

# Ergebnisse des HBF-Spindel-Ringversuches 2002-06-30

## **Vorwort**

Schaut's Euch mal an und postet Eure Anmerkungen im Forum.

## **Datenüberblick:**

Es haben insgesamt 14 Personen am Ringversuch teilgenommen und 44 Proben eingesandt. Im Durchschnitt hat also jeder 3,14 Ergebnisse beigetragen. Es wurden

- 3 „Schneider Weisse“-,
- 6 „Bon Aqua“-,
- 11 „Red Bull“-,
- 12 „Coca Cola“- und
- 12 „Warsteiner“-Proben vermessen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

## **Mittelwerte und Standardabweichung nach Referenzprobe**

Nach der Umrechnung aller Messergebnisse in GG% (Gewichts-Gewichtsprozente, Einheit g Extrakt/ g Lösung bzw. kg Extrakt /kgLösung) wurden pro Probe Mittelwert und Standardabweichung ermittelt. Auf Ausreißertests wurde verzichtet.

**Tabelle 1: Mittelwerte und Standardabweichungen, Überblick nach Probe.**

	<b>Referenz[GG%]</b>	<b>Mittelwert[GG%]</b>	<b>Standardabw.[GG%]</b>
BonAqua	0 (definiert!)	0,48	0,4072
Schneider Weisse	2,01	2,32	0,1595
Warsteiner	2,11	2,53	0,2615
Coca Cola	10,34	10,61	0,4415
Red Bull	12,02	12,06	0,7262

**Tabelle 2: Ergebnisse. Die Proben wurden zur Vereinfachung des Vergleichs und der grafischen Auswertung in GG% umgerechnet (letzte Spalte, „Ergebnis GG%“). Zur weiteren Vereinfachung der Auftragung mit Excel wurden Proben-codes und Einheitencodes vergeben. Zur Referenzprobe „Bon Aqua“ lag leider keine Referenzmessung vor. Daher wurde die Dichte mit 0 GG% angenommen.**

eMail-code	Referenz-probe	Proben-code	Einheit	Einheiten-code	von	bis	Teilung	ERGEBNIS	Ref-Temp (°C)	Ergebnis der Referenz-probe in GG%	Ergebniss GG%
2	Schneider Weisse	4	P	2	-0,3	7,3	0,1	2,2	20	2,01	2,20
2	Schneider Weisse	4	D	1	0,999	1,051	0,0005	1,007	20	2,01	2,26
2	Warsteiner	5	D	1	0,999	1,051	0,0005	1,007	20	2,11	2,26
2	Warsteiner	5	P	2	-0,3	7,3	0,1	2,2	20	2,11	2,20
2	Red Bull	3	D	1	0,999	1,051	0,0005	1,0475	20	12,02	12,25
2	Red Bull	3	SG	3	1	1,06	0,001	1,049	20	12,02	12,15
2	Coca Cola	2	D	1	0,999	1,051	0,0005	1,0405	20	10,34	10,57
2	Coca Cola	2	SG	3	1	1,06	0,001	1,042	20	10,34	10,47
6	BonAqua	1	SG	3	0,99	1,08	0,002	1,003	20	0,00	0,77
6	Warsteiner	5	SG	3	0,99	1,08	0,002	1,011	20	2,11	2,81
11	Coca Cola	2	P	2	0	20	0,5	10,5	16	10,34	10,50
11	Red Bull	3	P	2	0	20	0,5	13,5	16	12,02	13,50
11	Warsteiner	5	P	2	0	20	0,5	3	16	2,11	3,00
6	Coca Cola	2	SG	3	0,99	ca,1,1	0,002	1,042	21,5	10,34	10,47
5	Coca Cola	2	P	2	0	7	0,1	10,3	20	10,34	10,30
12	Coca Cola	2	SG	3	0,98	1,09	0,002	1,04	20	10,34	9,99
5	Red Bull	3	P	2	0	7	0,1	11,2	20	12,02	11,20
8	Red Bull	3	P	2	0	28	0,5	12,5	15,5	12,02	12,50
8	BonAqua	1	P	2	0	7	0,1	0,5	19	0,00	0,50
8	BonAqua	1	P	2	0	28	0,5	0	19	0,00	0,00
8	Warsteiner	5	P	2	0	28	0,5	2,5	16	2,11	2,50
13	Warsteiner	5	P	2	0	7	0,1	2,7	16	2,11	2,70
13	Coca Cola	2	P	2	0	28	0,5	11	13	10,34	11,00
1	Warsteiner	5	P	2	0	20	0,1	2,3	20	2,11	2,30
1	Red Bull	3	P	2	0	20	0,1	12,1	20	12,02	12,10
1	Coca Cola	2	P	2	0	20	0,1	11,8	20	10,34	11,80
3	Red Bull	3	P	2	0	20	1	12	20	12,02	12,00
4	BonAqua	1	SG	3	0,98	1,12	0,002	1	20	0,00	0,00
4	Warsteiner	5	SG	3	0,98	1,12	0,002	1,01	20	2,11	2,56
4	Red Bull	3	SG	3	0,98	1,12	0,002	1,051	20	12,02	12,62
4	Coca Cola	2	SG	3	0,98	1,12	0,002	1,042	20	10,34	10,47
3	BonAqua	1	P	2	0	7	0,5	0,6	21	0,00	0,60
3	Warsteiner	5	P	2	0	7	0,5	2,5	22	2,11	2,50
9	Coca Cola	2	P	2	0	20	2	10,7	11	10,34	10,70
9	Red Bull	3	P	2	0	20	2	12	12	12,02	12,00
10	Schneider Weisse	4	P	2	0	21	0,5	2,5	20	2,01	2,50
10	Warsteiner	5	P	2	0	21	0,5	2,8	20	2,11	2,80
7	Red Bull	3	P	2	0	16	2	10,8	20	12,02	10,80
7	Warsteiner	5	P	2	0	16	2	2,2	20	2,11	2,20
7	Coca Cola	2	P	2	0	16	2	10,6	20	10,34	10,60
14	Red Bull	3	P	2	0	16	1	11,5	20	12,02	11,50
14	Coca Cola	2	P	2	0	16	1	10,5	20	10,34	10,50
14	Warsteiner	5	P	2	0	16	1	2,5	20	2,11	2,50
14	BonAqua	1	P	2	0	16	1	1	20	0,00	1,00

## Einige Diagramme

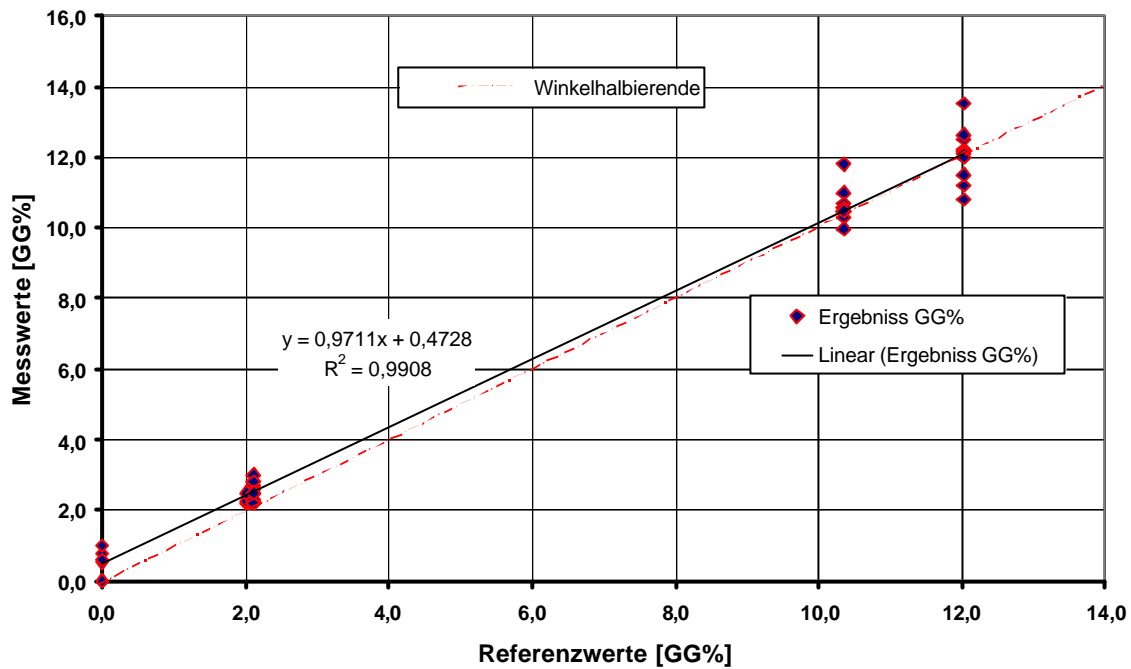


Abbildung 1: Auftragung aller in GG% umgerechneten Messwerte über den Referenzmessergebnissen. Als Vergleich ist die Winkelhalbierende ( $y = x$ ) eingezeichnet und die Regressionsgerade durch die Messwerte.

Aus der Abbildung 2 bzw. der Formel der Regressionsgeraden berechnet sich die „HBF-Durchschnittskorrekturfunktion“:

$$P_{\text{Korrigiert}} = 1,03P_{\text{Gemessen}} - 0,49 \text{ GG\%}$$

Die Formel ist jedoch wegen des fehlenden bzw. mit 0 angenommenen Messwertes für „Bon Aqua“ natürlich mit Vorsicht zu genießen und für den Hausgebrauch nicht zu gebrauchen, da sie für jede Spindel einzeln aufgestellt werden müsste.

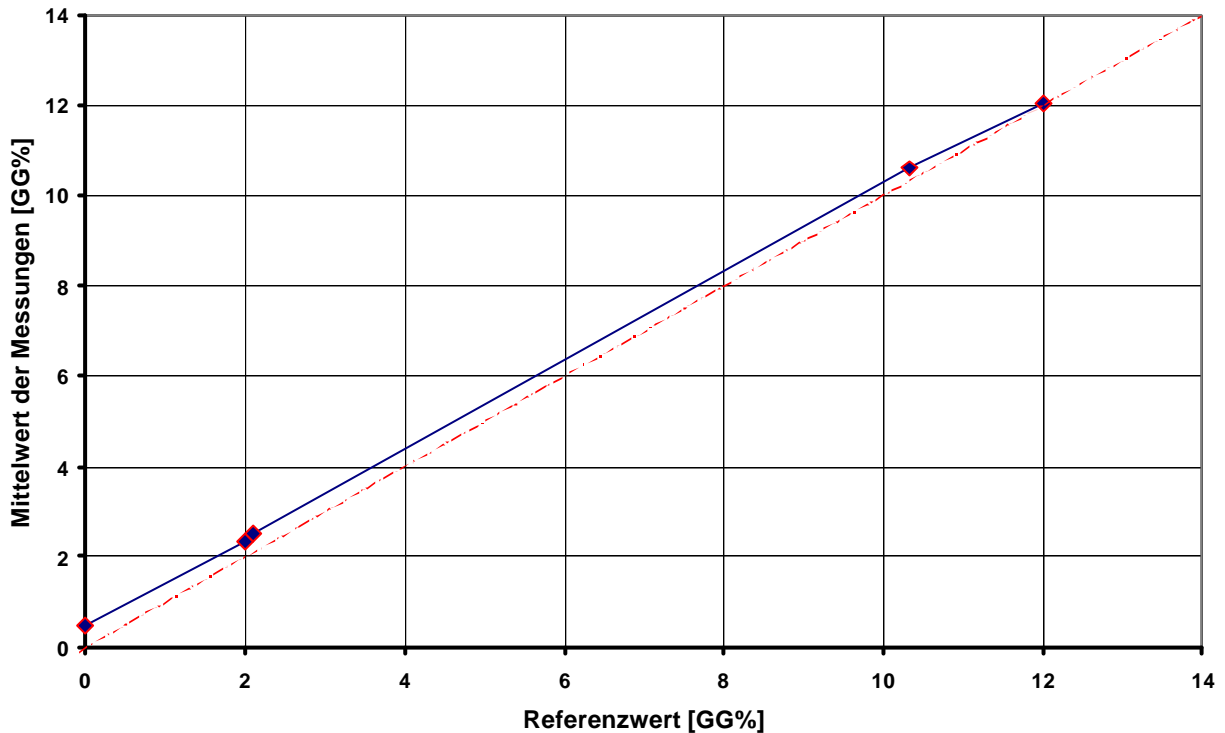


Abbildung 2: Vergleich der Mittelwerte aller eingesandten Proben mit den Referenzwerten.

Wie schon die Lage der Ausgleichsgeraden in der Abbildung 1 zeigt, liegen die Mittelwerte aller Messungen einer Referenzsubstanz in allen Fällen oberhalb der Winkelhalbierenden. Das kann verschiedene Gründe haben:

Entweder die Spindeln gehen in der Mehrzahl vor oder die Proben waren nicht homogen.

Die Auftragung der Abweichungen über dem Probencode in Abbildung 3 legt letztere Vermutung beim „Bon Aqua“ und beim „Warsteiner“ nahe, weil die Streuung eher gleichverteilt als normalverteilt ist. Auch hier habe ich auf statistische Anpassungstest verzichtet, weil ich zum einen zu faul war und man zum anderen z.B. für den Chi<sup>2</sup>-Anpassungstest mindestens 5 Messungen pro Klasse haben sollte.

Bei den „Coca Cola“- und „Red Bull“-Proben liegen hingegen die Mittelwerte näher an der Referenz und die Verteilung der Messwerte sieht schon viel eher normalverteilt aus. Hier scheint die Referenzsubstanz insgesamt homogener gewesen zu sein, was nicht besonders wundert, da Softdrinks nach der Dichte ausgemischt werden. Während ja beim Bier nur die Möglichkeit zum Verschneiden besteht.

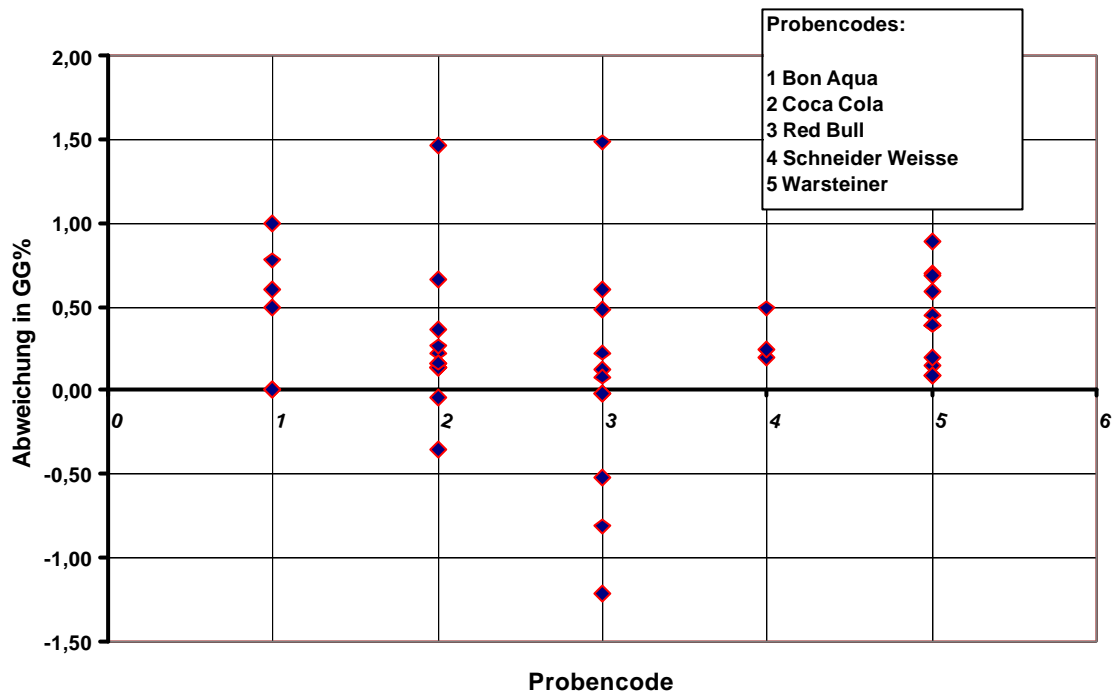


Abbildung 3: Abweichung der Messungen von der Referenz über dem Probencode.

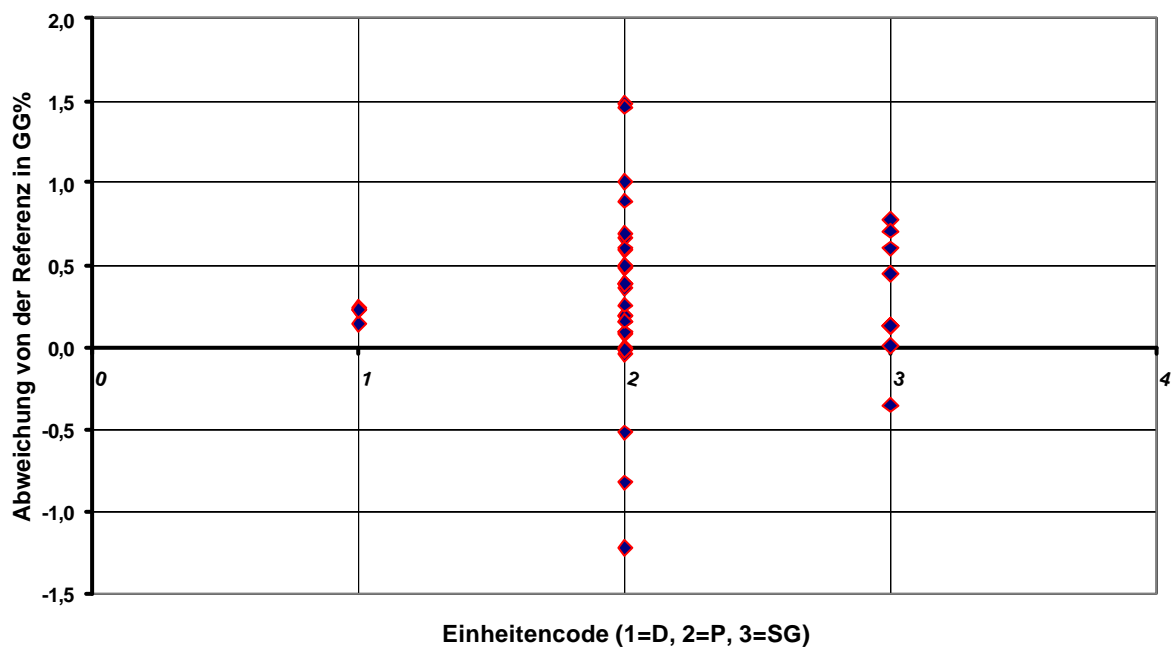


Abbildung 4: Abweichung der Proben vom Mittelwert als Funktion des Spindeltyps (1 Einheit D, 2 GG%, 3 SG).

Nur ein Teilnehmer hat mit einer echten Dichtespindel (Einheit 1 oder g/ccm?) gemessen, 11 mit der GG%-Spindel und 4 Teilnehmer mit der SG-Ausführung (manche Teilnehmer haben mit mehreren Spindeltypen zur Auswahl.). Auch wenn die Messungen mit der Dichtespindel

vernachlässigt werden, kann bei den beiden anderen Typen wieder eine Tendenz zu Abweichungen nach oben beobachtet werden.

Einen Schluss auf unterschiedliche Genauigkeiten der Spindeltypen verbietet sich, da nicht genügend Messungen mit der Dichtespindel eingesandt wurden. Zudem hat der Dichtespindler auch mit den beiden anderen Typen hervorragend präzise Messungen erzielt.

Die Abweichungen sind bei der Stammwürzemessung für unsere Belange nicht von Bedeutung, aber bei der Bestimmung des vergärbaren Restextraktes, der zur Konditionierung zur Verfügung steht, sollte jeder sicherheitshalber in sich gehen und sowohl die Schnellvergärprobe als auch das zu konditionierende Bier möglichst genau (keine Bläschen an der Spindel, langsam eintauchen um eine Benetzung des Halses zu vermeiden und natürlich die angegebene Messtemperatur und Ablesungsart (unten oder oben bezogen auf den Meniskus) einhalten) vermessen.

Dazu als Anbschätzung:

Nach der BALLING-Attenuationslehre werden 2,0665 g Extrakt **durchschnittlich** in 1 g Ethanol, 0,9565 g Kohlendioxyd und 0,11 g Hefe vergoren. Der Durchschnitt wird hierbei über die ganze Gärung gebildet und schließt die Hefevermehrung zu Beginn mit ein.

Nach der HANGHOFER'schen Spundungsformel kann die Beziehung zwischen Extraktabnahme und Kohlendioxydproduktion direkt stöchiometrisch angegeben werden, weil die Hefe am Ende der Gärung keinen Extrakt mehr für ihren Anabolismus umsetzt:



Daher entstehen hier aus 1 g Extrakt ca. 0,49 g Kohlendioxyd und ca. 0,51 g Ethanol.

Bei einer fehlerhaften Messung des Extraktes um beispielsweise 0,5 GG% entstehen also pro Liter Bier aus 5 g Extrakt ca. 2,3 g CO<sub>2</sub> nach BALLING bzw. 2,45 g CO<sub>2</sub> nach HANGHOFER. Wenn man sich nun vergegenwärtigt, dass dies aus einem Pils mit 0,5 % CO<sub>2</sub> spundungsmäßig ein Weissbier mit ca. 0,7 % CO<sub>2</sub> macht bzw. aus einem drucklos vergorenen Jungbier (je nach Quelle 0,2 bis 0,3 % CO<sub>2</sub>) ein normal gespundetes Flaschenbier (allerdings ohne die gewünschte Gaswäsche), ist die Wunschgrenze der Genauigkeit hier bei unter 0,25 GG% auch für uns Hobbybrauer ein anstrebenwertes Limit.

### ***Berechnungen und Ermittlung der Referenzwerte***

Umrechnung der Messergebnisse in GG%:

Zur Umrechnung wurden einheitlich die folgenden Formeln von Hubert Hanghofer eingesetzt.

SG nach GG%: 
$$P_{GG\%} = -199,06 \frac{GG\%}{(gcm^{-3})^2} P_{SG}^2 + 655,67 \frac{GG\%}{gcm^{-3}} P_{SG} - 456,609 GG\%$$

D nach GG%: 
$$P_{GG\%} = -199,84 \frac{GG\%}{(gcm^{-3})^2} P_D^2 + 657,24 P_D - 456,94 GG\%$$

Die Darstellung und Berechnung von Mittelwerten, Standardabweichung usw. erfolgte mit Excel.

## Messinstrument

Biegeschwinger      Anton Paar GmbH      Typ      DMA 35N

Technische (Herstellerangaben)	Daten	Dichte [gcm <sup>-3</sup> ]	Temperatur [° C]
Wiederholbarkeit		0,0005	0,1
Auflösung		0,0001	0,1

## Entkarbonisierungsmethode

Nalgene HDPE Schraubflasche 125ml mit Probe halbvoll anfüllen, 1 - 2 Stunden stehen lassen. Anschließend 5 Minuten durch Einleiten von Heliumgas strippen (Analyse naked!).

## Mittelwerte und Standardabweichung nach Probe

Die folgenden Tabellen enthalten die Referenzwerte sowie die Mittelwerte und Standardabweichungen der Messungen des Ringversuchs.

Referenz	Messung[GG%]	Mittelwert[GG%]	Standardabw.
Bon Aqua			
0	0,77	0,48	0,4072
	0,50		
	0,00		
	0,00		
	0,60		
	1,00		

Referenz	Messung[GG%]	Mittelwert[GG%]	Standardabw.
Coca Cola			
10,34	10,57	10,61	0,4415
	10,47		
	10,50		
	10,47		
	10,30		
	9,99		
	11,00		
	11,80		
	10,47		
	10,70		
	10,60		
	10,50		

Referenz	Messung[GG%]	Mittelwert[GG%]	Standardabw.
Red Bull			
12,02	12,25	12,06	0,7262
	12,15		
	13,50		
	11,20		
	12,50		
	12,10		
	12,00		
	12,62		
	12,00		
	10,80		
	11,50		



Referenz	Messung[GG%]	Mittelwert[GG%]	Standardabw.
Schneider Weisse	2,01	2,20 2,26 2,50	2,32 0,1595

Referenz	Messung[GG%]	Mittelwert[GG%]	Standardabw.
Warsteiner	2,11	2,26 2,20 2,81 3,00 2,50 2,70 2,30 2,56 2,50 2,80 2,20 2,50	2,53 0,2615

### **Bonus-Referenz-Messmethode**

Als kleine Wiedergutmachung für die langsame Bearbeitung der Messwerte, die Ihr so fleißig eingeschickt habt und unter Berücksichtigung des im HBF häufiger aufgetauchten Themas „Bierfarbe“ habe ich noch eine ebenfalls auf Referenzflüssigkeiten basierende Messmethode. Die Idee stammt – laut Hubert – von George Fix.

Die Bierfarbe in der Kunsteinheit „EBC“ hängt bei der Messung zum einen von der Schichtdicke der vermessenen Flüssigkeitsprobe und von der Konzentration der Farbstoffmoleküle ab, es gilt also:

$$c_1 d_1 = c_2 d_2$$

Das bedeutet, dass eine unbekannte Farbe durch den Vergleich mit einer durch Verdünnen – einfachere Methode – oder unterschiedlich dicke Messgefäße - im Optimalfall rechteckige Küvetten, kompliziertere Methode – hergestellten Vergleichslösung gemessen werden kann.

Als Vergleichslösung bieten sich hier natürlich auch wieder kommerzielle Biere an, die von einer großen Brauerei möglichst einheitlich hergestellt und in ganz HBF-Land vertrieben werden. Dafür habe ich mir diesmal zum einen Köstritzer Schwarzbier und Bitburger Pils ausgesucht, weil es mir hier gelungen ist an die Farbwerte mit einer Schwankungsbreite zu kommen:

Bitburger Pils                      6,4 +/- 0,2 EBC

Köstritzer Schwarzbier        96,0 +/- 5,0 EBC

(Anmerkung dazu aus der entsprechenden Email: „Natürlich verändern sich alle Werte im Laufe der Zeit, insofern sind sie natürlich ohne Gewähr“)

Die MEBAK schreibt in der Analysenvorschrift für Farbmessungen von dunklen Bieren die Verdünnung auf eine Farbe zwischen 20 und 27 EBC vor.