prozentualer Fehler ( $RMSEP_{max}$ ) zwischen 9 und 12 % ermittelt. Dieser liegt im akzeptablen Bereich. Im Vergleich zu den Vorhersagen von pH-Wert und Säuregrad unter Verwendung aller (Tabelle 6) bzw. dreier ausgewählter (Tabelle 21) Wellenlängenkombinationen werden die Prozessgrößen zufriedenstellend vorhergesagt. Vorhersagen des pH-Werts und des Säuregrads sind beispielhaft im Anhang dargestellt.

## 11. Offlinemessung mit dem Flurimat Ia in einem industriellen Produktionsprozess

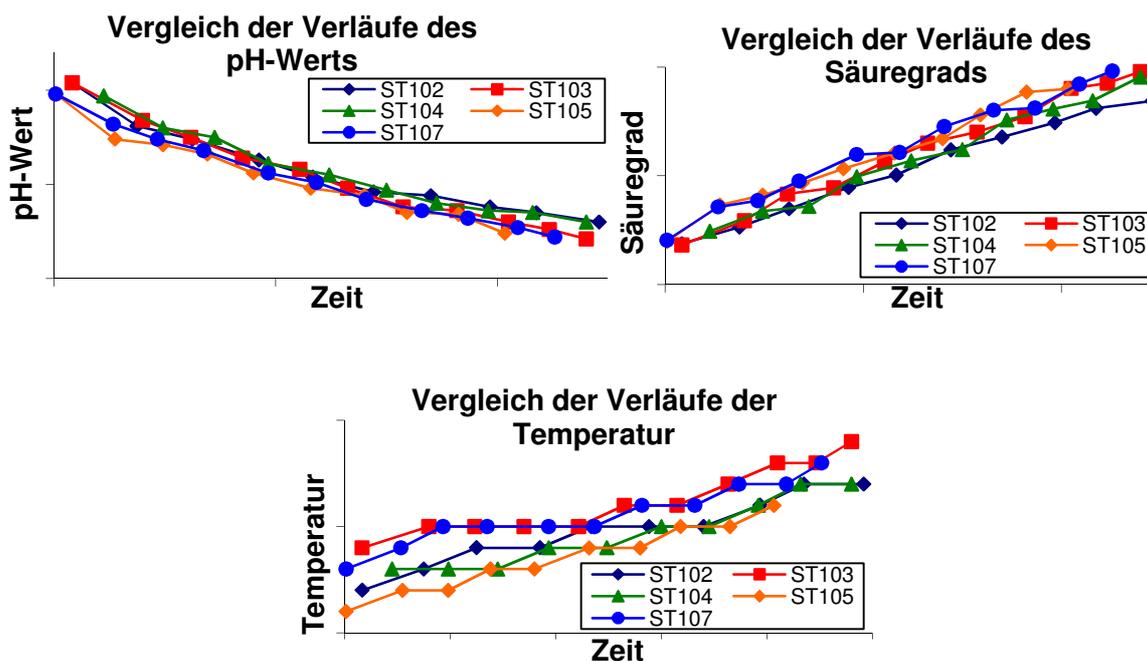
### 11.1 Die Fermentationen

Es wurden sieben Sauerteigfermentationen mit dem Flurimat Ia beobachtet, die in Tabelle 33 mit der Anzahl der jeweils entnommenen Proben aufgelistet sind. Die geringe Zahl der Proben ergibt sich aus der kurzen Fermentationsdauer, die nur wenige Stunden betrug.

**Tabelle 33: Übersicht über die mit dem Flurimat Ia beobachteten Fermentationen in einem industriellen Produktionsprozess**

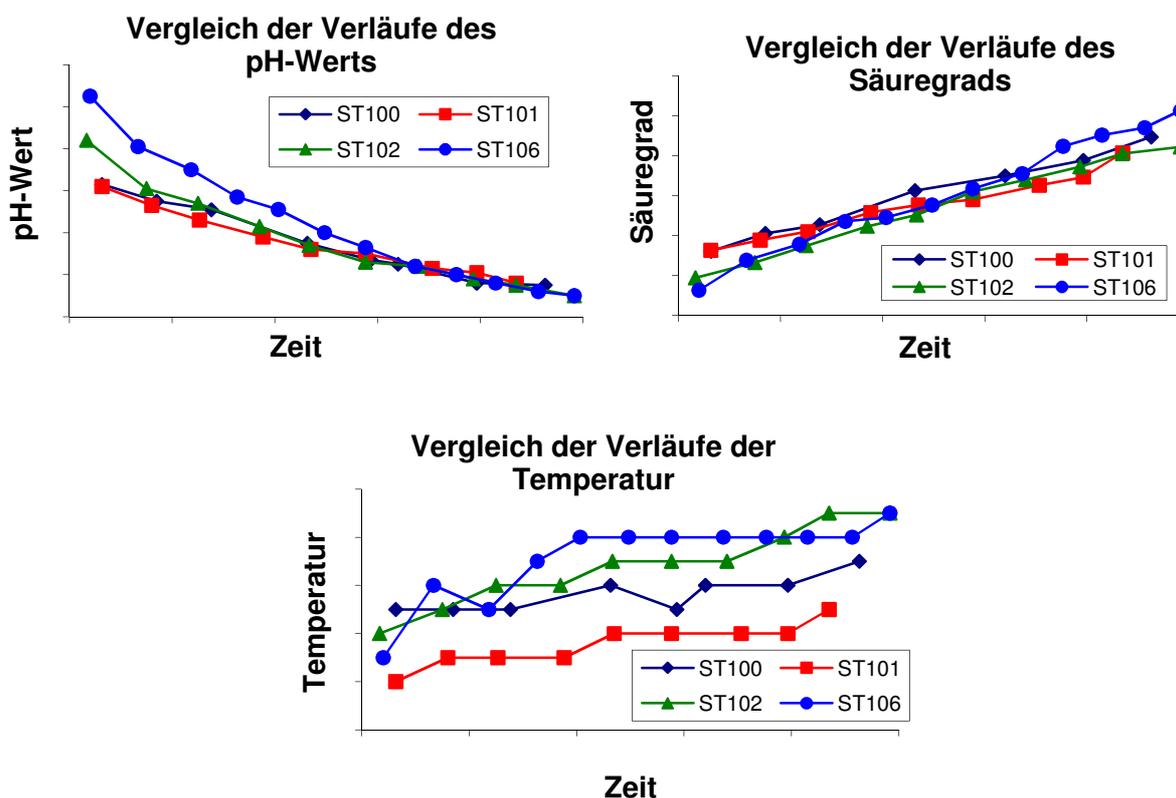
Fermentation	Anzahl Proben	Rezept
ST100	7	1
ST101	9	2
ST102	10	3
ST103	11	3
ST104	10	3
ST105	10	3
ST106	12	4
ST107	11	3

Es fanden vier unterschiedliche Rezepte Anwendung. Die Teige ST102, ST103, ST104, ST105 und ST107 unterliegen Rezept 3, auf dessen genaue Spezifikationen hier aus Gründen des Datenschutzes verzichtet wird. Die Zutaten sind Anstellgut, Wasser, Mehl und ein Brotmix. Abbildung 80 zeigt die Verläufe der offline gemessenen Prozessgrößen pH-Wert, Säuregrad und Temperatur. Alle drei Graphiken zeigen für alle Fermentationen ähnliche Verläufe.



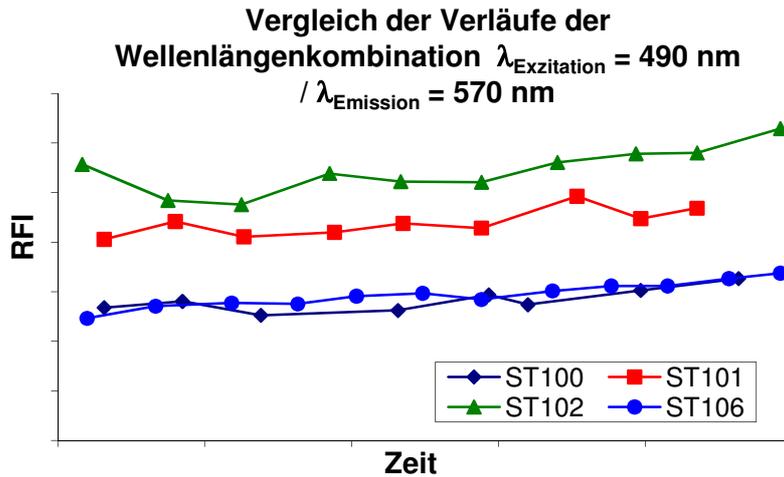
**Abbildung 80: Vergleich der Verläufe von pH-Wert, Säuregrad und Temperatur**

Von den Fermentationen aus Abbildung 80 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** unterscheiden sich die Fermentationen ST100, und ST101 und ST106 dadurch, dass sie mit jeweils unterschiedlichen Rezepten geführt wurden. Die Menge an zugesetztem Brotmix nimmt in der Reihenfolge ST106 < ST100 < ST101 < ST102 zu. Die Verläufe des pH-Werts, des Säuregrads und der Temperatur dieser Fermentationen sind in Abbildung 81 dargestellt.



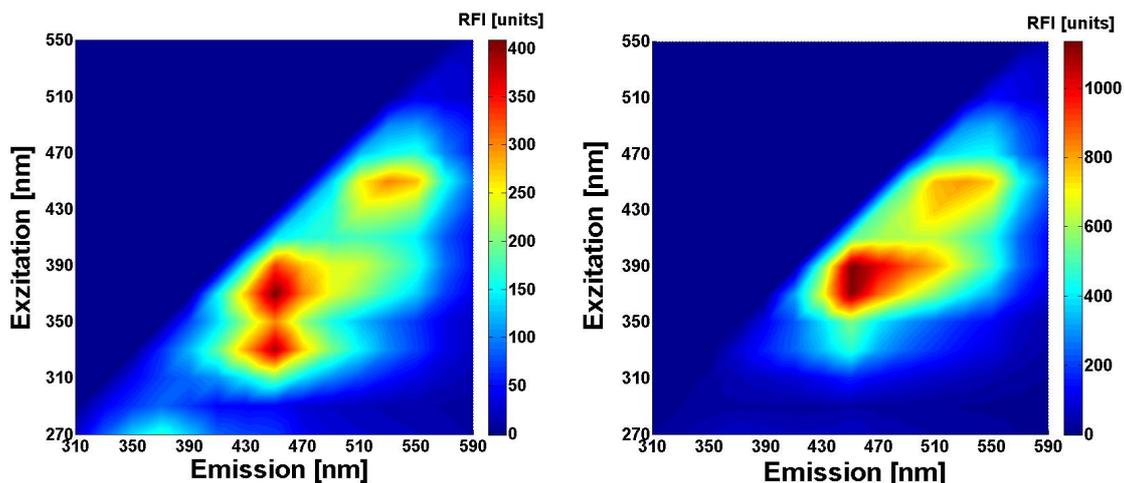
**Abbildung 81: Vergleich der Verläufe von pH-Wert, Säuregrad und Temperatur der Fermentationen ST100, ST101, ST102 und ST106**

Während die Fermentationen ST100, ST101 und ST102 recht ähnliche Verläufe des pH-Werts und des Säuregrads zeigen, hebt sich ST106 beim pH-Wert deutlich von den anderen ab und sinkt wesentlich langsamer ab als bei den anderen Fermentationen. Die Temperaturverläufe der Fermentationen zeigen ähnliche Verläufe, jedoch liegt die Temperatur von ST101 stets unter der der anderen Fermentationen. Die Verläufe der gemessenen Wellenlängenkombinationen aller Fermentationen sind einander sehr ähnlich, was infolge der gleichen oder zumindest ähnlichen Rezepte zu erwarten ist. Unterschiede gibt es jedoch bei den Fermentationen mit unterschiedlichem Brotmix-Anteil, wie Abbildung 82 zeigt.

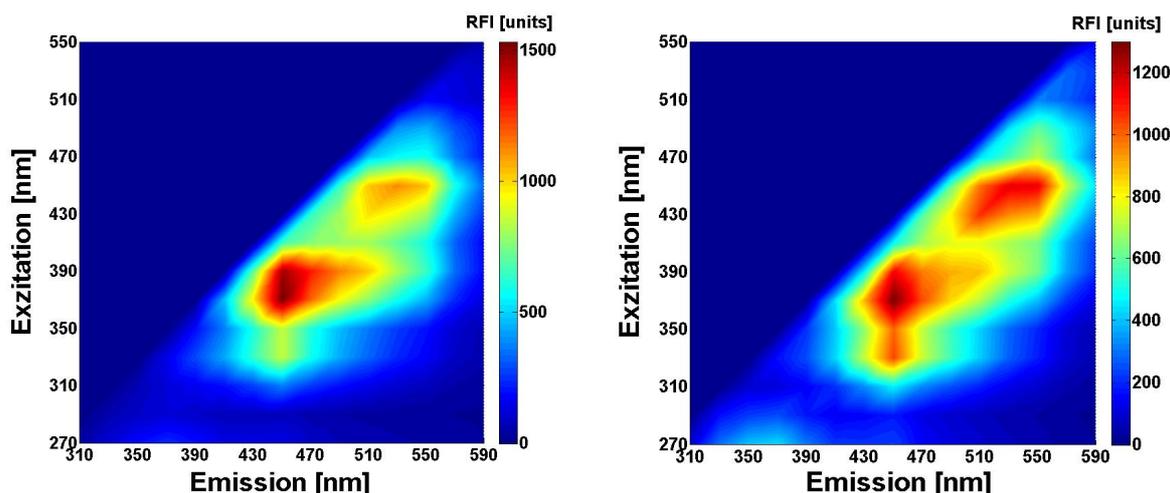


**Abbildung 82: Verläufe der Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$  der Fermentationen mit unterschiedlichem Brotmix-Anteil**

Die Menge an verwendetem Brotmix ist bei ST106 und ST100 ähnlich gering und nimmt über ST101 bis zu ST102 zu. Dies spiegelt sich auch in der gemessenen Fluoreszenzintensität der Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm}$  /  $\lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$  wider, die in Abbildung 82 dargestellt sind. Mit zunehmendem Anteil an Brotmix steigt auch die Fluoreszenzintensität im Flavinbereich an. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität bei dieser Wellenlängenkombination und der Menge an Brotmix hin. Der Grund dafür liegt in den im Brot schon vorhandenen Aromastoffen, deren Konzentration die Fluoreszenz offenbar beeinflusst, während sich die Säuregrade und pH-Werte über alle Fermentationen nicht signifikant ändern. Dies wird deutlich bei der Betrachtung der Spektren in Abbildung 83 und Abbildung 84.



**Abbildung 83: 2D-Fluoreszenzspektren einer wässrigen Suspension aus der Krume (links oben) und der Kruste (rechts oben)**



**Abbildung 84: Summenspektrum aus den beiden Spektren in Abbildung 83 (links), zum Vergleich das letzte Spektrum (rechts) einer dreistufigen Sauerteigfermentation (ST45)**

Abbildung 83 zeigt 2D-Fluoreszenzspektren zweier unterschiedlicher Suspensionen von handelsüblichem Roggenmischbrot. Für das Spektrum auf der linken Seite wurde 10 g Krume mit 100 ml Wasser suspendiert. Das Spektrum auf der rechten Seite wurde genauso erzeugt, jedoch wurde hierzu ausschließlich die Krume des Brotes verwendet. Es sind deutlich mehrere Peaks im Spektrum vom fertigen Brot erkennbar, die sich jedoch von den an der Krume und der Kruste des Brotes gemessenen Spektren signifikant voneinander unterscheiden. Da der Fermentation bei der Verwertung von Restbrot ganze Brote zugeführt werden, muss der gesamte Einfluss beider Teile berücksichtigt werden. Abbildung 84 zeigt links ein Summenspektrum aus den beiden (unter gleiche Bedingungen aufgenommenen) Spektren in Abbildung 83. Auf der rechten Seite ist zum Vergleich ein Spektrum vom Ende einer dreistufigen Sauerteigfermentation (ST45) zu sehen. Die Lage der Fluoreszenzpeaks ähnelt denen des fertigen Brotes. Die Spektren verdeutlichen, dass die Verwendung von Restbrot in einer Fermentation einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Fluoreszenzspektren hat.

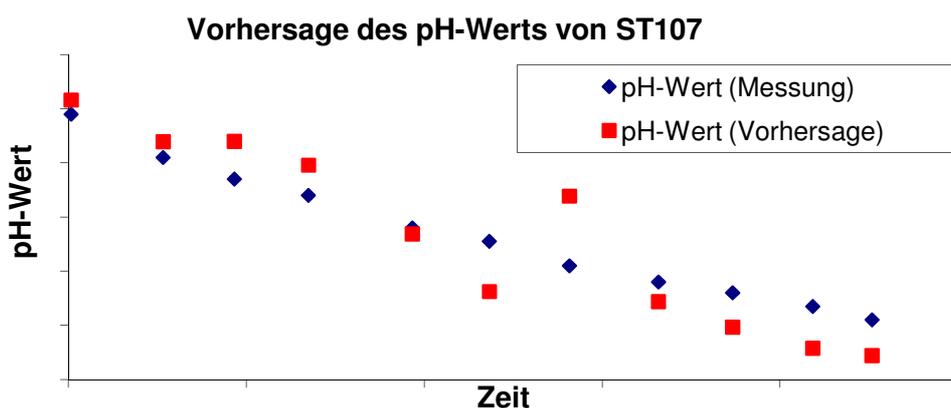
## 11.2 Modelle und Vorhersagen

Aus den aufgenommenen Fluoreszenzdaten und den entsprechenden Offlinedaten von jeweils 5 Fermentationen der Teige ST102 bis ST107 wurden mathematische Modelle für den pH-Wert und den Säuregrad berechnet. Dies geschah mit einer multilinearen Regression. Mit den so berechneten Parametern wurden die Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad vorhergesagt. Die absoluten und prozentualen Fehler der Vorhersage (RMSEP,  $RMSEP_{max}$ ) sind in Tabelle 34 aufgelistet. Der mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des pH-Werts ist mit 3,6 % sehr gering. Der Fehler der Säuregrad-Vorhersage liegt mit 14,5 % in einem akzeptablen Bereich. Zwar betrug der Fehler des Säuregrads in vorhergehenden Berechnungen nur um die 10 %, jedoch wurde er dort meist auf den Maximalwert bezogen. Außerdem muss hier ein größerer Fehler aufgrund der manuellen Probenahme und der aus der Offlinemessung an sich resultierenden wenigen Proben erwartet werden.

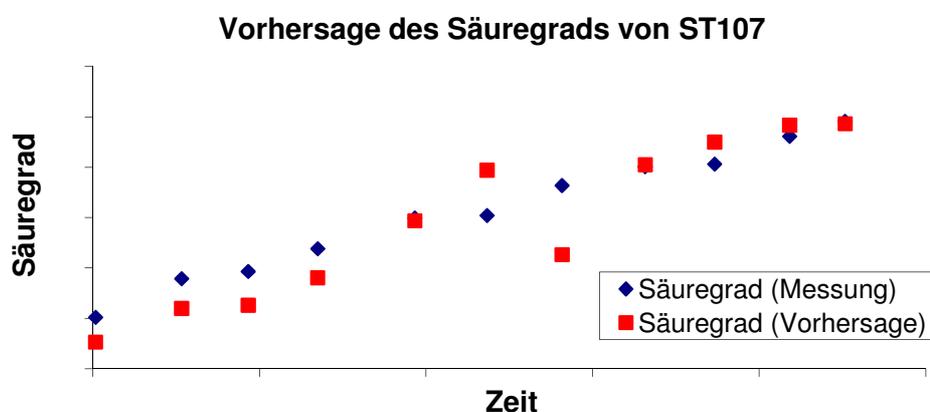
**Tabelle 34: Absolute und prozentuale Fehler der Vorhersage (RMSEP, RMSEP<sub>max</sub>) der Sauerteige ST102, ST103, ST104, ST105 und ST107**

Datensatz	pH-Wert		Säuregrad	
	RMSEP [units]	RMSEP <sub>max</sub> [%]	RMSEP [units]	RMSEP <sub>max</sub> [%]
ST102	0,16	3,3	1,77	12,3
ST103	0,18	3,9	2,09	13,2
ST104	0,12	2,7	1,56	10,1
ST105	0,14	3,2	2,00	13,3
ST107	0,14	3,0	1,25	7,9
Mittelwert	0,15	3,2	1,73	11,4

Abbildung 85 und Abbildung 86 zeigen beispielhaft die Vorhersagen von pH-Wert und Säuregrad für die Fermentation ST107. Es ist erkennbar, dass die tatsächlichen Verläufe gut durch die Vorhersagen wiedergegeben werden.



**Abbildung 85: Vorhersage des pH-Werts von ST107, RMSEP = 0,14 units (RMSEP<sub>max</sub> = 3,0 %)**

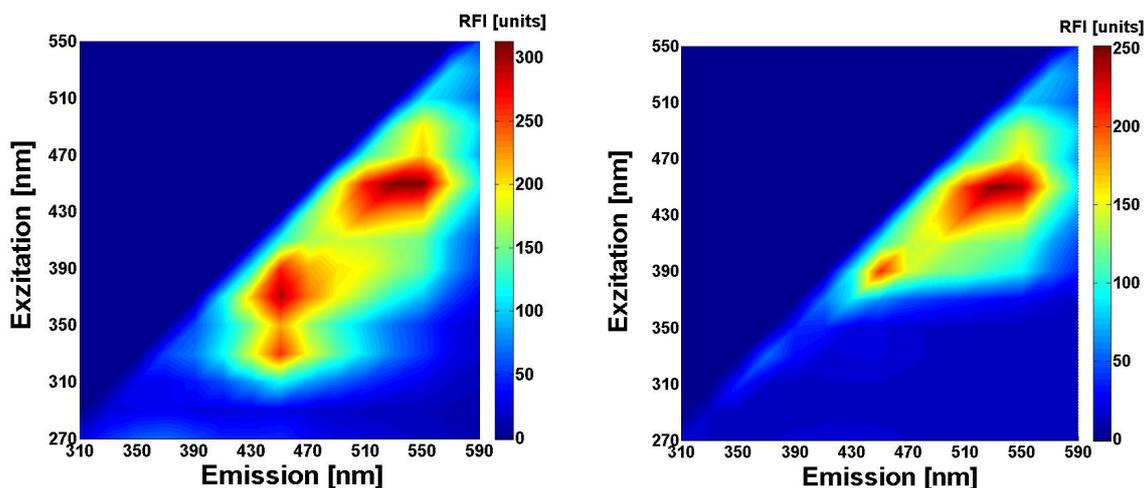


**Abbildung 86: Vorhersage des Säuregrads von ST107, RMSEP = 1,3 units (RMSEP<sub>max</sub> = 7,9 %)**

## 12. Optimierung für die industrielle Anwendung: Der Flurimat II

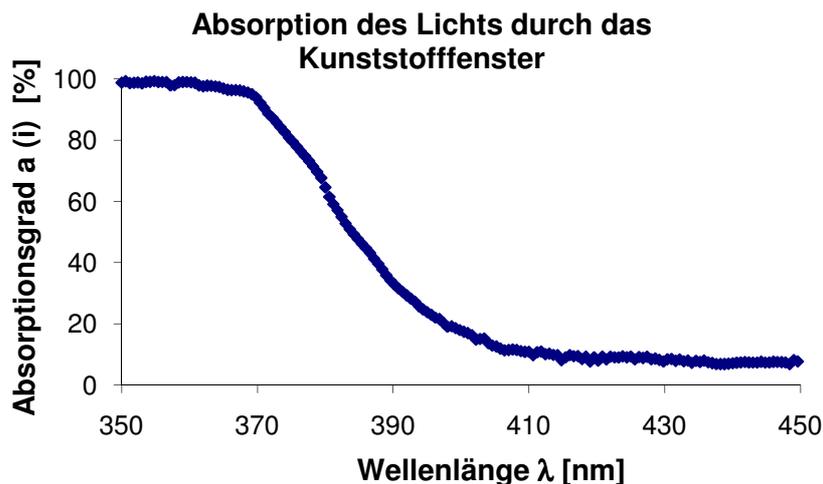
### 12.1 Adaption der verwendeten Wellenlängenkombinationen

Zur Verwendung des Flurimat im Lebensmittelbereich ist die Verwendung jeglicher Glasarten als Messfenster ausgeschlossen. Daher muss für diese Anwendung ein Kunststofffenster verwendet werden. Als Material bietet sich aufgrund seiner positiven Eigenschaften im Hinblick auf die Säure- und Basebeständigkeit und die Kratzfestigkeit Polycarbonat an. Dies hat jedoch den Nachteil, dass die Durchlässigkeit auf längerwelliges Licht begrenzt ist. Wie Abbildung 87 zeigt, gelangt nur Licht oberhalb von ca. 390 nm ohne größere Verluste durch dieses Material hindurch.



**Abbildung 87: 2D-Fluoreszenzspektren eines Sauerteigs, aufgenommen durch ein Quarzfenster (links) und durch ein Polycarbonatfenster (rechts)**

Das Kunststofffenster wurde weiterhin mit einem breitbandigen Diodenarray-Spektrometer und einer Quecksilberdampfampe vermessen. Dabei wurde eine Messung mit und eine ohne das Kunststofffenster durchgeführt. Mit Hilfe der Formeln (9) und (10) wurde daraus ein wellenlängenabhängiger Absorptionsgrad  $\alpha$  (i) berechnet, der in Abbildung 88 graphisch dargestellt ist. Es zeigt sich, dass Licht mit Wellenlängen unterhalb von ca. 370 nm nahezu vollständig absorbiert wird. Erst bei Wellenlängen, die größer als 390 nm sind, gelangt mehr als 70 % des Lichts hindurch.



**Abbildung 88: Absorption des Lichts durch das Kunststofffenster**

Für die Fluoreszenzmessung kann somit nur Licht der Wellenlängen  $\geq 390$  nm verwendet werden. Dies führt zu einer Neuberechnung der Wellenlängenkombinationen, um die optimalen Wellenlängenkombinationen zu erhalten. Es wurde zum einen eine Reduktion der Wellenlängen nach dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Programm durchgeführt. Zum anderen wurden mit Hilfe eines „Ameisenalgorithmus“ optimale Wellenlängenkombinationen berechnet. Dabei führten letztere zu besseren Ergebnissen. Die resultierenden Wellenlängenkombinationen sind in Tabelle 35 angegeben.

**Tabelle 35: Ausgewählte Wellenlängenkombinationen für den Flurimat II, berechnet mit dem Ameisenalgorithmus**

$\lambda_{\text{Exzitation}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]
390	530
490	570
530	590

Daraus ergeben sich insgesamt acht mögliche Kombinationen, die in Tabelle 36 aufgeführt sind.

**Tabelle 36: Mögliche Wellenlängenkombinationen des Flurimat II**

Bezeichnung	$\lambda_{\text{Exzitation}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]
WK1	390	530
WK2	390	570
WK3	390	590
WK4	490	530
WK5	490	570
WK6	490	590
WK8	530	570
WK9	530	590

Aus den Datensätzen der Detmolder Führungen aus Tabelle 5 wurden die möglichen Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 36 ausgewählt. Entsprechend den vorhergehenden Modellberechnungen wurden die Daten jeweils einer Fermentation entfernt und aus den übrigen Da-

ten (Spektren und Offlinemessungen) Modelle für die Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad berechnet. Mit den Daten der vorher entfernten Fermentation wurden anschließend Vorhersagen berechnet. Die Fehler der Vorhersagen mit allen Detmolder Führungen aus Tabelle 5 sind in Tabelle 37 aufgelistet.

**Tabelle 37: Prozentuale Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Detmolder Führungen mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 36**

Fermentation	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Det19	3,9	8,8
Det21	5,3	12,4
Det22	4,8	7,5
Det23	4,9	6,1
Det25	4,1	8,3
Det26	3,0	10,7
Det28	6,1	9,3
Det29	6,8	7,2
Det30	6,2	11,6
Det31	5,2	8,6
Det32	4,7	11,6
Det34	7,5	13,8
Mittelwert	5,2	9,7

Analog zu den Detmolder Führungen wurden prozentuale Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) für die dreistufigen Fermentationen berechnet. Dabei wurde jeweils ein Modell für alle drei Stufen gemeinsam berechnet. Die Fehler sind in Tabelle 38 aufgeführt.

**Tabelle 38: Prozentuale Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der dreistufigen Führungen mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 36**

Fermentation	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
ST45	4,37	10,2
ST46	3,94	9,8
ST47	4,75	12,4
ST51	4,60	12,8
ST53	4,06	10,3
ST54	3,95	11,3
ST56	3,67	10,5
Mittelwert	4,19	11,0

Die prozentualen Fehler der Vorhersage des pH-Werts entsprechen mit 4,2 % denen, die mit allen Wellenlängenkombinationen für diese Sauerteigführungen berechnet wurden (Tabelle 8 und Tabelle 11). Die Fehler der Vorhersagen des Säuregrads liegen nur geringfügig höher als bei der Berechnung mit allen Wellenlängenkombinationen. Es zeigt sich, dass die für die Roggensauerteige berechneten Fehler der Vorhersagen im Bereich der mit allen Wellenlängenkombinationen berechneten Fehler liegen. Somit ermöglichen die ausgewählten Wellenlängen für diese Sauerteigführungen eine zufriedenstellende Vorhersage der Prozessgrößen.

## 12.2 Aufbau des Flurimat II

Die Bauteile des Flurimat II wurden in einem dem Flurimat I/la baugleichen Gehäuse angeordnet und verfügen über eine vergleichbare Elektronik. Diese ist jedoch im Gegensatz zum vorhergehenden Typ in einem spritzwassergeschützten Gehäuse untergebracht, wie Abbildung 89 zeigt.



Abbildung 89: Elektronik-Gehäuse des Flurimat II

Die Software wurde um einige Funktionen erweitert. Die FluriSoft 2.0 ermöglicht neben der Messung aller neun möglichen Messwerte und deren Darstellung auch die Berechnung und Darstellung wichtiger Prozessgrößen mit Hilfe geeigneter Modelle. Über das Menü können Einstellungen für die Messung, die Speicherung und die Verwendung der Modelle vorgenommen werden. Screenshots der einzelnen Registerkarten der FluriSoft 2.0 sind in Abbildung 90 sowie im Anhang dargestellt.

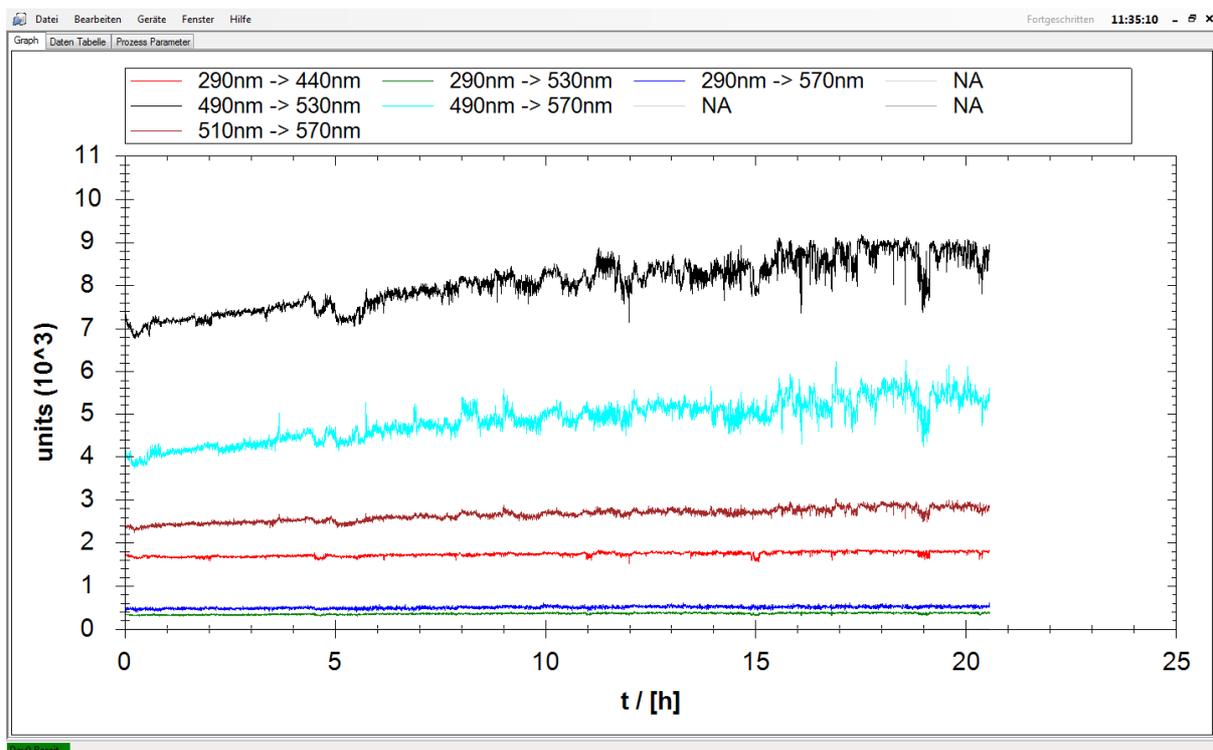


Abbildung 90: Screenshot der FluriSoft 2.0, Registerkarte "Graph"

Mit Hilfe der Registerkarte „Graph“ in Abbildung 90 werden die Messwerte graphisch dargestellt. Die Registerkarte „Daten Tabelle“ im Anhang zeigt die zugehörigen Messwerte als Tabelle. Sofern geeignete Kalibrationsmodelle vorliegen, können aus den Messwerten direkt Vorhersagen für den pH-Wert, den Säuregrad, die Lactat- und die Acetatkonzentration berechnet werden. Diese Vorhersagen werden in der Registerkarte „Prozess Parameter“ dargestellt, welche ebenfalls im Anhang zu finden ist.

### 12.3 Charakterisierung des Flurimat II mit Fluorophorlösungen

Zur Charakterisierung des Sensors wurden Lösungen von Fluorescein-Isothiocyanat verwendet. Abhängig von der Fluoreszenzintensität der jeweiligen Wellenlängenkombinationen sind dazu unterschiedliche Konzentrationen notwendig. Die Wellenlängenkombinationen mit den höchsten Fluoreszenzintensitäten sind WK4, WK5 und WK6<sup>7</sup>, da diese dem Fluoreszenzmaximum von Fluorescein (Tabelle 1) am nächsten liegen. Ein Vergleich der gemessenen Fluoreszenzintensitäten von Flurimat II und *BioView* ist in Abbildung 91 gezeigt.

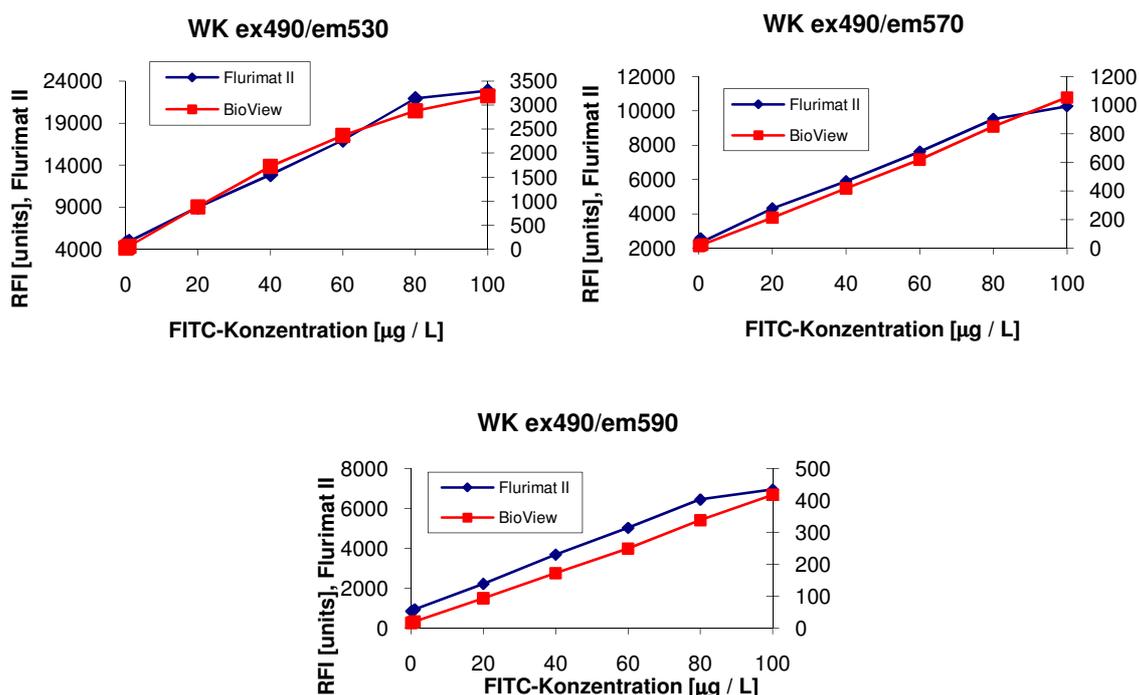
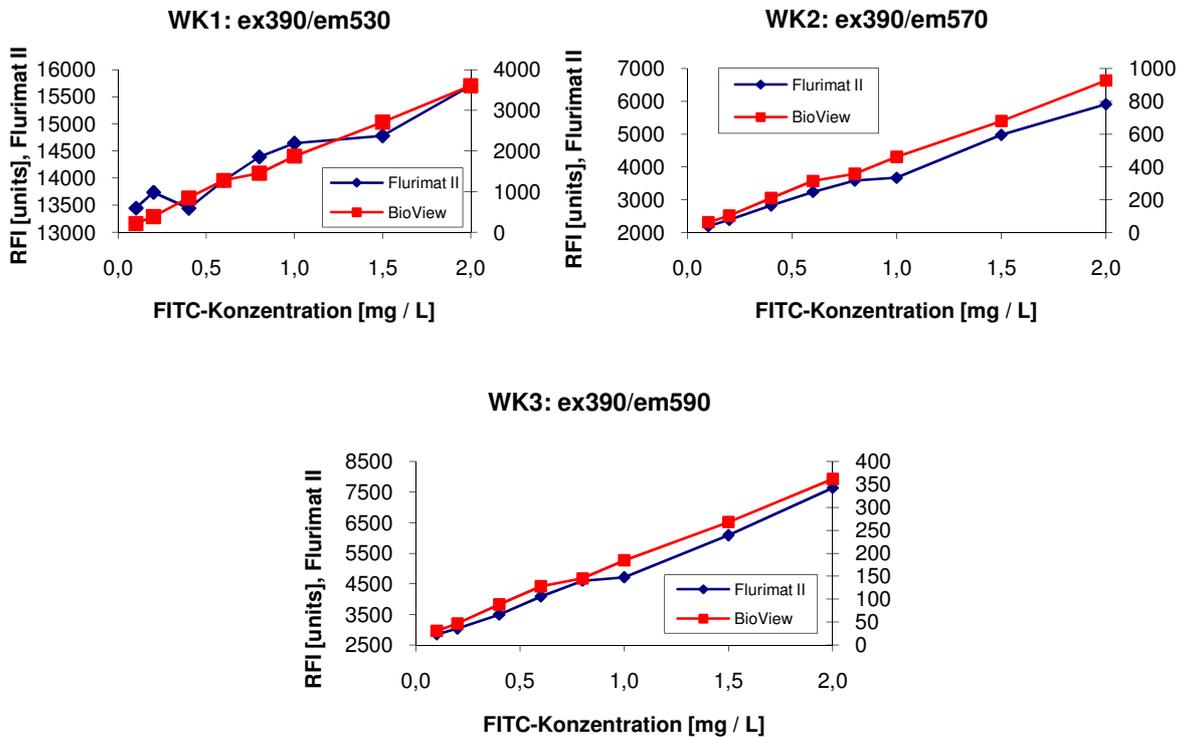


Abbildung 91: Vergleich zwischen Flurimat II und *BioView* für die Wellenlängenkombinationen WK4, WK5 und WK6<sup>8</sup>

<sup>7</sup> WK4 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK5 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ , WK6 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 590 \text{ nm}$

<sup>8</sup> WK4 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK5 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ , WK6 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 590 \text{ nm}$

Die nahezu linear verlaufenden Graphen der Fluoreszenzmessung mit dem *BioView* werden vom Flurimat II sehr gut wiedergegeben. Dies trifft auch auf die Wellenlängenkombinationen WK1, WK2 und WK3<sup>9</sup> zu, die in Abbildung 92 dargestellt sind. Da die Fluoreszenzintensität wesentlich geringer als bei den Wellenlängenkombinationen aus Abbildung 91 ist, wurde hier die Verstärkung des *BioView* entsprechend angepasst. Außerdem wurde die Fluorophorkonzentration erhöht.

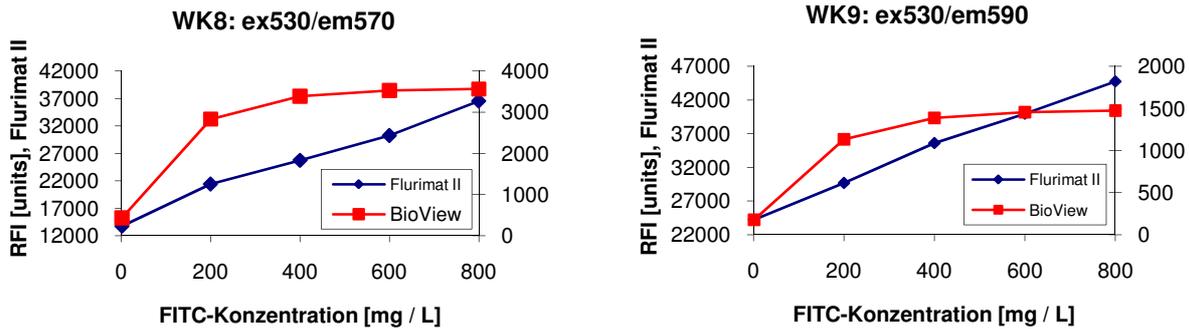


**Abbildung 92: Vergleich zwischen Flurimat II und *BioView* für die Wellenlängenkombinationen WK1, WK2 und WK3<sup>10</sup>**

Die Wellenlängenkombinationen WK8 ( $\lambda_{\text{Exzitation}} = 530 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ ) und WK9 ( $\lambda_{\text{Exzitation}} = 530 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 590 \text{ nm}$ ) befinden sich in einem Bereich, in dem die bisher verwendeten FITC-Lösungen nur noch schwach fluoresziert. Daher wurden hier deutlich höhere Konzentrationen gewählt. Die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen sind in Abbildung 93 dargestellt. Bei der Messung mit dem *BioView* ist ein deutlicher Anstieg zu erkennen, jedoch nähert sich die Fluoreszenzintensität einem Sättigungsbereich. Der Anstieg der Fluoreszenzintensität mit steigender Fluorophorkonzentration ist jedoch auch hier deutlich erkennbar.

<sup>9</sup> WK1 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 390 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK2 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 390 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ , WK3 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 390 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 590 \text{ nm}$

<sup>10</sup> WK1 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 390 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ , WK2 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 390 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ , WK3 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 390 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 590 \text{ nm}$



**Abbildung 93: Vergleich zwischen Flurimat II und *BioView* für die Wellenlängenkombinationen WK8 und WK9<sup>11</sup>**

Ein Vergleich der mittleren Standardabweichungen und der mittleren Variationskoeffizienten in Tabelle 39 zeigt, dass die Empfindlichkeit beider Geräte ähnlich hoch ist. Bei WK5 ist die Empfindlichkeit des Flurimats sogar deutlich höher als die des *BioViews*.

**Tabelle 39: Vergleich der mittleren Standardabweichungen und der mittleren Variationskoeffizienten der Messungen an Fluorophorlösungen mit *BioView* und Flurimat II**

Wellenlängenkombination		WK 1	WK 2	WK 3	WK 4	WK 5	WK 6	WK 8	WK 9
BioView	Standardabweichung	5	1	1	4	1	1	8	5
	Variationskoeffizient	0,0030	0,0044	0,0039	0,0077	0,0124	0,0127	0,0037	0,0050
Flurimat II	Standardabweichung	18	73	58	119	36	28	54	119
	Variationskoeffizient	0,0009	0,0058	0,0060	0,0091	0,0008	0,0353	0,0025	0,0041

## 12.4 Fermentationen mit dem Flurimat II

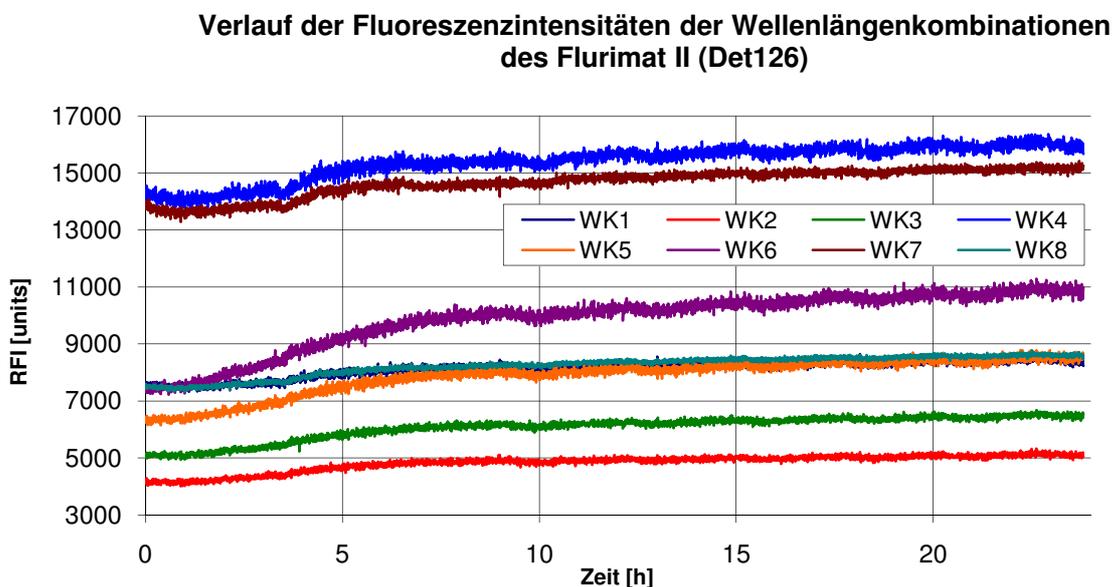
Die in Tabelle 40 aufgeführten Fermentationen wurden sowohl mit dem Flurimat Ia als auch mit dem Flurimat II beobachtet. Sie wurden daher bereits in Kapitel 10.5 (Tabelle 31) erwähnt und diskutiert. Der Übersicht halber wird hier die Tabelle nochmals gezeigt.

**Tabelle 40: Fermentationsparameter der Detmolder Führungen mit dem Flurimat II**

Fermentation	Temperatur [°C]	Menge AG [kg]
Det124	32	7,1
Det125	32	2,1
Det126	32	7,1
Det127	28	2,5
Det128	30	2,5
Det129	32	2,5
Det130	26	2,5

<sup>11</sup> WK8 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 530 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ , WK9 =  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 530 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 590 \text{ nm}$

Nach der jeweils 30 Minuten dauernden Mischphase wurden die Fluoreszenzdaten mit dem Flurimat II aufgenommen. Sie sind anhand von Det126 in Abbildung 94 beispielhaft dargestellt.



**Abbildung 94: Verlauf der Fluoreszenzintensitäten der Wellenlängenkombinationen des Flurimat II (Det126)<sup>12</sup>**

Aus den Fluoreszenzdaten des Flurimat II und den interpolierten Offlinedaten für den pH-Wert und den Säuregrad wurden mittels einer Kreuzvalidierung (bezogen auf Fermentationen) Modelle und Vorhersagen berechnet. Die dabei erhaltenen Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) sind in Tabelle 41 gezeigt.

**Tabelle 41: Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Detmolder Führungen mit dem Flurimat II**

Datensatz	$RMSEP_{max}$ [%]	
	pH-Wert	Säuregrad
Alle (Det124, Det125, Det126, Det127, Det128, Det129, Det130)	5,21	11,98
Temperatur-Variation (Det127, Det128, Det129, Det130)	6,28	8,69
Alle bei 32 °C (Det124, Det125, Det126, Det129)	5,11	10,23

Sie liegen im Bereich der Fehler der Vorhersagen, die mit 120, 3 und 9 anderen (Flurimat Ia) Wellenlängenkombinationen berechnet wurden. Es zeigt sich, dass der Flurimat II dem Flurimat Ia qualitativ entspricht.

<sup>12</sup> WK1:  $\lambda_{Exzitation} = 390 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 530 \text{ nm}$ , WK2:  $\lambda_{Exzitation} = 390 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 570 \text{ nm}$ , WK3:  $\lambda_{Exzitation} = 390 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 590 \text{ nm}$ , WK4:  $\lambda_{Exzitation} = 490 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 530 \text{ nm}$ , WK5:  $\lambda_{Exzitation} = 490 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 570 \text{ nm}$ , WK6:  $\lambda_{Exzitation} = 490 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 590 \text{ nm}$ , WK7:  $\lambda_{Exzitation} = 530 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 570 \text{ nm}$ , WK8:  $\lambda_{Exzitation} = 530 \text{ nm} / \lambda_{Emission} = 590 \text{ nm}$

Jeweils eine Vorhersage des pH-Werts und des Säuregrads ist in Abbildung 95 und Abbildung 96 dargestellt. Während es beim pH-Wert zu Beginn eine recht große Abweichung gibt, wird der weitere Verlauf des pH-Werts sowie der Verlauf des Säuregrads gut vorhergesagt.

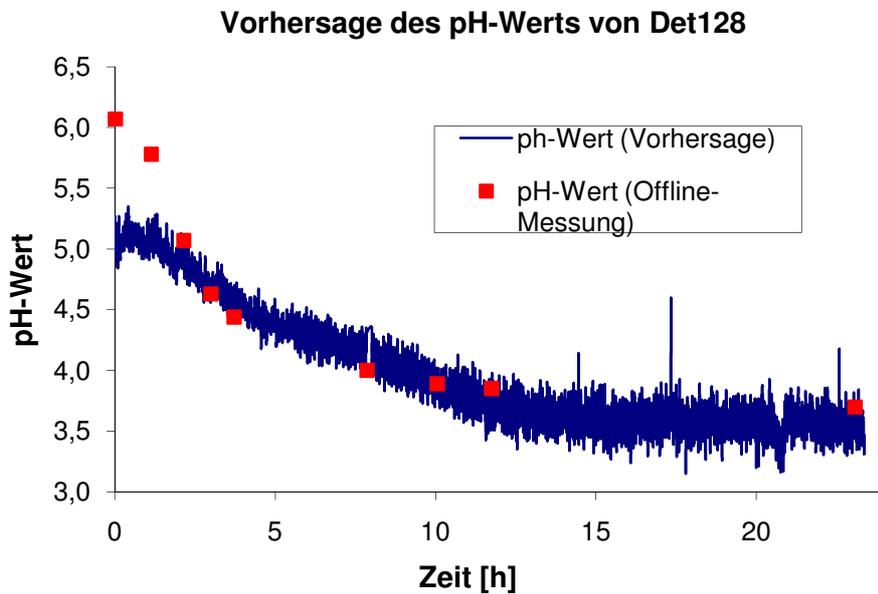


Abbildung 95: Vorhersage des pH-Werts von Det128 aus den Spektren von Flurimat II, RMSEP = 0,24 units, ( $RMSEP_{max} = 4,0 \%$ ), Datensatz der Temp-Variation

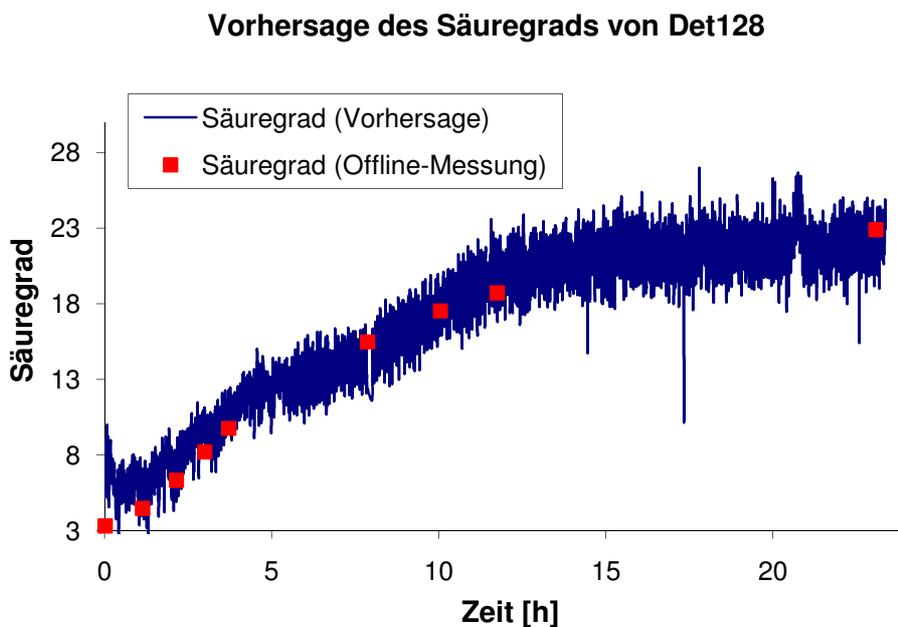
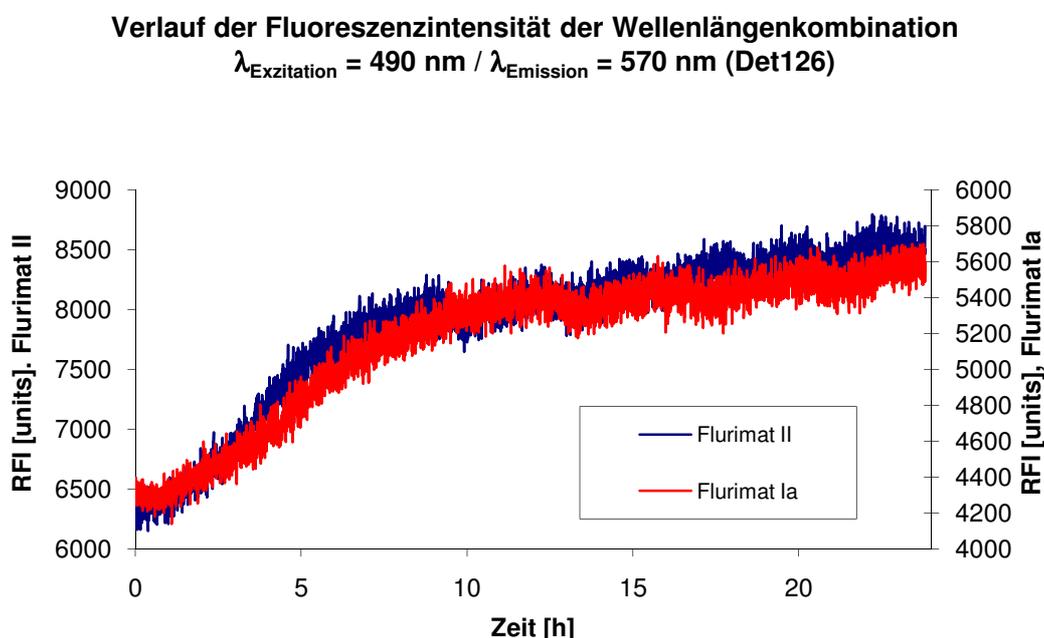


Abbildung 96: Vorhersage des Säuregrads von Det128 aus den Spektren von Flurimat II, RMSEP = 1,52 units, ( $RMSEP_{max} = 6,7 \%$ ), Datensatz der Temp-Variation

## 12.5 Vergleich zwischen Flurimat Ia und Flurimat II

Die Fermentationen aus Tabelle 31 bzw. Tabelle 40 wurden gleichzeitig mit Flurimat Ia und Flurimat II beobachtet. Diese unterschieden sich in den verwendeten Wellenlängenkombinationen. Die Wellenlängenkombinationen  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$  (ex490/em530) und  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$  (ex490/em570) werden jedoch von beiden Geräten gemessen. Da beide Geräte eine andere Einstellung der Verstärkung besitzen, weichen die Messwerte beider Messungen von einander ab. Die über die gesamte Fermentationszeit gemessenen Verläufe der Fluoreszenzintensitäten dieser beiden Wellenlängenkombinationen werden mit beiden Flurimaten ähnlich wieder gegeben, wie Abbildung 97 zeigt. Die entsprechende Graphik der Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$  findet sich im Anhang.



**Abbildung 97: Verlauf der mit beiden Flurimaten gemessenen Fluoreszenzintensität der Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$  (Det126)**

Ein Vergleich der mittleren Variationskoeffizienten beider Fluoreszenzspektrometer ist in Tabelle 42 aufgeführt. Es zeigt sich, dass beide Geräte eine vergleichbare Empfindlichkeit bezüglich der beiden betrachteten Wellenlängen besitzen.

**Tabelle 42: Vergleich der mittleren Variationskoeffizienten von Flurimat Ia und Flurimat II**

	ex490/em530	ex490/em570
Detmolder Führungen Flurimat II	0,064	0,130
Detmolder Führungen Flurimat Ia	0,047	0,127

## 13. Zusammenfassung und Ausblick

Industrielle Prozesse im Lebensmittelbereich unterliegen einem ständig steigenden Wettbewerb und strengen Auflagen bezüglich der Hygiene. Um die Anforderungen sowohl an eine gleichbleibende Qualität als auch an eine lückenlose Dokumentation zu erfüllen, sind automatisierte Systeme zum Prozessmonitoring erforderlich. Für die Sauerteigfermentation ist dies bisher nicht etabliert. Wichtige Größen zur Beurteilung des Zustandes einer Roggensauerteigfermentation sind der pH-Wert und der Säuregrad, welche bis dato offline überwacht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob diese Größen unter Verwendung geeigneter chemometrischer Modelle aus 2D-Fluoreszenzspektren mit wenigen Wellenlängenkombinationen aus Exzitation und Emission vorhergesagt und zur Onlineprozessbeobachtung verwendet werden können. Auf dieser Basis sollte ein Fluoreszenzsensor entwickelt, für den industriellen Einsatz optimiert und seine Funktionstüchtigkeit in der Anwendung beurteilt werden.

Mit einem breitbandigen Fluoreszenzspektrometer wurden Detmolder Einstufenführungen, dreistufige Roggensauerteigführungen und Weizensauerteigfermentationen beobachtet und simultan Teigproben zur Offlinemessung von pH-Wert und Säuregrad entnommen. Unter Verwendung dieser Offlinedaten und der aufgenommenen Fluoreszenzspektren, die jeweils aus den Intensitäten von 120 Wellenlängenkombinationen bestehen, wurden chemometrische Modelle für die Prozessgrößen berechnet. Diese wurden dazu verwendet, aus anderen, nicht in die Modellberechnung eingegangenen 2D-Fluoreszenzspektren die jeweiligen Prozessgrößen zu berechnen. Da sich zeigte, dass die Modelle nur schwer zu übertragen sind, wurden Roggen- und Weizensauerteige getrennt voneinander betrachtet und stets Modelle und Vorhersagen für jeweils eine Art der Teigführung berechnet. Der mittlere prozentuale Fehler der Vorhersagen beträgt bei allen Roggensauerteigen 4,3 % für den pH-Wert und 7,7 % für den Säuregrad. Bei den Weizensauerteigen wird für den pH-Wert ein mittlerer Fehler der Vorhersage von 11,4 %, für den Säuregrad von 14,2 % berechnet. Mit dem Ziel, die Wellenlängenkombinationen mit der für die Vorhersage der Prozessgrößen höchsten Signifikanz zu finden, wurden die im Modell verwendeten Wellenlängenkombinationen sukzessive reduziert. Als Kriterium für die Güte der Wellenlängenkombinationen wurde der Fehler der Vorhersage (RMSEP,  $RMSEP_{max}$ ) herangezogen. Dabei zeigte sich, dass der Fehler der Vorhersage bei einer Anzahl verwendeter Wellenlängenkombination zwischen 20 und 100 ein plateauförmiges Minimum erreichte. Bei weniger als 20 bis mindestens 3 im Modell verwendeten Wellenlängenkombinationen stieg der Fehler um ca. 40 % an. Für Roggen- und Weizensauerteige wurden jeweils drei optimale Wellenlängenkombinationen ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass diese zur Berechnung von Vorhersagen mit kleinen Fehlern genügen. Mit den für die Roggensauerteige berechneten optimalen Wellenlängenkombinationen wurde ein Fluoreszenzsensor (Flurimat I) entwickelt, der in der Lage ist, aufgrund weniger Wellenlängenkombinationen die wichtigen Prozessgrößen einer Sauerteigfermentation (pH-Wert und Säuregrad) online aus Fluoreszenzspektren zu berechnen. Dazu wurden mittels multilinearer Regression Kalibrationsmodelle für Detmolder Führungen und dreistufige Sauerteigführungen berechnet. Anhand von Fluoreszenzmessungen an unterschiedlichen Sauerteigen wurde die Güte des Flurimat I untersucht. Dabei handelte es sich um Detmolder Führungen, Teigführungen mit einer Teigausbeute > 300 und

offline vermessene Fermentationen in einem industriellen Fermentationsprozess. Der für diese Fermentationen berechnete mittlere Fehler der Vorhersagen des pH-Werts liegt bei 6,3 %, der des Säuregrads bei 13,6 %. Damit liegen die Fehler im Bereich der Fehler, die unter Verwendung von 120 Wellenlängenkombinationen berechnet wurden. Somit ist es mit geeigneten Kalibrationsmodellen möglich, aus den an Roggensauerteigen gemessenen Fluoreszenzintensitäten von nur drei Wellenlängenkombinationen zufriedenstellende Vorhersagen des pH-Werts und des Säuregrads zu berechnen.

Weiterhin wurde untersucht, inwieweit die Verwendung aller neun, sich aus den drei optimalen ergebenden theoretisch möglichen Wellenlängenkombinationen zu einer Verbesserung der Vorhersagegüte führt. Dazu wurde die Messtechnik entsprechend verändert (Flurimat Ia) und weitere Sauerteigfermentationen durchgeführt. Physikalisch sinnvoll sind im Fall der für die Detmolder Führungen berechneten optimalen Wellenlängenkombinationen nur sechs der neun möglichen Wellenlängenkombinationen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Verwendung einer größeren Anzahl an gemessenen Fluoreszenzintensitäten eine Erniedrigung der Fehler der Vorhersage zur Folge hat. Für die Vorhersage des pH-Werts wurde ein mittlerer Fehler von 4,3 % und für die Vorhersage des Säuregrads ein mittlerer Fehler von 9,4 % berechnet. Damit entsprechen die Fehler denen, die unter Verwendung von 120 Wellenlängen ermittelt wurden. Darüber hinaus sind sie deutlich geringer als die unter Verwendung von Fluoreszenzspektren mit nur drei Wellenlängenkombinationen berechneten Fehler der Vorhersagen.

In der industriellen Produktion von Lebensmitteln ist der Einsatz von Gläsern jeglicher Art aufgrund der durch mögliche Splitter auftretenden Gefährdung problematisch. Die alternative Verwendung von Kunststoff hat für optische Methoden jedoch den Nachteil, dass kein UV-Licht passieren kann. Für die industrielle Anwendung wurde untersucht, welche Wellenlängenkombinationen für die Verwendung eines Kunststofffensters optimal sind. Die Berechnung erfolgte nach dem Kriterium geringster Vorhersagefehler mit einem Ameisenalgorithmus und führte zu drei optimalen Wellenlängenkombinationen, welche sich von den früher berechneten zum Teil unterschieden. Daraus ergaben sich acht physikalisch sinnvolle Kombinationen, deren Vorhersagegüte durch den Einsatz eines modifizierten Fluoreszenzensors (Flurimat II) an weiteren Detmolder Führungen untersucht wurde. Der mittlere Fehler der Vorhersage beträgt 5,2 % für den pH-Wert und 10,3 % für den Säuregrad. Es konnte gezeigt werden, dass auch unter Verwendung eines Kunststofffensters eine zufriedenstellende Vorhersage des pH-Werts und des Säuregrads aus Fluoreszenzspektren mit wenigen Wellenlängenkombinationen berechnet werden kann, obgleich sie etwas schlechter ist im Vergleich zur Vorhersage unter Verwendung eines Quarzfensters (Flurimat Ia).

Die geringen Fehler der Vorhersage zeigen, dass es möglich ist, die Prozessgrößen pH-Wert und Säuregrad von Sauerteigfermentationen mit Hilfe geeigneter chemometrischer Modelle erfolgreich aus Fluoreszenzspektren mit wenigen Wellenlängenkombinationen zu berechnen. Die schnelle, zerstörungsfreie Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgt mit Hilfe eines vergleichsweise kostengünstigen Fluoreszenzensors, welcher unter Verwendung geeigneter Kalibrationsmodelle zu jedem Zeitpunkt der Fermentation eine Beurteilung ihres aktuellen Zustands zulässt. Somit kann eine Onlineprozesskontrolle etabliert werden, welche gegenüber der bisherigen, mittels regelmäßiger Offlineproben reali-

sierten Fermentationsüberwachung erhebliche Vorteile besitzt. Dies zeigt das große Potential des in dieser Arbeit untersuchten fluoreszenzbasierten Prozessmonitorings.

Die Onlinevorhersage von pH-Wert und Säuregrad ermöglicht eine ereignisorientierte Führung von Sauerteigfermentationen. Eine Implementierung des Verfahrens in die Steuerung bestehender Sauerteiganlagen könnte insgesamt zur Prozessoptimierung beitragen.

Um die Lactatkonzentration und die Acetatkonzentration besser aus den Spektren vorhersagen zu können, sollte das Design des Flurimaten so geändert werden, dass weitere Wellenlängenkombinationen gemessen werden können.

Angesichts der großen Bedeutung von Weizensauerteigen auf dem Weltmarkt sollte die Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens für Weizensauerteige optimiert werden. Dazu sind weitere Fluoreszenzmessungen zur Erlangung einer größeren Datenbasis sowie die Berechnung hierfür optimaler Wellenlängenkombinationen in Kombination mit einem Kunststofffenster notwendig und wünschenswert.

## 14. Literaturverzeichnis

Andersen, C. M., Mortensen, G. 2008. Fluorescence spectroscopy: A rapid tool for analyzing dairy products. *Journal of Agricultural and food chemistry* 56:720-729.

Andersen, C. M., Vishart, M., Holm, V. K. 2005. Application of fluorescence spectroscopy in the evaluation of light-induced oxidation in cheese. *Journal of Agricultural and food chemistry* 53:9985-9992.

Atkins, P. W. 1996. *Physikalische Chemie*: VCH-Verlag Weinheim.

Baltes, W. 2007. *Lebensmittelchemie*. 6. vollständig überarbeitete Auflage ed. Berlin Heidelberg Springer-Verlag

Bergmann, K. 1988. *Elektrische Messtechnik*. 4. neubearbeitete Auflage ed: Vieweg Verlag Braunschweig.

Boehl, D. 2003. Entwicklung einer Online-analytik zur Bioprozessbeobachtung auf Basis der 2D-Fluoreszenzspektroskopie, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, Hannover.

Brandt, M. J. 2007. Sourdough products for convenient use in baking. *Food Microbiology* 24:161 - 164

BMI, 2008. Eine Information für die Ernährungs- und Verbraucherberatung. bmi aktuell Informationszentrale für Backmittel und Backgrundstoffe zur Herstellung von Brot und Feinen Backwaren e.V. 3.

Brandt, M. J., Gänzle, G., Spicher, G. . 2006. *Handbuch Sauerteig*. Hamburg: B. Behr's Verlag

Cerovic, Z. G., N. Moise, G. Agati, G. Latouche, N. Ben Ghazlen, and S. Meyer. 2008. New portable optical sensors for the assessment of winegrape phenolic maturity based on berry fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis* 21 (8):650-654.

Dankowska, A., and M. Malecka. 2009. Application of synchronous fluorescence spectroscopy for determination of extra virgin olive oil adulteration. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (12):1233-1239.

Dorigo, M. 2006. Ant colony optimization. Iridia Technical report service. *Iridia Technical report service* 023.

Fachmann, K. 2009. *Lebensmitteltabelle für die Praxis*. 4. Auflage ed: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.

Fasmann, G. D. 1976. *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*. 3rd edition ed. Vol. 2. Cleveland: CRC Press.

- Fluorophores.org, T. G. Fluorophores.org: Database of fluorescent dyes properties and applications. Graz University of Technology 2010 [cited].
- Freund, W. 1995. *Verfahrenstechnik Brot und Kleingebäck*. Alfeld: Gildebuchverlag.
- Freund, W. 2009. *Technologie der Vorteige*. Hamburg: B. Behr's Verlag.
- Gänzle, M. 2004. Technologisch relevante Stoffwechselleistungen von Milchsäurebakterien: Gesellschaft Deutscher Lebensmitteltechnologien.
- Gänzle, M. G., Ehmann, M., Hammes, W. P. 1998. Modeling of growth of *Lactobacillus sanfranciscensis* and *Candida milleri* in response to process parameters of sourdough fermentation. *Applied Environmental Microbiology* 64 (7):2616 - 2623
- Guibault, G. G. 1973. *Practical Fluorescence: Theory, methods and techniques*. New York: Dekker.
- Hantelmann, K., Kollecker, M., Hüll, D., Hitzmann, B., Scheper, T. 2006. Two-dimensional fluorescence spectroscopy: A novel approach for controlling fed-batch cultivations. *Journal of Biotechnology* 121:410-417.
- Kandler, O. 1983. Carbohydrate metabolism in lactic acid bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek* 49:209-224.
- Karoui, R., B. Kemps, F. Bamelis, B. De Ketelaere, E. Decuyper, and J. De Baerdemaeker. 2006. Methods to evaluate egg freshness in research and industry: A review. *European Food Research and Technology* 222 (5-6):727-732.
- Kollecker, M. 2006. Analyse von 2D-Fluoreszenzspektren durch multivariate Auswerteverfahren zur Regelung von Bioprocessen, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- Krämer, J. *Lebensmittel-Mikrobiologie*. 5. Auflage ed. Stuttgart, UTB Verlag Eugen Ulmer
- Lebensmittelbuch, D. 2003. Deutsches Lebensmittelbuch
- Lefebvre, D. 2002. Simultaneous HPLC determination of sugars, organic acids and ethanol in sourdough process. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* 35:407 - 414
- Lindemann, C. 1998a. Anwendung der 2D-Fluoreszenzspektroskopie zur Bioprocessbeobachtung, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- Lindemann, C., Marose, S., Nielsen, H. O., Scheper, T. 1998b. 2-Dimensional fluorescence spectroscopy for on-line bioprocess monitoring. *Sensors and actuators B* 51:273-277.
- Lindemann, C., Poulsen, E. . 2003. Online-Fluoreszenzmessung während der Antibiotika-Produktion. *GIT Labor-Fachzeitschrift* 09/2003.
- Lindner, P. 2006. Entwicklung von Software-Systemen zur Planung, Datenaufnahme und -auswertung von Bioprocessen, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, Hannover.

- Marose, S. 1999. Bioprozessanalytik mit zweidimensionaler Fluoreszenzspektroskopie, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- Matijevic, B., and M. Blazic. 2008. The use of spectroscopic techniques and chemometric methods in milk technology. *Mljekarstvo* 58 (2):151-169.
- Meschede, G. 2006. *Gerthsen Physik*. 23. überarbeitete Auflage ed: Springer Verlag 2006.
- Neubauer, H. 1994. Mechanism of maltose uptake and glucose excretion in *Lactobacillus sanfranciscensis*. *Journal of Bacteriology* 176 (10):3007 - 3012.
- Otto, M. 1997. Chemometrie. Statistik und Computereinsatz in der Analytik: Weinheim VCH.
- Sadecka, J., and J. Tothova. 2007. Fluorescence spectroscopy and chemometrics in the food classification - a review. *Czech Journal of Food Sciences* 25 (4):159-173.
- Spicher, G., Rabe, E. . 1981. Die Mikroflora des Sauerteigs. *Z Lebensm Unters Forsch* 172:10-25.
- Stärk, E. 2002. Bioprozessanalytik durch Online-Vorhersage von Bioprozessgrößen mittels 2D-Fluoreszenzspektroskopie und multivariater Auswerteverfahren, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, Hannover.
- Stolz, P. 2000. Sauerteig - Das Arbeitsheft.
- Ternes, F. 1988. Einflüsse unterschiedlicher Sauerteigführungen auf den Thiamingehalt des Brotes in. *Getreide, Mehl und Brot*:293 - 297.
- Tipler, P. A. 1994. *Physik*: Spektrum Akademischer Verlag.
- Tothova, J., Sadecka, J., Majek, P. 2009. Total luminescence spectroscopy for differentiating between brandies and wine distillates. *Czech Journal of Food Science* 27 (6):425-432.
- Wedler, G. 1997. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 4. völlig überarbeitete und erweiterte Auflage ed: Wiley-VCH-Verlag Weinheim.
- Wick, M., Stolz, P., Böcker, G., Lebeault, J.-M. . 2003. Influence of several parameters on sourdough fermentation. *23* 1:51 - 61.
- Wolfbeis, O. S. 1985. *Fluorescence of organic natural products*. Vol. 1: John Wiley and Sons, New York.
- Wolfrum, G. 2003. Wachstum und Physiologie der Mikroflora on Getreidefermentationen, Technische Universität München.
- Fachmann, K. 2009. *Lebensmitteltabelle für die Praxis*. 4. Auflage ed: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.

## 15. Abkürzungsverzeichnis

Acetyl-P	Acetyl-Phosphat
ADP	Adenosin-Diphosphat
AG	Anstellgut
ATP	Adenosin-Triphosphat
Fructose-1-6-P	Fructose-1,6-bisphosphat
Glucose-6-P	Glucose-6-phosphat
NAD <sup>+</sup> /NADH	Nicotinamidadenindinukleotid
RMSEP	Root mean square error of prediction
ST	Sauerteige
Triose-3-P	Dihydroxyacetonphosphat $\rightleftharpoons$ D-Glycerinaldehyd-3-phosphat
WK	Wellenlängenkombination
Xylulose-5-P	Xylulose-5-phosphat

## 16. Anhang

### 16.1 Versionsübersicht

Tabelle A1: Übersicht über alle drei Flurimat-Typen

Flurimat-Version	Max. messbare Anzahl WK	Fenstermaterial	Software	Wellenlängenkombinationen	
				$\lambda_{\text{Exzitation}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]
Flurimat I	3	Quarz	FluriSoft	290	440
				490	530
				510	570
Flurimat Ia	9	Quarz	FluriSoft 1.0	290	440
				290	530
				290	570
				490	530
				490	570
				510	570
Flurimat II	9	Kunststoff	FluriSoft 2.0	390	530
				390	570
				390	590
				490	530
				490	570
				490	590
				530	570
				530	590

### 16.2 Übersicht über die Fermentationen

Tabelle A2: Führungsparameter aller mit dem *BioView* beobachteten Detmolder Führungen

Fermentation	Temperatur [°C]	Mehlsorte	TA
Det19	34	1370 Roggenmehl	200
Det21	32	Roggenvollkornmehl	200
Det22	30	1150 Roggenmehl	200
Det23	28	1150 Roggenmehl	200
Det25	26	1150 Roggenmehl	200
Det26	23	1150 Roggenmehl	200
Det27	20	1370 Roggenmehl	200
Det28	28	1150 Roggenmehl	250
Det29	28	1150 Roggenmehl	240
Det30	28	1150 Roggenmehl	230
Det31	28	1151 Roggenmehl	220
Det32	28	1152 Roggenmehl	210
Det33	28	1153 Roggenmehl	190
Det34	28	1154 Roggenmehl	200

Tabelle A3: Variation der Temperatur der mit dem *BioView* beobachteten Führungen

Fermentation	Temperatur [°C]	Mehlsorte	TA
Det19	34	1370 Roggenmehl	200
Det21	32	Roggenvollkornmehl	200
Det22	30	1150 Roggenmehl	200
Det23	28	1150 Roggenmehl	200
Det25	26	1150 Roggenmehl	200
Det26	23	1150 Roggenmehl	200

Tabelle A4: Variation der Teigausbeute der mit dem *BioView* beobachteten Führungen

Fermentation	Temperatur [°C]	Mehlsorte	TA
Det28	28	1150 Roggenmehl	250
Det29	28	1150 Roggenmehl	240
Det30	28	1150 Roggenmehl	230
Det31	28	1151 Roggenmehl	220
Det32	28	1152 Roggenmehl	210
Det33	28	1153 Roggenmehl	190
Det34	28	1154 Roggenmehl	200

Tabelle A5: Führungsparameter der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen

Fermentation	Temperatur [°C]	TA	AG [%] <sup>13</sup>
Det63	32	200	4
Det65	30	200	4
Det66	34	200	4
Det67	28	200	4
Det68	26	200	4
Det69	28	220	4
Det70	28	240	4
Det71	28	200	7
Det72	28	200	0,3

Tabelle A6: Variation der Teigausbeute der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen

Fermentation	Temperatur	TA
Det67	28	200
Det69	28	220
Det70	28	240

<sup>13</sup> bezogen auf die Mehlmenge

**Tabelle A7: Variation der Temperatur der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen**

<b>Fermentation</b>	<b>Temperatur</b>	<b>TA</b>
Det68	26	200
Det67	28	200
Det65	30	200
Det63	32	200
Det66	34	200

**Tabelle A8: Variation der Anstellgutmenge der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen**

<b>Fermentation</b>	<b>Temperatur</b>	<b>AG [%]</b>
Det72	28	0,4
Det67	28	4
Det71	28	8

**Tabelle A9: Führungsparameter der mit dem Flurimat I beobachteten IBA-Teige**

<b>Fermentation</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Mehlsorte</b>	<b>TA</b>	<b>AG [g]</b>	<b>AG</b>
<b>IBA73</b>	RT	1150 Roggenmehl	333	500	Roggenstarter
<b>IBA74</b>	RT	1150 Roggenmehl	333	500	Roggenstarter
<b>IBA75</b>	RT	1150 Roggenmehl	333	500	Roggenstarter
<b>IBA76</b>	RT	1150 Roggenmehl	333	500	Roggenstarter

**Tabelle A10: Führungsparameter der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen**

<b>Fermentation</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Mehlsorte</b>	<b>TA</b>	<b>AG [kg]</b>
<b>Det124</b>	32	1150 Roggenmehl	200	7,1
<b>Det125</b>	32	1150 Roggenmehl	200	2,1
<b>Det126</b>	32	1150 Roggenmehl	200	7,1
<b>Det127</b>	28	1150 Roggenmehl	200	2,5
<b>Det128</b>	30	1150 Roggenmehl	200	2,5
<b>Det129</b>	32	1150 Roggenmehl	200	2,5
<b>Det130</b>	26	1150 Roggenmehl	200	2,5

## 16.3 Abbildungsverzeichnis

### 16.3.1 Abbildungen im Hauptteil

Abbildung 1: 2D-Fluoreszenzspektren eines Sauerteigs .....	11
Abbildung 2: Strukturformeln der Fluorophore FITC (links) und Tryptophan (rechts).....	12
Abbildung 3: 2D-Fluoreszenzspektren einer FITC-Lösung (60 µg/L, links) und einer Tryptophan-Lösung (60 mg/L, rechts).....	13
Abbildung 4: Darstellung der Messwerte sowie der beiden Koordinatensysteme .....	14
Abbildung 5: Embden-Meyerhof-Parnas-Weg und Bifidum-Stoffwechselweg (Kandler 1983; Brandt 2006).....	18
Abbildung 6: Pentosephosphatweg (Brandt 2006; Kandler 1983) .....	18
Abbildung 7: Schematische Darstellung des <i>BioView</i> (Lindemann 1998a) .....	21
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Fluoreszenzmessung an Sauerteigen .....	23
Abbildung 9: Multifermenter 200 von außen (links) und Anschluss zur Fluoreszenzmessung als Innenansicht (rechts) .....	24
Abbildung 10: Übersicht der mit dem <i>BioView</i> beobachteten Sauerteigfermentationen.....	24
Abbildung 11: Anschluss des Flurimat I am Boden des Multifermenters von innen (links) und außen (rechts).....	25
Abbildung 12: Messaufbau der mit dem Flurimat I beobachteten Fermentationen .....	25
Abbildung 13: Aufbau zur Fluoreszenzmessung mit dem Flurimat I.....	26
Abbildung 14: Blick von oben in den Multifermenter aus zwei unterschiedlichen Perspektiven (oben) und von außen (unten). Beide Flurimaten sind am Boden angeschlossen. ....	27
Abbildung 15: Gesamter Aufbau der für die Fluoreszenzmessungen verwendeten Sauerteiganlage .	28
Abbildung 16: Analyse von pH-Wert und Säuregrad mit dem Titrationsautomat.....	29
Abbildung 17: Fluoreszenzmessung mit dem Flurimat I (links) und dem Flurimat Ia (rechts) .....	31
Abbildung 18: Verläufe des pH-Werts bei der Variation der Temperatur.....	33
Abbildung 19: Verläufe des Säuregrads bei der Variation der Temperatur .....	33
Abbildung 20: Verläufe des pH-Werts bei der Variation der Teigausbeute .....	34
Abbildung 21: Verläufe des Säuregrads der Variation der Teigausbeute .....	34
Abbildung 22: Verlauf des pH-Werts der Fermentationen Det23 und Det34 .....	35
Abbildung 23: Verlauf des Säuregrads der Fermentationen Det23 und Det34.....	35
Abbildung 24: Verläufe der Lactatkonzentration der Fermentationen Det23 und Det34 .....	36
Abbildung 25: Verläufe der Acetatkonzentration der Fermentationen Det23 und Det34 .....	36
Abbildung 26: Vorhersage des pH-Werts von Det31 (TA-Variation), RMSEP = 0,3 units (RMSEP <sub>max</sub> = 3,1 %) .....	38
Abbildung 27: Vorhersage des Säuregrads von Det31 (TA-Variation), RMSEP = 0,7 units (RMSEP <sub>max</sub> = 3,2 %) .....	38
Abbildung 28: Führungsparameter der dreistufigen Sauerteigführungen .....	39
Abbildung 29: Vorhersage des pH-Werts von ST46, RMSEP = 0,15 units (RMSEP <sub>max</sub> = 3,0 %) .....	41

Abbildung 30: Vorhersage des Säuregrads von ST46, $RMSEP_{max} = 1,5$ units, (5,5 %) .....	41
Abbildung 31: Verläufe von pH-Wert und Säuregrad der Fermentation WZ58.....	42
Abbildung 32: Vorhersage des pH-Werts von WZ57, $RMSEP = 0,48$ units ( $RMSEP_{max} = 8,3$ %) .....	43
Abbildung 33: Vorhersage des Säuregrads von WZ57, $RMSEP = 1,16$ units ( $RMSEP_{max} = 8,5$ %) ....	44
Abbildung 34: 2D-Fluoreszenzspektren eines Roggensauerteigs (Det19, links) und eines Weizensauerteigs (WZ52, rechts) jeweils zu Beginn der Fermentation .....	44
Abbildung 35: Differenzspektren eines Roggenteigs (Det19, links) und eines Weizensauerteigs (WZ52, rechts).....	45
Abbildung 36: Programmablauf der Reduktion der Wellenlängenkombinationen.....	48
Abbildung 37: Lage der optimalen Wellenlängenkombinationen (schwarze Ringe) am Beispiel eines Differenzspektrums einer Detmolder Führung (Det19) .....	49
Abbildung 38: Verläufe der berechneten drei Wellenlängenkombinationen einer Detmolder Führung (Det19).....	50
Abbildung 39: Abhängigkeit der Fehler der Vorhersage von der Anzahl verwendeter Wellenlängenkombinationen (Detmolder Führungen).....	51
Abbildung 40: Lage der optimalen Wellenlängenkombinationen (schwarze Ringe) am Beispiel eines Differenzspektrums eines Weizensauerteigs (WZ52) .....	52
Abbildung 41: Verläufe der berechneten drei Wellenlängenkombinationen eines Weizensauerteigs..	52
Abbildung 42: Vorhersage des pH-Werts von WZ50 unter Verwendung der drei gewählten Wellenlängenkombinationen (Tabelle 14), $RMSEP = 0,48$ units ( $RMSEP_{max} = 8,1$ %) .....	55
Abbildung 43: Vorhersage des Säuregrads von WZ50 unter Verwendung der drei gewählten Wellenlängenkombinationen (Tabelle 14), $RMSEP = 1,65$ units ( $RMSEP_{max} = 11,9$ %) .....	55
Abbildung 44: Schematische Darstellung des Flurimatens von der Seite (links) und von oben (rechts)	56
Abbildung 45: Prototyp des Flurimatens .....	56
Abbildung 46: Querschnitt des Flurimat I .....	57
Abbildung 47: Messung der Lichtintensität einer LED ( $\lambda = 505$ nm) mit und ohne Filter ( $\lambda = 510$ nm)	57
Abbildung 48: Messkopf des Flurimatens mit Kabelverbindungen (links) und gesamter Messaufbau (rechts).....	58
Abbildung 49: Aufbau der Messtechnik des ersten Prototyp des Flurimatens .....	58
Abbildung 50: Screenshot der FluriSoft, Registerkarte „Messdaten“ .....	60
Abbildung 51: Vergleich zwischen <i>BioView</i> und Flurimat für die Wellenlängenkombination $\lambda_{Exzitation} = 490$ nm / $\lambda_{Emission} = 530$ nm .....	61
Abbildung 52: Vergleich zwischen <i>BioView</i> und Flurimat für die Wellenlängenkombination $\lambda_{Exzitation} = 510$ nm / $\lambda_{Emission} = 570$ nm .....	61
Abbildung 53: Vergleich zwischen <i>BioView</i> und Flurimat für die Wellenlängenkombination $\lambda_{Exzitation} = 290$ nm / $\lambda_{Emission} = 440$ nm .....	61
Abbildung 54: Verlauf der mit dem Flurimat I gemessenen Fluoreszenzintensitäten von Det66 .....	64
Abbildung 55: Verlauf der mit dem <i>BioView</i> gemessenen Fluoreszenzintensitäten <sup>5</sup> von Det19 .....	64
Abbildung 56: Vorhersage des pH-Werts von Det71, $RMSEP = 0,47$ units ( $RMSEP_{max} = 8,2$ %) .....	66
Abbildung 57: Vorhersage des Säuregrads von Det71, $RMSEP = 2,68$ units ( $RMSEP_{max} = 13,2$ %) ..	66

Abbildung 58: Vorhersage der Lactatkonzentration von Det71, RMSEP = 119 mg / 100 g (RMSEP <sub>max</sub> = 11,1 %) .....	67
Abbildung 59: Vorhersage der Acetatkonzentration von Det71, RMSEP = 20 mg / 100 g .....	67
Abbildung 60: Verläufe des pH-Werts der Datensätze der AG-Variation .....	68
Abbildung 61: Verläufe des pH-Werts der Fermentationen Det69, Det70 und Det71 .....	68
Abbildung 62: Verläufe des pH-Werts der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 .....	70
Abbildung 63: Verläufe des Säuregrads der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 .....	70
Abbildung 64: Verläufe der Lactatkonzentrationen der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 .....	70
Abbildung 65: Verläufe der Acetatkonzentrationen der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 .....	71
Abbildung 66: Vergleich der Verläufe des pH-Werts ST91 (Rezept 1) und ST97 (Rezept 2) .....	74
Abbildung 67: Vergleich der Verläufe des Säuregrads von ST91 (Rezept 1) und ST97 (Rezept 2) ....	74
Abbildung 68: Verläufe der Temperatur von ST91 und ST98 .....	75
Abbildung 69: Vorhersage des pH-Werts (RMSEP = 0,19 units, RMSEP <sub>max</sub> = 3,8 %) und des Säuregrads (RMSEP = 1,38 units, RMSEP <sub>max</sub> = 8,2 %) von ST85 .....	76
Abbildung 70: Alle möglichen 9 WKs, EX1, EX2, EX3 = Exzitationswellenlängen, .....	77
Abbildung 71: Elektronik des Flurimat la .....	78
Abbildung 72: Screenshot der Registerkarte "Measurement table" der FluriSoft 1.1 .....	79
Abbildung 73: Vergleich der Messungen von Flurimat la und <i>BioView</i> an Fluorescein-Lösungen bei $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ .....	80
Abbildung 74: Vergleich der Messungen von Flurimat la und <i>BioView</i> an Fluorescein-Lösungen bei $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ .....	80
Abbildung 75: Vergleich der Messungen von Flurimat la und <i>BioView</i> an Fluorescein-Lösungen bei $\lambda_{\text{Exzitation}} = 510 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ .....	80
Abbildung 76: Vergleich der Messungen von Flurimat la und <i>BioView</i> an Tryptophan-Lösungen bei $\lambda_{\text{Exzitation}} = 290 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 440 \text{ nm}$ .....	81
Abbildung 77: Verlauf der Fluoreszenzintensitäten der Wellenlängenkombinationen des Flurimat la (Det126) .....	83
Abbildung 78: Verläufe des pH-Werts der Detmolder Führungen Det124 bis Det131 .....	84
Abbildung 79: Verläufe des Säuregrads der Detmolder Führungen Det124 bis Det131 .....	84
Abbildung 80: Vergleich der Verläufe von pH-Wert, Säuregrad und Temperatur .....	86
Abbildung 81: Vergleich der Verläufe von pH-Wert, Säuregrad und Temperatur der Fermentationen ST100, ST101, ST102 und ST106 .....	87
Abbildung 82: Verläufe der Wellenlängenkombination $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ der Fermentationen mit unterschiedlichem Brotmix-Anteil .....	88
Abbildung 83: 2D-Fluoreszenzspektren einer wäßrigen Suspension aus der Krume (links oben) und der Kruste (rechts oben) .....	88
Abbildung 84: Summenspektrum aus den beiden Spektren in Abbildung 83 (links), zum Vergleich das letzte Spektrum (rechts) einer dreistufigen Sauerteigfermentation (ST45) .....	89
Abbildung 85: Vorhersage des pH-Werts von ST107, RMSEP = 0,14 units (RMSEP <sub>max</sub> = 3,0 %) .....	90

Abbildung 86: Vorhersage des Säuregrads von ST107, RMSEP = 1,3 units (RMSEP <sub>max</sub> = 7,9 %) .....	90
Abbildung 87: 2D-Fluoreszenzspektren eines Sauerteigs, aufgenommen durch ein Quarzfenster (links) und durch ein Polycarbonatfenster (rechts) .....	91
Abbildung 88: Absorption des Lichts durch das Kunststofffenster .....	92
Abbildung 89: Elektronik-Gehäuse des Flurimat II .....	94
Abbildung 90: Screenshot der FluriSoft 2.0, Registerkarte "Graph" .....	94
Abbildung 91: Vergleich zwischen Flurimat II und <i>BioView</i> für die Wellenlängenkombinationen WK4, WK5 und WK6 .....	95
Abbildung 92: Vergleich zwischen Flurimat II und <i>BioView</i> für die Wellenlängenkombinationen WK1, WK2 und WK3 .....	96
Abbildung 93: Vergleich zwischen Flurimat II und <i>BioView</i> für die Wellenlängenkombinationen WK8 und WK9 .....	97
Abbildung 94: Verlauf der Fluoreszenzintensitäten der Wellenlängenkombinationen des Flurimat II (Det126) .....	98
Abbildung 95: Vorhersage des pH-Werts von Det128 aus den Spektren von Flurimat II, RMSEP = 0,24 units, (RMSEP <sub>max</sub> = 4,0 %), Datensatz der Temp-Variation .....	99
Abbildung 96: Vorhersage des Säuregrads von Det128 aus den Spektren von Flurimat II, RMSEP = 1,52 units, (RMSEP <sub>max</sub> = 6,7 %), Datensatz der Temp-Variation .....	99
Abbildung 97: Verlauf der mit beiden Flurimaten gemessenen Fluoreszenzintensität der Wellenlängenkombination $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 570 \text{ nm}$ (Det126) .....	100

### 16.3.2 Abbildungen im Anhang

Abbildung A1: Verläufe der Lactatkonzentration bei der Variation der Temperatur der mit dem..... <i>BioView</i> beobachteten Detmolder Führungen	119
Abbildung A2: Verläufe der Acetatkonzentration bei der Variation der Temperatur der mit dem..... <i>BioView</i> beobachteten Detmolder Führungen	119
Abbildung A3: Abhängigkeit der Fehler von der Anzahl der zur Modellbildung und..... Vorhersage verwendeten Wellenlängenkombinationen (Weizensauerteige)	121
Abbildung A4: Vorhersage des pH-Werts von Det31 (TA-Variation) unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = units (RMSEP <sub>max</sub> = 4,2 %) .....	121
Abbildung A5: Vorhersage des Säuregrads von Det31 (TA-Variation) unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = units (RMSEP <sub>max</sub> = 4,0 %) .....	122
Abbildung A6: Vorhersage des pH-Werts von ST56 unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = 0,21 units (RMSEP <sub>max</sub> = 3,9 %) .....	122
Abbildung A7: Vorhersage des Säuregrads von ST56 unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = 2,20 units (RMSEP <sub>max</sub> = 11,3 %) .....	123
Abbildung A8: Screenshot der Registerkarte „Geräteeinstellungen“ der Software FluriSoft 1.0 .....	123
Abbildung A9: Vorhersage des pH-Werts (RMSEP <sub>max</sub> = 0,09 units, 2,1 %) von IBA76 .....	125
Abbildung A10: Vorhersage des Säuregrads (RMSEP <sub>max</sub> = 1,5 units, 7,3 %) von IBA76 .....	126

Abbildung A11: Vorhersage der Lactatkonzentration (RMSEP <sub>max</sub> = 61,6 mg / 100 g, 9,1 %) von IBA76.....	126
Abbildung A12: Vorhersage der Acetatkonzentration (RMSEP <sub>max</sub> = 2,8 mg / 100 g, 4,9 %) von IBA76.....	127
Abbildung A13: Verläufe des pH-Werts der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen.....	127
Abbildung A14: Verläufe des Säuregrads der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen.....	128
Abbildung A15: Vorhersage des pH-Werts (RMSEP = 0,27 units, RMSEP <sub>max</sub> = 4,5 %) von Det128, (Flurimat Ia, Temperatur-Variation).....	128
Abbildung A16: Vorhersage des Säuregrads (RMSEP = 2,17 units, RMSEP <sub>max</sub> = 9,5 %) von Det128, (Flurimat Ia, Temperatur-Variation).....	129
Abbildung A17: Screenshot der FluriSoft 2.0, Registerkarte "Daten Tabelle".....	129
Abbildung A18: Screenshot der FluriSoft 2.0, Registerkarte "Process Parameter".....	130
Abbildung A19: Verlauf der mit beiden Flurimaten gemessenen Fluoreszenzintensität der Wellenlängenkombination $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm}$ (Det126).....	130

## 16.4 Tabellenverzeichnis

### 16.4.1 Tabellen im Hauptteil

Tabelle 1: Fluoreszenzmaxima eines Fluoreszenz-Farbstoffs und einiger biogener Fluorophore (Fluorophores.org 2010; Guibault 1973; Fasmann 1976; Wolfbeis 1985) .....	12
Tabelle 2: Technische Daten des Flurimat I / Flurimat Ia.....	22
Tabelle 3: Technische Daten des Flurimat II.....	22
Tabelle 4: Ansatzparameter des Anstellgutes der Roggensauerteige.....	28
Tabelle 5: Führungsparameter der Detmolder Führungen ( <i>BioView</i> ).....	32
Tabelle 6: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ).....	37
Tabelle 7: Fehler der Vorhersage bei der Variation der Teigausbeute ( $RMSEP_{max}$ ).....	37
Tabelle 8: Prozentuale Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) der dreistufigen Sauerteigführungen....	40
Tabelle 9: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) der drei Stufen.....	40
Tabelle 10: Führungsparameter der Weizensauerteige.....	42
Tabelle 11: Prozentuale Fehler ( $RMSEP_{max}$ ) der Vorhersagen [%] für die Weizensauerteige unter Verwendung aller Wellenlängenkombinationen.....	43
Tabelle 12: Inhaltsstoffe von Roggen- und Weizenmehl (Fachmann 2009).....	45
Tabelle 13: Vergleich der mittleren Standardabweichungen und der mittleren Variationskoeffizienten von Roggen- und Weizensauerteigen.....	46
Tabelle 14: Optimale Wellenlängenkombinationen der Detmolder Führungen.....	49
Tabelle 15: Optimale Wellenlängenkombinationen der Weizensauerteige.....	51
Tabelle 16: Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Variation der Teigausbeute mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 14.....	53
Tabelle 17: Prozentuale Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der dreistufigen Sauerteige mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 14.....	54
Tabelle 18: Vergleich der Standardabweichungen der Messungen von <i>BioView</i> und Flurimat I.....	62
Tabelle 19: Führungsparameter der Detmolder Führungen (Flurimat I).....	63
Tabelle 20: Vergleich der Variationskoeffizienten der Messungen von <i>BioView</i> und Flurimat.....	63
Tabelle 21: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze [%].....	65
Tabelle 22: Rezept der Sauerteige im Labormaßstab.....	69

Tabelle 23: Mittlere Variationskoeffizienten der Fermentationen IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76.....	71
Tabelle 24: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze.....	72
Tabelle 25: Fermentationen des industriellen Produktionsprozesses.....	73
Tabelle 26: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) der Fermentationen eines industriellen Produktionsprozesses.....	75
Tabelle 27: Wellenlängenkombinationen des Flurimat Ia.....	78
Tabelle 28: Mittlere Standardabweichungen und mittlere Variationskoeffizienten der Fluoreszenzmessungen von <i>BioView</i> und Flurimat Ia an Fluorophorlösungen.....	81
Tabelle 29: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 27, PCA mit PLS1.....	82
Tabelle 30: Mittlere Fehler der Vorhersagen ( $RMSEP_{max}$ ) unterschiedlicher Datensätze mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 27, multilineare Regression.....	82
Tabelle 31: Fermentationsparameter der Detmolder Führungen mit dem Flurimat Ia und II.....	83
Tabelle 32: Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Detmolder Führungen mit dem Flurimat Ia.....	85
Tabelle 33: Übersicht über die mit dem Flurimat Ia beobachteten Fermentationen in einem industriellen Produktionsprozess.....	86
Tabelle 34: Absolute und prozentuale Fehler der Vorhersage ( $RMSEP$ , $RMSEP_{max}$ ) der Sauerteige ST102, ST103, ST104, ST105 und ST107.....	90
Tabelle 35: Ausgewählte Wellenlängenkombinationen für den Flurimat II, berechnet mit dem Ameisenalgorithmus.....	92
Tabelle 36: Mögliche Wellenlängenkombinationen des Flurimat II.....	92
Tabelle 37: Prozentuale Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Detmolder Führungen mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 36.....	93
Tabelle 38: Prozentuale Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der dreistufigen Führungen mit den Wellenlängenkombinationen aus Tabelle 36.....	93
Tabelle 39: Vergleich der mittleren Standardabweichungen und der mittleren Variationskoeffizienten der Messungen an Fluorophorlösungen mit <i>BioView</i> und Flurimat II.....	97
Tabelle 40: Fermentationsparameter der Detmolder Führungen mit dem Flurimat II.....	97
Tabelle 41: Fehler der Vorhersage ( $RMSEP_{max}$ ) der Detmolder Führungen mit dem Flurimat II.....	98
Tabelle 42: Vergleich der mittleren Variationskoeffizienten von Flurimat Ia und Flurimat II.....	100

### 16.4.2 Tabellen im Anhang

Tabelle A1: Übersicht über alle drei Flurimat-Typen.....	108
Tabelle A2: Führungsparameter aller mit dem <i>BioView</i> beobachteten Detmolder Führungen.....	108
Tabelle A3: Variation der Temperatur der mit dem <i>BioView</i> beobachteten Führungen.....	109
Tabelle A4: Variation der Teigausbeute der mit dem <i>BioView</i> beobachteten Führungen.....	109
Tabelle A5: Führungsparameter der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen.....	109
Tabelle A6: Variation der Teigausbeute der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen..	109
Tabelle A7: Variation der Temperatur der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen..	110
Tabelle A8: Variation der Anstellgutmenge der mit dem Flurimat I beobachteten Detmolder Führungen.....	110
Tabelle A9: Führungsparameter der mit dem Flurimat I beobachteten IBA-Teige.....	110
Tabelle A10: Führungsparameter der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen.....	110
Tabelle A11: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage aller mit dem BioView beobachteten Detmolder Führung (unter Verwendung aller 120 Wellenlängenkombinationen).....	120
Tabelle A12: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage der Temperatur-Variation der mit dem BioView beobachteten Detmolder Führung (unter Verwendung aller WK).....	120
Tabelle A13: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage der Teigausbeute-Variation der mit dem BioView beobachteten Detmolder Führung (unter Verwendung aller 120 WK).....	120
Tabelle A14: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76.....	124
Tabelle A15: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 mit zusätzlichen Parametern.....	124
Tabelle A16: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 mit zusätzlichen Parametern.....	124
Tabelle A17: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA74, IBA75 und IBA76.....	124
Tabelle A18: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA74, IBA75 und IBA76 mit Differenzspektren.....	125
Tabelle A19: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, und IBA75 mit Modellen aus IBA76.....	125

## 16.5 Verläufe der Lactat- und der Acetatkonzentrationen bei der Variation der Temperatur

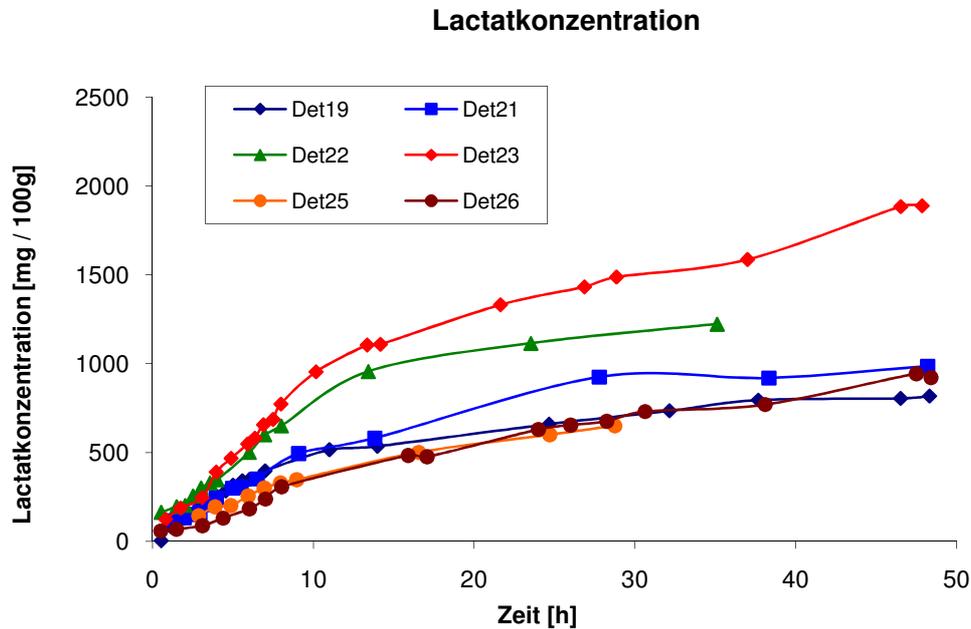


Abbildung A1: Verläufe der Lactatkonzentration bei der Variation der Temperatur der mit dem *BioView* beobachteten Detmolder Führungen

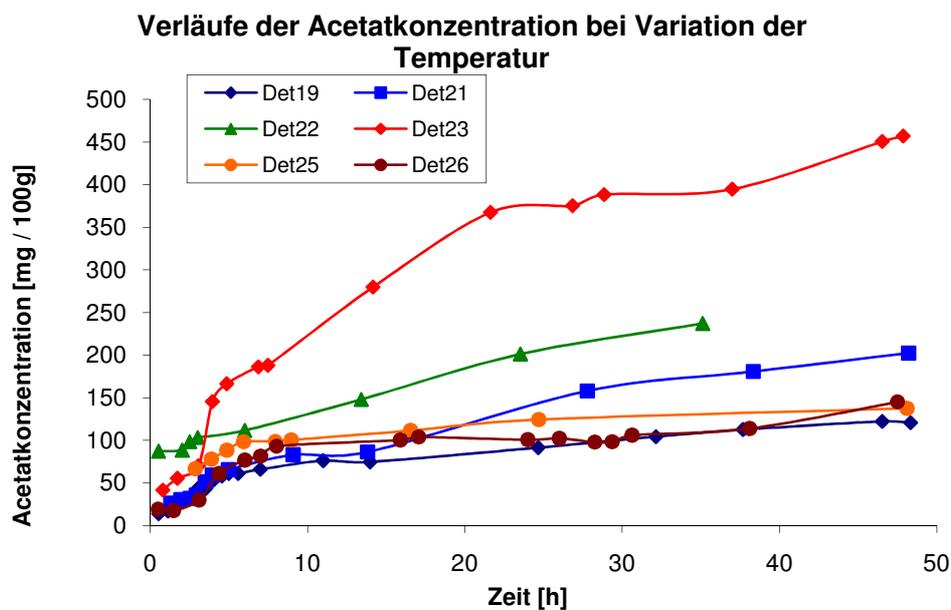


Abbildung A2: Verläufe der Acetatkonzentration bei der Variation der Temperatur der mit dem *BioView* beobachteten Detmolder Führungen

## 16.6 Fehlertabellen der Vorhersagen mit 120 Wellenlängenkombinationen

Tabelle A11: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage aller mit dem BioView beobachteten Detmolder Führung (alle 120 Wellenlängenkombinationen)

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactatkonzentration	Acetatkonzentration
Det19	03,7	6,9	38,0	76,7
Det21	3,9	13,4	9,8	17,6
Det22	4,7	8,2	14,4	31,6
Det23	4,8	3,8	34,9	47,6
Det25	3,6	6,1	77,4	79,9
Det26	3,7	13,7	13,0	22,8
Det28	4,1	7,0	45,0	47,3
Det29	4,6	5,5	11,5	54,7
Det30	4,0	8,1	18,0	78,4
Det31	3,6	5,1	13,0	61,7
Det32	5,1	9,7	25,7	62,3
Det34	10,6	11,6	33,6	44,3
<b>Mittelwert</b>	<b>4,7</b>	<b>8,2</b>	<b>27,9</b>	<b>52,1</b>

Tabelle A12: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage der Temperatur-Variation der mit dem BioView beobachteten Detmolder Führung (alle 120 Wellenlängenkombinationen)

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactatkonzentration	Acetatkonzentration
Det19	4,0	8,6	44,6	98,9
Det21	2,8	13,3	19,9	34,3
Det22	3,5	9,4	21,5	51,4
Det23	2,9	6,0	38,4	49,7
Det25	2,3	8,2	81,8	106,3
Det26	4,4	11,8	33,2	26,5
<b>Mittelwert</b>	<b>3,3</b>	<b>9,5</b>	<b>39,9</b>	<b>61,2</b>

Tabelle A13: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage der Teigausbeute-Variation der mit dem BioView beobachteten Detmolder Führung (alle 120 Wellenlängenkombinationen)

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactatkonzentration	Acetatkonzentration
Det28	5,6	4,2	44,3	22,1
Det29	4,5	3,2	11,7	20,5
Det30	4,3	5,0	12,2	22,1
Det31	3,1	3,2	14,3	20,1
Det32	3,3	6,9	20,4	39,3
Det34	9,2	3,0	73,3	78,2
<b>Mittelwert</b>	<b>5,0</b>	<b>4,2</b>	<b>29,4</b>	<b>33,7</b>

## 16.7 Fehlerverlauf bei der Reduktion der Wellenlängenkombinationen

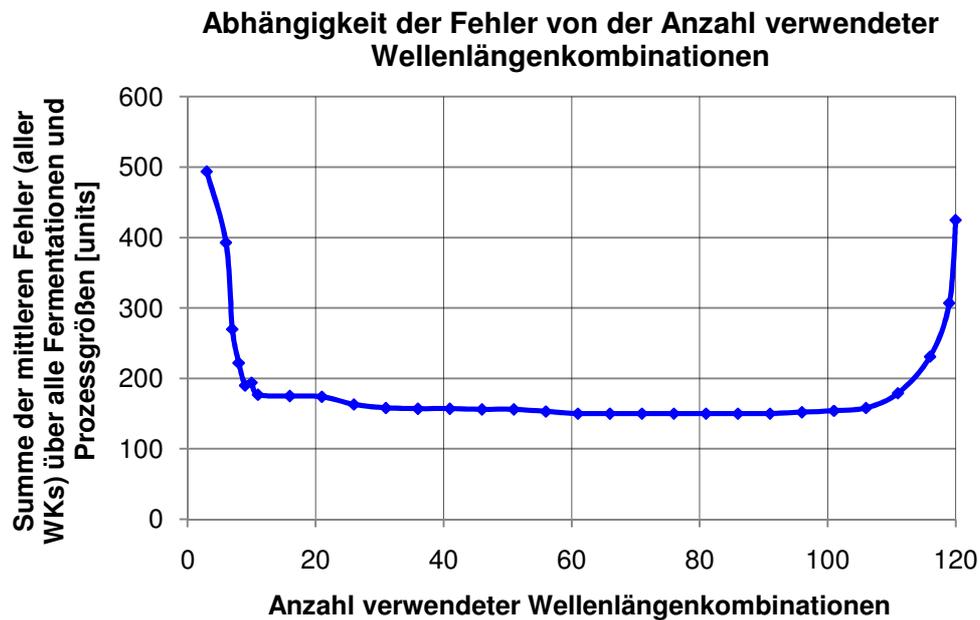


Abbildung A3: Abhängigkeit der Fehler von der Anzahl der zur Modellbildung und Vorhersage verwendeten Wellenlängenkombinationen (Weizensauerteige)

## 16.8 Vorhersagen von Detmolder und dreistufigen Führungen mit drei Wellenlängenkombinationen

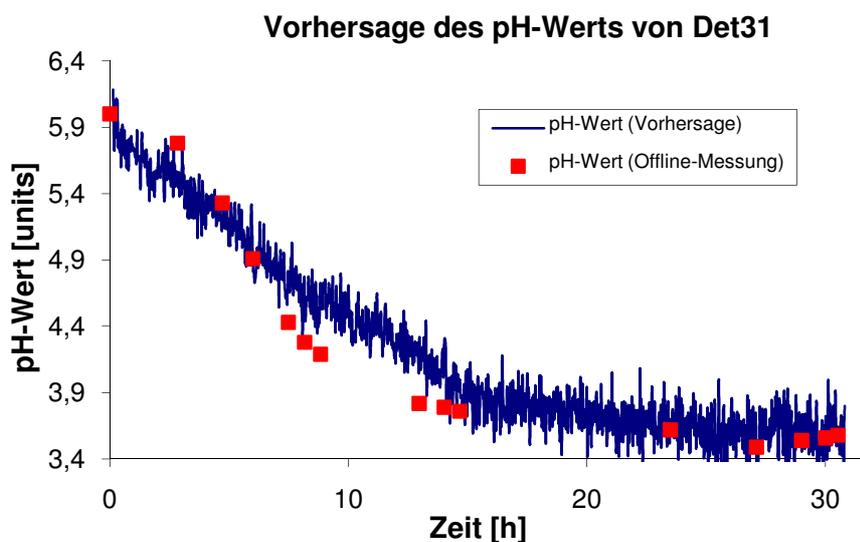


Abbildung A4: Vorhersage des pH-Werts von Det31 (TA-Variation) unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = 0,25 units (RMSEP<sub>max</sub> = 4,2 %)

## Vorhersage des Säuregrads von Det31

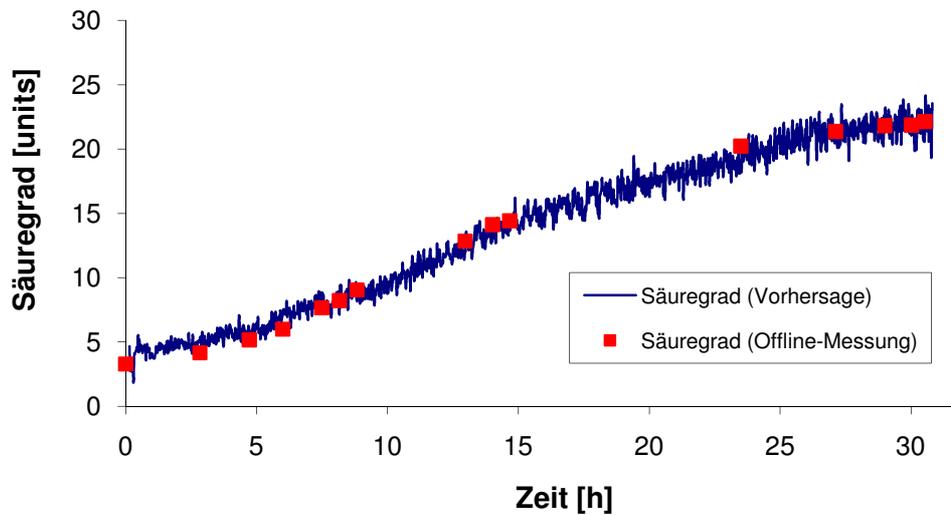


Abbildung A5: Vorhersage des Säuregrads von Det31 (TA-Variation) unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = 0,88 units (RMSEP<sub>max</sub> = 4,0 %)

## Vorhersage des pH-Werts von ST56

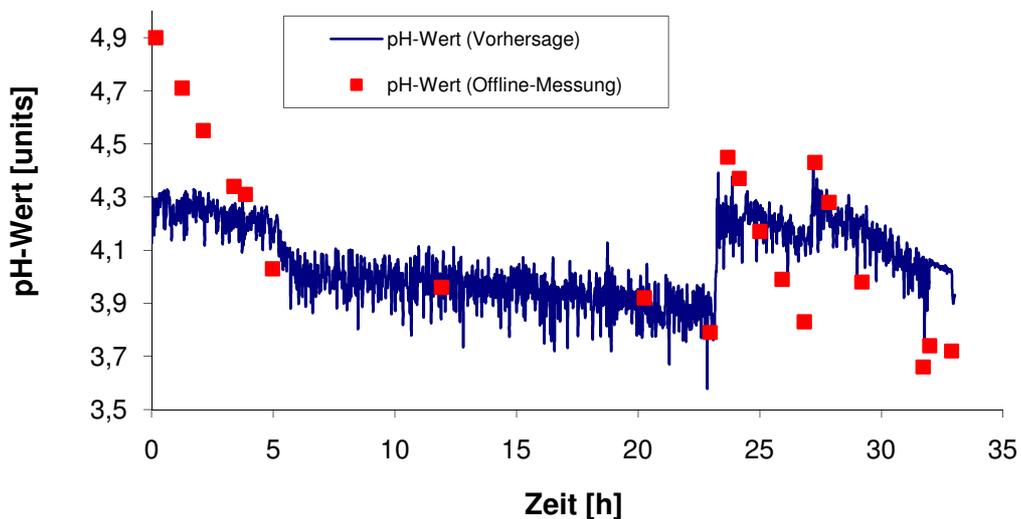


Abbildung A6: Vorhersage des pH-Werts von ST56 unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = 0,21 units (RMSEP<sub>max</sub> = 3,9 %)

## Vorhersage des Säuregrads von ST56

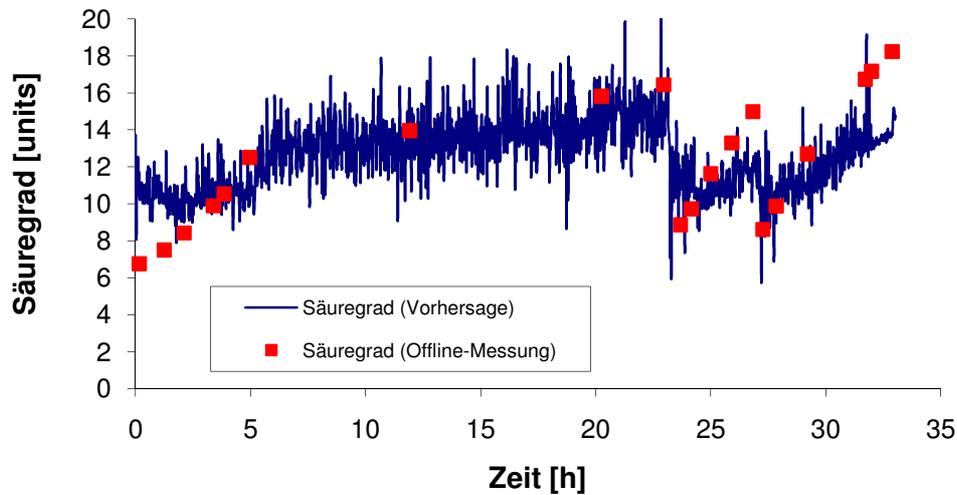


Abbildung A7: Vorhersage des Säuregrads von ST56 unter Verwendung von drei Wellenlängenkombinationen, RMSEP = 2,20 units (RMSEP<sub>max</sub> = 11,3 %)

## 16.9 Screenshot der Software FluriSoft

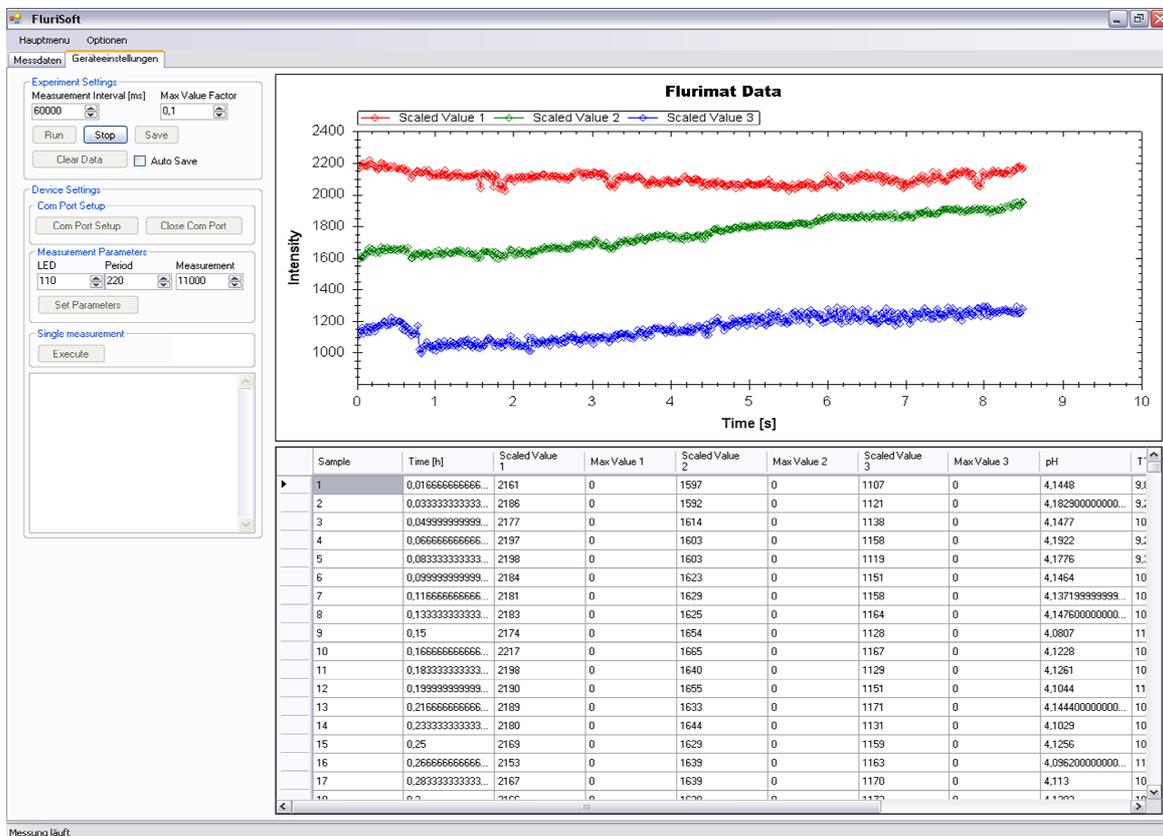


Abbildung A8: Screenshot der Registerkarte „Geräteinstellungen“ der Software FluriSoft 1.0

## 16.10 Fehlertabellen und Graphiken der Teige IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76

**Tabelle A14: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76**

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactat	Acetat
IBA73	7,3	19,4	31,6	34,5
IBA74	6,2	12,9	17,9	16,6
IBA75	3,3	9,3	12,3	12,1
IBA76	1,4	5,7	8,1	5,8
Mittelwert	4,6	11,8	17,5	17,3

**Tabelle A15: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 mit zusätzlichen Parametern**

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactat	Acetat
IBA73	12,9	16,6	28,2	32,0
IBA74	8,8	11,9	16,5	15,7
IBA75	4,7	9,2	11,7	12,1
IBA76	3,9	6,1	7,5	6,5
Mittelwert	7,6	11,0	16,0	16,6

**Tabelle A16: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, IBA75 und IBA76 mit zusätzlichen Parametern**

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactat	Acetat
IBA73	12,9	16,6	28,2	32,0
IBA74	8,8	11,9	16,5	15,7
IBA75	4,7	9,2	11,7	12,1
IBA76	3,9	6,1	7,5	6,5
Mittelwert	7,6	11,0	16,0	16,6

**Tabelle A17: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA74, IBA75 und IBA76**

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactat	Acetat
IBA74	4,5	13,6	15,3	14,7
IBA75	3,8	9,1	10,9	11,1
IBA76	2,1	7,3	9,1	4,9
Mittelwert	3,4	10,0	11,8	10,3

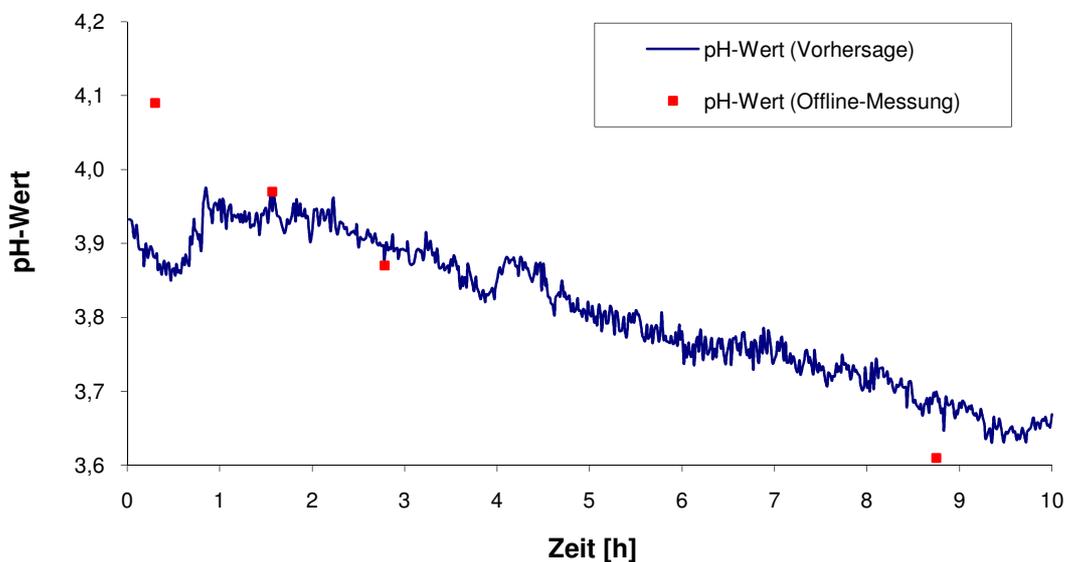
**Tabelle A18: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA74, IBA75 und IBA76 mit Differenzspektren**

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactat	Acetat
IBA74	7,4	26,7	28,2	29,5
IBA75	42,4	34,1	32,2	32,2
IBA76	32,6	65,6	47,4	52,3
Mittelwert	27,5	42,1	35,9	38,0

**Tabelle A19: Mittlere prozentuale Fehler der Vorhersage des Datensatzes aus IBA73, IBA74, und IBA75 mit Modellen aus IBA76**

Fermentation	RMSEP <sub>max</sub> [%]			
	pH-Wert	Säuregrad	Lactat	Acetat
IBA73	4,4	20,9	32,6	22,4
IBA74	3,1	12,8	16,9	11,0
IBA75	2,5	8,2	12,9	9,6
Mittelwert	3,3	14,0	20,8	14,3

**Vorhersage des pH-Werts von IBA76**



**Abbildung A9: Vorhersage des pH-Werts (RMSEP<sub>max</sub> = 0,09 units, 2,1 %) von IBA76**

### Vorhersage des Säuregrads von IBA76

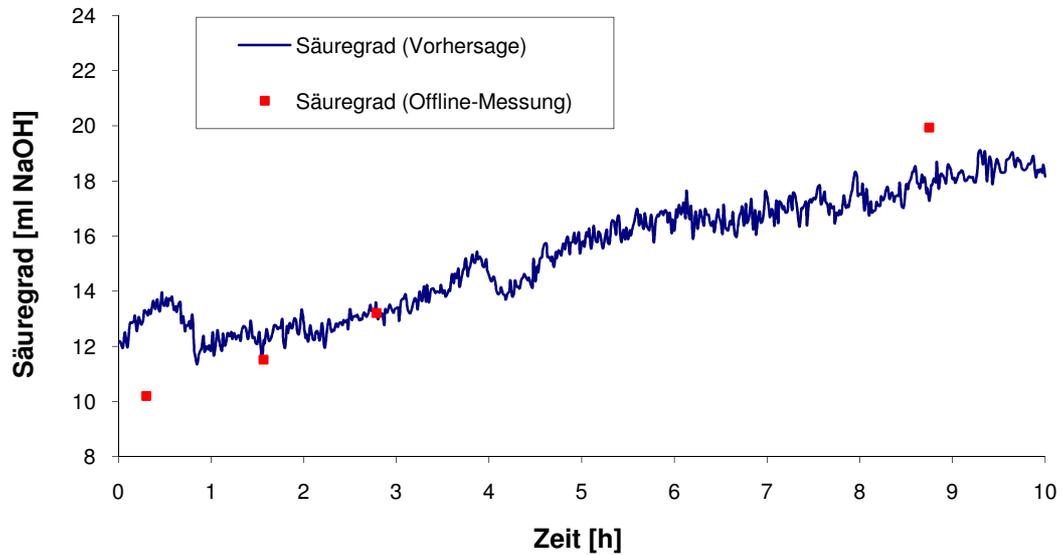


Abbildung A10: Vorhersage des Säuregrads ( $RMSEP_{max} = 1,5$  units, 7,3 %) von IBA76

### Vorhersage der Lactatkonzentration von IBA76

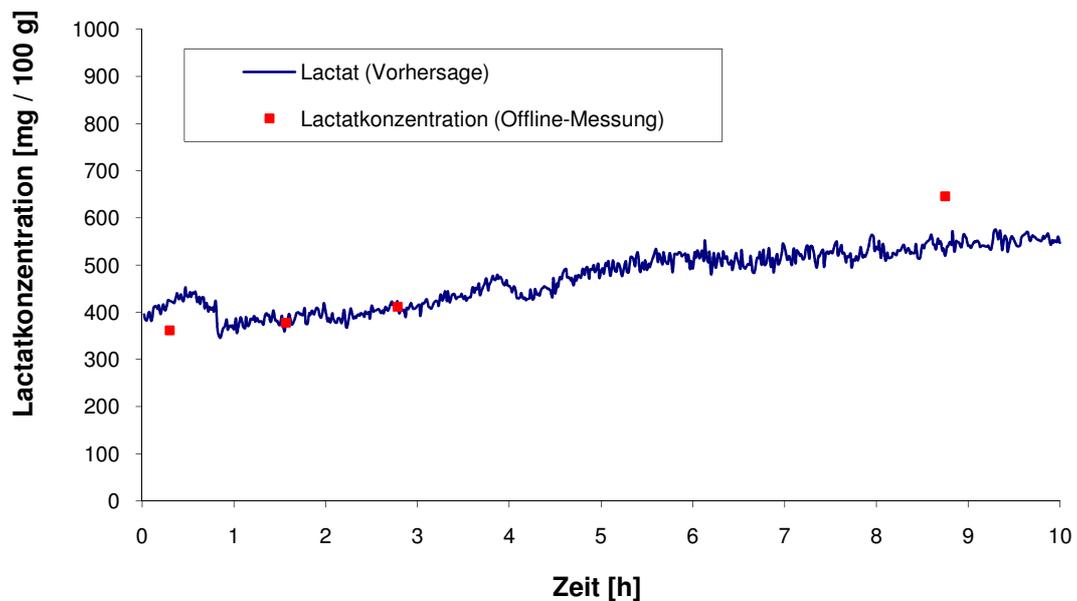


Abbildung A11: Vorhersage der Lactatkonzentration ( $RMSEP_{max} = 61,6$  mg / 100 g, 9,1 %) von IBA76

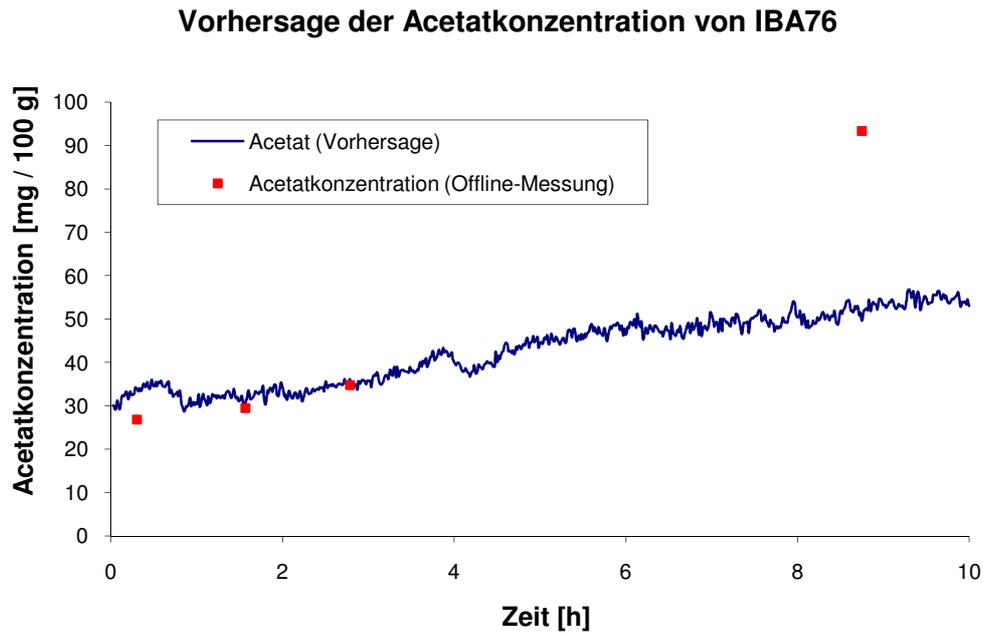


Abbildung A12: Vorhersage der Acetatkonzentration ( $RMSEP_{\max} = 2,8 \text{ mg} / 100 \text{ g}, 4,9 \%$ ) von IBA76

### 16.11 Verläufe des pH-Werts und des Säuregrads der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen

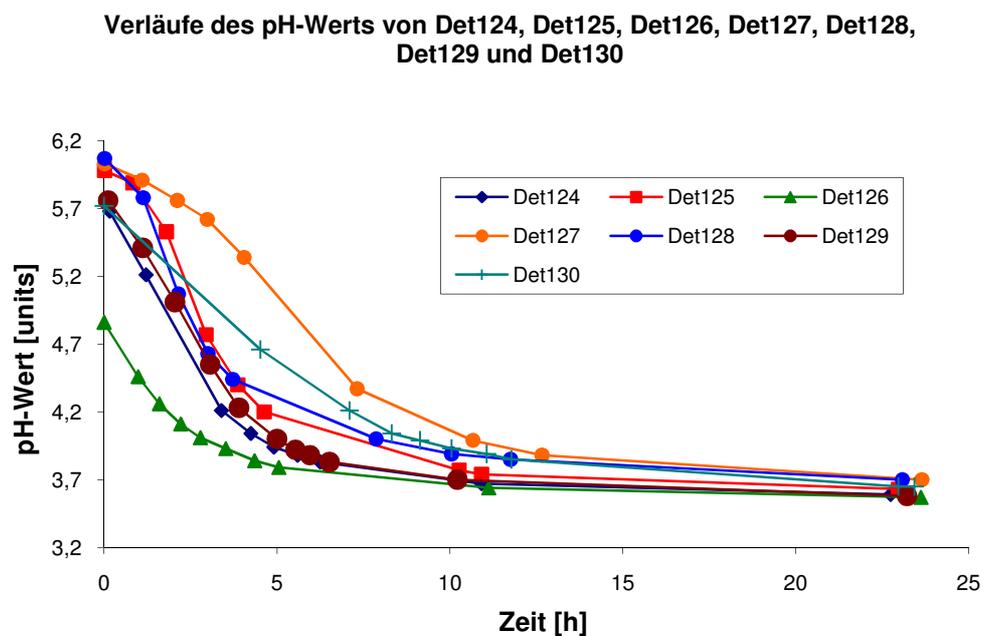
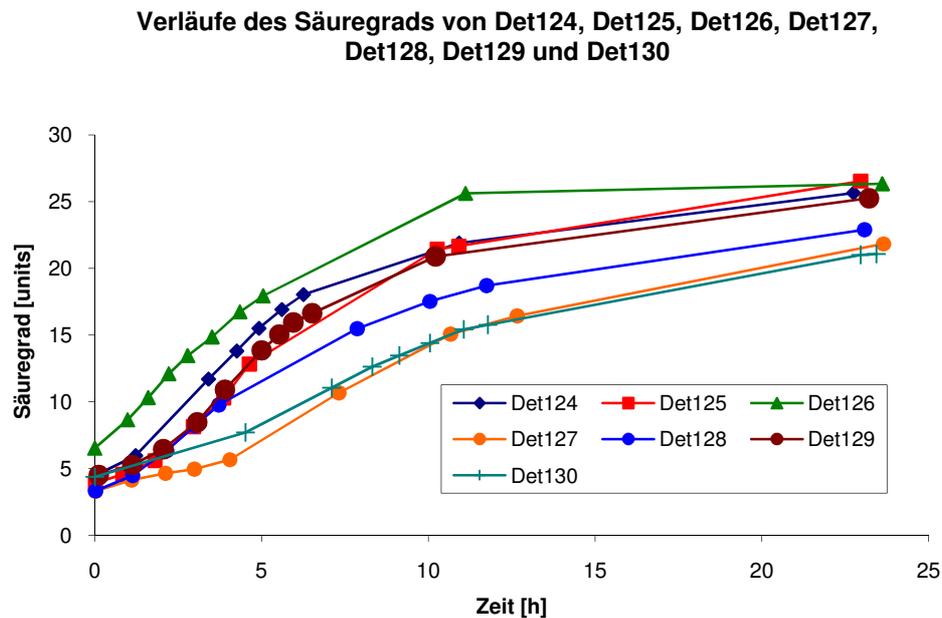


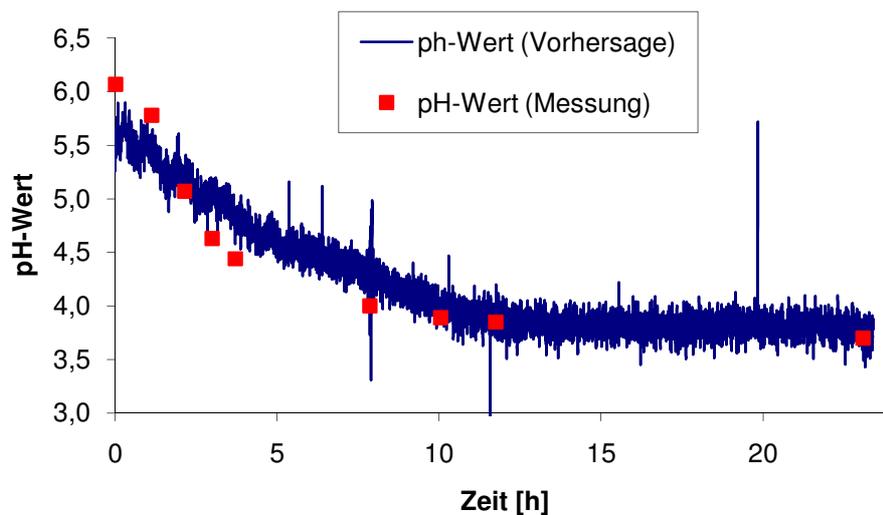
Abbildung A13: Verläufe des pH-Werts der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen



**Abbildung A14: Verläufe des Säuregrads der mit dem Flurimat Ia und dem Flurimat II beobachteten Detmolder Führungen**

## 16.12 Vorhersagen des pH-Werts und des Säuregrads aus den Spektren

### Vorhersage des pH-Werts von Det128



**Abbildung A15: Vorhersage des pH-Werts (RMSEP = 0,27 units, RMSEP<sub>max</sub> = 4,5 %) von Det128, (Flurimat Ia, Temperatur-Variation)**

### Vorhersage des Säuregrads von Det128

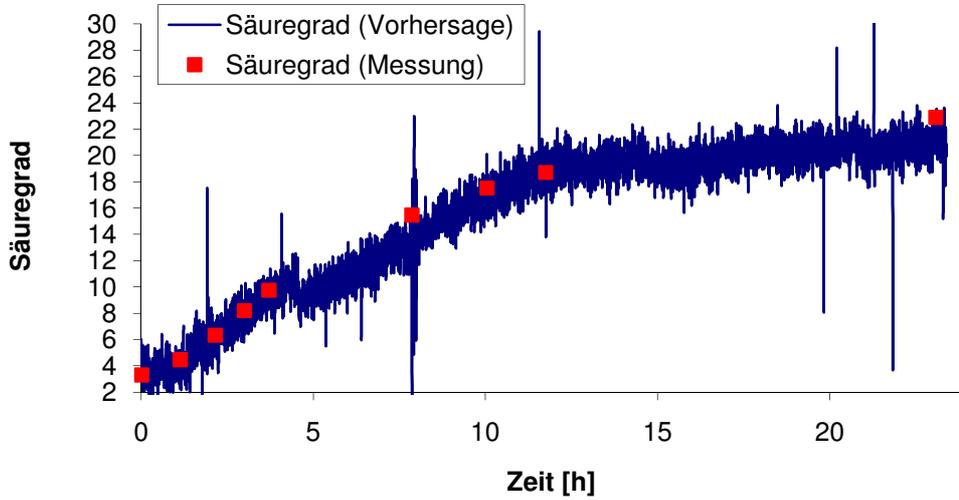


Abbildung A16: Vorhersage des Säuregrads (RMSEP = 2,17 units, RMSEP<sub>max</sub> = 9,5 %) von Det128, (Flurimat Ia, Temperatur-Variation)

### 16.13 Screenshots der FluriSoft 2.0

Datei Bearbeiten Geräte Fenster Hilfe																	Fortgeschritten 11:36:05 -		
Graph Daten Tabelle Prozess Parameter																			
LfdNr	TimeStamp	L1D1	L1D2	L1D3	L2D1	L2D2	L2D3	L3D1	L3D2	L3D3	L1D1 Max	L1D2 Max	L1D3 Max	L2D1 Max	L2D2 Max	L2D3 Max	L3D1 Max	L3D2 Max	L3D3 Max
5590	73572	1792	361	513	-1	8658	5127	-1	-1	2771	194	77	268	-1	706	561	-1	-1	403
5591	73586	1814	369	545	-1	8583	5128	-1	-1	2800	188	81	256	-1	705	575	-1	-1	408
5592	73600	1810	364	526	-1	8755	5144	-1	-1	2821	190	79	242	-1	719	581	-1	-1	380
5593	73614	1814	382	513	-1	8816	5157	-1	-1	2776	190	84	241	-1	730	573	-1	-1	408
5594	73628	1788	383	522	-1	8811	5060	-1	-1	2836	190	75	264	-1	719	597	-1	-1	404
5595	73642	1792	371	519	-1	8887	5307	-1	-1	2793	190	80	259	-1	713	599	-1	-1	405
5596	73656	1805	363	498	-1	8384	5150	-1	-1	2705	191	88	256	-1	690	591	-1	-1	411
5597	73670	1796	367	531	-1	8408	5166	-1	-1	2703	187	79	258	-1	693	553	-1	-1	379
5598	73684	1807	362	525	-1	8512	5258	-1	-1	2786	192	73	246	-1	701	592	-1	-1	393
5599	73698	1807	355	490	-1	8793	5135	-1	-1	2786	196	85	252	-1	716	579	-1	-1	483
5600	73712	1796	365	528	-1	8845	5393	-1	-1	2865	192	81	246	-1	722	597	-1	-1	407
5601	73726	1790	374	545	-1	8848	5299	-1	-1	2809	193	77	272	-1	731	608	-1	-1	407
5602	73740	1794	365	539	-1	8909	5380	-1	-1	2857	191	75	243	-1	730	604	-1	-1	413
5603	73754	1797	365	506	-1	8881	5383	-1	-1	2860	193	74	275	-1	726	627	-1	-1	412
5604	73768	1803	356	504	-1	8780	5233	-1	-1	2726	192	87	243	-1	720	592	-1	-1	367
5605	73782	1784	371	519	-1	8624	5233	-1	-1	2766	192	79	241	-1	715	605	-1	-1	365
5606	73796	1796	361	516	1	8679	5264	1	1	2738	189	79	265	1	704	583	1	1	359
5607	73810	1792	367	515	-1	8459	5079	-1	-1	2707	186	82	270	-1	696	576	-1	-1	377
5608	73824	1786	352	544	-1	8326	5238	-1	-1	2775	193	78	252	-1	677	579	-1	-1	375
5609	73838	1763	361	511	-1	8361	5283	-1	-1	2816	187	82	262	-1	685	598	-1	-1	398
5610	73852	1802	369	525	-1	8511	5402	-1	-1	2797	190	78	229	-1	696	590	-1	-1	392
5611	73867	1769	376	509	-1	8611	5325	-1	-1	2753	190	76	295	-1	704	611	-1	-1	389
5612	73880	1760	386	512	-1	8484	5285	-1	-1	2858	185	92	278	-1	691	629	-1	-1	399
5613	73894	1790	367	504	-1	8743	5422	-1	-1	2805	188	79	260	-1	717	591	-1	-1	368
5614	73908	1798	378	533	-1	8823	5269	-1	-1	2833	189	76	262	-1	718	577	-1	-1	418
5615	73923	1784	368	538	-1	8582	5360	-1	-1	2797	186	80	279	-1	712	585	-1	-1	375
5616	73937	1778	374	527	-1	8632	5447	-1	-1	2847	189	80	238	-1	712	571	-1	-1	403
5617	73951	1799	385	512	-1	8815	5340	-1	-1	2734	191	79	275	-1	732	609	-1	-1	401
5618	73965	1773	375	525	-1	8681	5288	-1	-1	2784	187	79	264	-1	720	590	-1	-1	399
5619	73979	1800	386	552	-1	8767	5273	-1	-1	2789	195	75	269	-1	721	583	-1	-1	409
5620	73993	1818	381	517	-1	8770	5323	-1	-1	2833	191	80	274	-1	726	553	-1	-1	411
5621	74007	1810	379	542	-1	8856	5358	-1	-1	2866	194	79	253	-1	722	604	-1	-1	395
5622	74021	1811	378	603	-1	8907	5403	-1	-1	2851	190	84	2144	-1	737	594	-1	-1	396
5623	74035	1821	369	511	-1	8946	5504	-1	-1	2816	197	81	260	-1	737	589	-1	-1	414
5624	74049	1810	360	539	-1	8919	5579	-1	-1	2849	192	76	249	-1	731	623	-1	-1	392

Abbildung A17: Screenshot der FluriSoft 2.0, Registerkarte "Daten Tabelle"

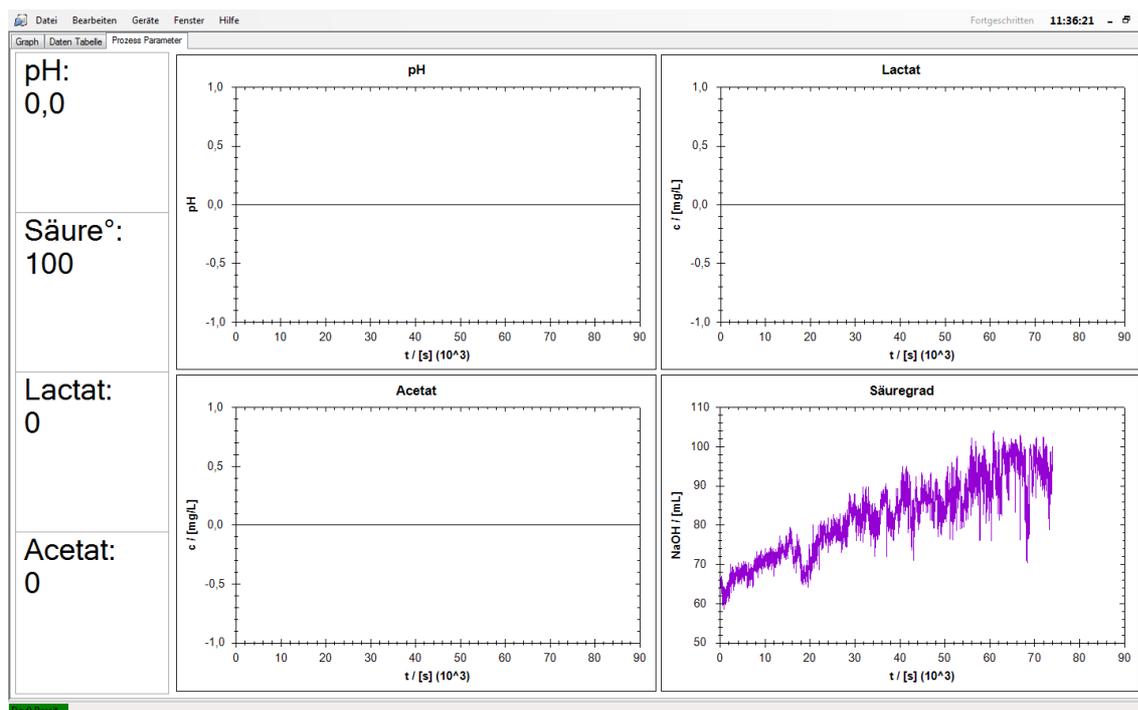


Abbildung A18: Screenshot der FluriSoft 2.0, Registerkarte "Process Parameter"

## 16.14 Verläufe der Fluoreszenzintensitäten von Flurimat Ia und Flurimat II

Verlauf der Fluoreszenzintensität der Wellenlängenkombination  
 $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm (Det126)}$

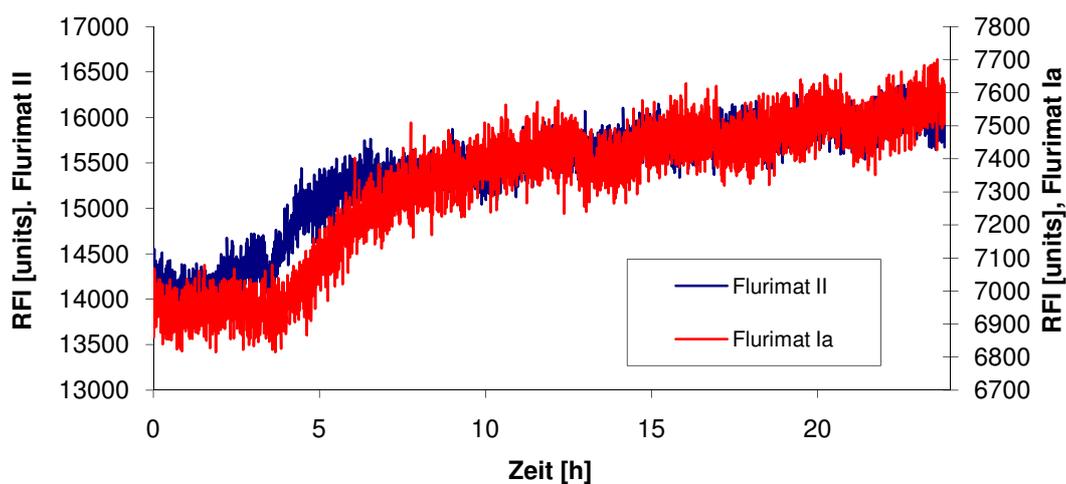


Abbildung A19: Verlauf der mit beiden Flurimaten gemessenen Fluoreszenzintensität der Wellenlängenkombination  $\lambda_{\text{Exzitation}} = 490 \text{ nm} / \lambda_{\text{Emission}} = 530 \text{ nm (Det126)}$

## 16.15 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Bianca Grote

Geburtsdatum: 09. Dezember 1979

Geburtsort: Hannover

Adresse: Lise-Meitner-Str. 17c, 30916 Isernhagen  
Email: bianca.grote@gmx.de

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

### Schulische Ausbildung

---

1991 – 1998                      Gymnasium Leibnizschule, Hannover, Abschluss: Abitur

### Studium

---

1998 – 2007                      Chemiestudium an der Universität Hannover

08/2006 – 02/2007              Diplomarbeit: „Glucoseabhängige Genregulation ausgewählter Stoffwechselwege von *Saccharomyces cerevisiae*“, Note: sehr gut

Seit 03/2007                      Promotion am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. B. Hitzmann

### Zertifikate

---

- Fremdsprachenkurs „Englisch für Chemiker“
- Seminar „Spezielles Recht für Chemiker“
- Seminar „Verfahrenstechnische und betriebswirtschaftliche Grundlagen biotechnologischer Prozesse“
- Seminar „Marketing in der Biotechnologie“
- Workshop „Schutzrechte“
- Fortbildungslehrgang Gene Technology, Biosafety and Biosecurity

## 16.16 Publikationen

Grote, B., Lindner, P., Kollecker, M., Hitzmann, B. (2008): Why can the glucose concentration during cultivations be predicted from fluorescence spectra? Bioperspectives 2008, Hannover (Poster)

Grote, B., Sender, T., Hitzmann, B. (2009): Fluoreszenzsensor Flurimat zum Monitoring von Sauerteigfermentationen. IBA 2009, Düsseldorf (Poster)

Grote, B., Hitzmann, B. (2008): Moderne Sensorsysteme für das Prozessmonitoring. Lebensmittelbrief – Ernährung aktuell, 19. Jahrgang, Nov/Dez 2008, ISSN 1866-6787, 328-332

Grote, B., Solle, D., Hitzmann, B. (2009): Klassifizierung von Lebensmitteln mit Hilfe der 2D-Fluoreszenzspektroskopie. FEI Tagung 2009, Hannover (Poster)