

Technische Universität München
Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I

DER EINFLUSS DER DARRTECHNOLOGIE AUF DIE MALZ- UND BIERQUALITÄT

vorgelegt von

Clemens Forster

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft der Technischen Universität München - Weihenstephan zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ. Prof. Dr. W. Back
1. Prüfer:	Univ. Prof. (em.) Dr. L. Narziß
2. Prüfer:	Prof. Dr. H. Miedaner

Die Dissertation wurde am 19.11.1996 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft am 11.12.1996 angenommen.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von 1992 bis 1995 am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I der Technischen Universität München in Weihenstephan angefertigt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ludwig Narziß möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas sowie für seine zahlreichen Hinweise und wertvollen Anregungen danken, die zur Durchführung und Gestaltung dieser Arbeit führten.

Herrn Prof. Dr. Werner Back möchte ich für die wohlwollende Unterstützung und die Möglichkeit danken, die Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Miedaner für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung in technologischen und analytischen Fragen.

Einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit haben die Herren Günther Walter, Holger Bißbort, Georg Stettner, Dietmar Kaltner, Robert Stangl und Olaf Schottdorf im Rahmen von Diplom- und Semesterarbeiten beigetragen.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I möchte ich für die freundliche Aufnahme und ihre Unterstützung und Verständnis danken, die sie meiner Arbeit entgegengebracht haben.

Zuguterletzt möchte ich mich bei der Wissenschaftlichen Station München e.V. für die finanzielle Förderung dieses Forschungsvorhabens bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT ZUM THEMA MALZAROMASTOFFE	3
3	FLÜCHTIGE AROMASTOFFE IN MALZ UND DEREN GENESE	7
3.1	AROMASTOFFE AUS DEM LIPIDSTOFFWECHSEL DER GERSTE	7
3.2	MAILLARDREAKTIONSPRODUKTE	8
3.2.1	Furane, Furanone und γ -Pyranone	11
3.2.2	Karamelisierung von Zuckern	11
3.2.3	Streckerabbau von Aminosäuren.....	12
3.2.4	Pyrrrole, Pyridine, Pyrrolizine und Oxazine.....	12
3.2.5	Schwefelhaltige und sauerstoffhaltige N-Heterocyclen	13
3.2.6	Schwefelhaltige Verbindungen.....	13
3.2.7	Pyrazine	14
3.2.8	Farbige Maillardreaktionsprodukte (Melanoidine).....	14
3.3	AROMASTOFFE AUS DER FRAGMENTIERUNG VON PHENOLCARBONSÄUREN	15
3.4	TERPENE	15
3.5	ESTER	15
4	MATERIAL UND METHODEN	16
4.1	ANALYTISCHE METHODEN	16
4.1.1	Chemisch-technische Analysen	16
4.1.1.1	Gerstenanalysen.....	16
4.1.1.2	Malzanalysen	16
4.1.1.3	Würzeanalysen.....	17
4.1.1.4	Bieranalysen	18
4.1.2	Gaschromatographische Analysen.....	18
4.1.2.1	N-Heterocyclen in Malz, Würze und Bier.....	18
4.1.2.2	Massenspektrometrische Bestimmung der N-Heterocyclen in Malz	23
4.1.2.3	Wasserdampfvlüchtige Aromastoffe in Malz und Würze.....	24
4.1.2.4	Massenspektrometrische Bestimmung der Aromastoffe in Malz.....	31
4.1.2.5	Dimethylsulfid und seine Vorstufen in Malz, Würze und Bier	31
4.1.2.6	Wasserdampfvlüchtige Aromastoffe in Bier.....	34
4.1.2.7	Höhere Alkohole und Ester in Bier	36
4.1.2.8	Vicinale Diketone in Bier	38
4.1.3	Sensorische Analysen	39
4.1.3.1	Verkostung nach DLG.....	39
4.1.3.2	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	39
4.2	MALZHERSTELLUNG	40
4.2.1	Gerste.....	40

4.2.1.1	Veränderung der Gerste bei der Lagerung.....	41
4.2.2	Weichen und Keimen	42
4.2.3	Darren	43
4.2.3.1	Pilotdarre.....	43
4.2.3.2	Durchführung des Darrens.....	49
4.3	WÜRZE- UND BIERHERSTELLUNG	50
4.4	FORCIERTE ALTERUNG DER ABGEFÜLLTEN BIERE	52
5	BESCHREIBUNG DER DARRVERSUCHE.....	53
5.1	ÜBERSICHT ÜBER DIE EINZELNEN VERSUCHSREIHEN	53
5.2	REPRODUZIERBARKEITSVERSUCHE.....	53
5.3	SCHWELKVERSUCHE	55
5.4	ABDARRVERSUCHE.....	57
5.5	REAKTIONSKINETIK BEIM DARREN.....	58
5.5.1	Reaktionskinetik bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen.....	59
5.5.2	Reaktionskinetik beim Abdarren mit unterschiedlichem Wassergehalt.....	60
5.6	VARIATION DER AUFHEIZRATE BEIM ABDARREN	60
5.7	VERGLEICH EINHORDENDARRE UND ZWEIHORDENDARRE	61
5.8	DUNKLES MALZ	62
5.8.1	helle Schwelke	63
5.8.2	dunkle Schwelke.....	63
6	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
6.1	REPRODUZIERBARKEIT DER VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	65
6.1.1	statistische Beurteilung der chemisch-technischen Analysenergebnisse	65
6.1.2	statistische Beurteilung der gaschromatographischen Analysenergebnisse	67
6.2	VERÄNDERUNG DER AROMASTOFFE IM MALZ WÄHREND DES DARRENS.....	68
6.2.1	Aromastoffe, die beim Darren gebildet werden	68
6.2.2	Aromastoffe, deren Konzentration beim Darren abnimmt	70
6.2.2.1	Aromastoffe, deren Konzentration während des Schwelkens absinkt.....	71
6.2.2.2	Aromastoffe, deren Gehalt beim Schwelken abnimmt und beim Abdarren einen Anstieg erfährt.....	73
6.3	VERSCHIEDENE SCHWELKVERFAHREN	74
6.3.1	Die Veränderungen während des Schwelkens.....	74
6.3.1.1	Wassergehalt.....	74
6.3.1.2	DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl.....	77
6.3.1.3	Aromastoffe	80
6.3.2	Die Malze.....	81
6.3.2.1	chemisch-technische Analysen.....	81
6.3.2.2	gaschromatographische Analysen	84
6.3.3	Die Würzen.....	89
6.3.3.1	chemisch-technische Analysen.....	89

6.3.3.2	gaschromatographische Analysen	90
6.3.4	Die Biere	94
6.3.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung der Schwelkversuche.....	100
6.4	UNTERSCHIEDLICHE ABDARRTEMPERATUREN.....	106
6.4.1	Die Veränderungen während der Abdarrphase.....	106
6.4.1.1	Wassergehalt.....	106
6.4.1.2	Thiobarbitursäurezahl	107
6.4.1.3	DMS-Precursor	108
6.4.1.4	Aromastoffe	108
6.4.2	Die Malze.....	110
6.4.2.1	chemisch-technische Analysen.....	110
6.4.2.2	gaschromatographische Analysen	113
6.4.3	Die Würzen.....	118
6.4.3.1	chemisch-technische Analysen.....	118
6.4.3.2	gaschromatographische Analysen	119
6.4.4	Die Biere	121
6.4.4.1	chemisch-technische Analysen.....	121
6.4.4.2	gaschromatographische Analysen	123
6.4.4.3	sensorische Analysen.....	129
6.4.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung der Abdarrversuche	131
6.5	REAKTIONSKINETIK BEIM ABDARREN	136
6.5.1	Reaktionskinetik bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen.....	136
6.5.1.1	Wassergehalt.....	136
6.5.1.2	DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl.....	137
6.5.1.3	Aromastoffe	141
6.5.2	Malze mit definierter TBZ und DMS-P-Gehalt.....	141
6.5.2.1	Die Malze.....	143
6.5.2.2	Die Würzen.....	145
6.5.2.3	Die Biere	146
6.5.3	Reaktionskinetik bei unterschiedlichem Wassergehalt	150
6.5.3.1	DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl.....	150
6.5.3.2	Aromastoffe	152
6.5.4	Zusammenfassung und Schlußfolgerung der Versuche zur Reaktionskinetik beim Abdarren	153
6.6	VARIATION DER AUFHEIZRATE BEIM ABDARREN	154
6.6.1	Die Malze.....	154
6.6.1.1	chemisch-technische Analysen.....	154
6.6.1.2	Aromastoffe	156
6.6.2	Die Würzen.....	156
6.6.2.1	chemisch-technische Analysen.....	156
6.6.2.2	Aromastoffe	157
6.6.3	Die Biere.....	157
6.6.3.1	chemisch-technische Analysen.....	157
6.6.3.2	Aromastoffe	158
6.6.3.3	sensorische Analysen.....	159
6.6.4	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	160
6.7	VERGLEICH VON EINHORDEN- UND ZWEIHORDENDARRBETRIEB	161
6.7.1	Die Malze.....	161
6.7.1.1	chemisch-technische Analysen.....	161

VII

6.7.1.2	Aromastoffe	162
6.7.2	Die Würzen.....	163
6.7.2.1	chemisch-technische Analysen.....	163
6.7.2.2	Aromastoffe	164
6.7.3	Die Biere.....	165
6.7.3.1	chemisch-technische Analysen.....	165
6.7.3.2	Aromastoffe	165
6.7.3.3	sensorische Analysen.....	167
6.7.4	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	168
6.8	VARIATION DES SCHWELKVERFAHRENS BEI DUNKLEM MALZ	169
6.8.1	Die Malze.....	169
6.8.1.1	chemisch-technische Analysen.....	169
6.8.1.2	Aromastoffe	171
6.8.2	Die Würzen.....	173
6.8.2.1	chemisch-technische Analysen.....	173
6.8.2.2	Aromastoffe	174
6.8.3	Die Biere.....	174
6.8.3.1	chemisch-technische Analysen.....	174
6.8.3.2	Aromastoffe	175
6.8.3.3	sensorische Analysen.....	177
6.8.4	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	177
6.9	VARIATION DER MALZSCHÜTTUNG BEI DER HERSTELLUNG DUNKLER BIERE.....	178
6.9.1	Unterschiedlicher Schüttungsanteil von dunklem Malz	178
6.9.1.1	Die Würzen.....	179
6.9.1.2	Die Biere.....	181
6.9.1.3	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	184
6.9.2	Verschiedene Spezialmalze bei gleicher Gesamtfarbe der Malzschüttung	184
6.9.2.1	Die Malze.....	185
6.9.2.2	Die Würzen.....	186
6.9.2.3	Die Biere.....	188
6.9.2.4	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	192
7	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG	194
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	197
9	TABELLENANHANG.....	204

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

%	Prozent			
% F	relative Luftfeuchtigkeit		γ	gamma
α	alpha		φ	relative Luftfeuchtigkeit
β	beta		Σ	Summe
Φ	Durchschnitt		Δ	Wärme
			(E)-	trans-

(Z)-	cis-	ISTD	Interner Standard
°C	Grad Celsius	Istw.	Istwert
5%-Ph-	5% Phenyl-95%-	KI	Konfidenzintervall
95%MeSi	an Kapillar-Film	Konz.	Konzentration
ac-	acetyl-	korresp.	korrespondierend
Acetyl-	Acetyl-Coenzym A	lfr.	lufttrocken
CoA		LOOH	Linolsäure
AH	Anhang	max.	maximal
AL	Abluft	me-	methyl-
AW	Ausschlagwürze	MEBAK	Mitteuropäische Brautechni- sche Analysenkommission
a _w	Wasseraktivität	min.	Minute
ber.	berechnet	MS	Massenspektrometer
bez.	bezogen	MS	Mehl-Schrot
bzw.	beziehungsweise	MTS	Malztrockensubstanz
c	Konzentration	MW	Mittelwert
c-	cis-	N-	Stickstoff-
ca.	zirka	n.a.	nicht auswertbar
CO ₂	Kohlensäure	n.n.	nicht nachweisbar
CPP	Cyclopentapyrazin	norm.	normal
d	Tag	NPD	Stickstoff-Phosphor selektiver Detektor
dest.	destilliert	p-	para-
d _i	Innendurchmesser	p.A.	zur Analyse
dihy-	dihydro-	Pa	Pascal
Diss.	Dissertation	PC	Personal Computer
DLG	Deutsche Landwirtschaftsge- sellschaft	PFV	Pfannevoll-Würze
DM	Darmmalz	ppb	parts per billion
DMS	Dimethylsulfid	ppm	parts per million
DMS-P	Dimethylsulfid-Precursor	r	Korrelationskoeffizient
DNPH	Dinitrophenylhydrazin	red.	reduzierend
EBC	European Brewery Convention	rel.	relativ
ECD	Elektroneneinfangdetektor	RS	Referenzsubstanz
et-	ethyl-	R _t	Retentionszeit
exp	Exponent	s	Standardabweichung
F-Abluft	relative Feuchtigkeit der Abluft	S-	Schwefel-
FAN	freier Aminostickstoff	S.	Schicht
FID	Flammenionisationsdetektor	scheinb.	scheinbar
FL	Frischlufte	Sollw.	Sollwert
FPD	flammenphotometrischer De- tektor	Sp.	Spuren
g-	gamma-	sre	Säure
GC	Gaschromatograph	T	Temperatur
gew.	gewichtet	t	Zeit
GG-	Gewichts/Gewichts-	T-Abluft	Temperatur der Abluft
GV-	Gewichts/Volums-	T-FrLuft	Temperatur der Frischluft
h	Höhe	T-Gutob	Temperatur in der oberen Malz- schicht
h	Stunde	T-Gutunt	Temperatur in der unteren Malzschicht
H	Wasserstoff	t _a	Außentemperatur
H ₂ O	Wasser bzw. Wassergehalt		
HMF	Hydroxymethylfurfural		

TBZ	Thiobarbitursäurezahl	usw.	und so weiter
Temp.	Temperatur	Vergär-	Vergärungsgrad
tr-	trans-	ungsg.	
TU,	Technische Universität	vgl.	vergleiche
T.U.	Technische Universität	VK	Variationskoeffizient
T _{üH}	Temperatur über der Horde (Ablufttemperatur)	Vollmun-	Vollmundigkeit
T _{uH}	Temperatur unter der Horde	digk.	
U/min.	Umdrehungen pro Minute	VZ	Verhältniszahl
üH	über der Horde	wfr.	wasserfrei
UL	Umluft	wirkl.	wirklich
		z.B.	zum Beispiel

Aust. N.Z. Sect.	Australian and New Zealand Section
Fak. Brau Lemi u. Milchw.	Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft
Food Chem.	Food Chemistry
J. Agric. Food Chem.	Journal of Agriculture and Food Chemistry
J. Food Sci.	Journal of Food Science
J. Inst. Brew.	Journal of the Institute of Brewing
J. Proc. Conv. Inst. Brew.	Journal of the Proceedings of the Convention of the Insti- tute of Brewing
J. Sci. Food Agr.	Journal of the Science of Food and Agriculture
Monatsschr. Brau.	Monatsschrift für Brauereiwissenschaft
Proc. Congr. Eur. Brew. Conv.	Proceedings of the Congress of the European Brewery Convention
Z. Lebensm. Unters. Forsch.	Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Zahlreiche Arbeiten der jüngeren Vergangenheit haben die Veränderung von Inhaltsstoffen des Malzes und die Bildung von flüchtigen Substanzen in Hinblick auf eine mögliche Beeinflussung der Geschmacksstabilität des Bieres zum Inhalt. Dabei stehen großteils die aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste stammenden Zwischen- und Endprodukte im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Die hierbei beteiligten Reaktionsmechanismen sind enzymatischer und thermisch-oxidativer Natur und finden hauptsächlich während der Keimung und des Schwelkens des Malzes statt.

Weniger Beachtung fanden bisher die in der Darrphase ablaufenden chemischen Reaktionen, bei denen neben der Farbgebung eine Vielzahl flüchtiger Verbindungen im Rahmen der Maillardreaktion und des Streckerabbaus der Aminosäuren entstehen. Die hierbei gebildeten flüchtigen Substanzen als auch deren Vorläufer unterliegen bei der Bierbereitung weitreichenden Veränderungen und tragen zum Aroma des Bieres bei.

Da bei der geschmacklichen Veränderung von Bier während der Alterung auch Carbonylverbindungen beteiligt sind, die beim Darren gebildet werden, liegt es nahe, daß die beim Darren ablaufenden chemischen Reaktionen einen Einfluß auf die Geschmacksstabilität von Bier haben. Neben der direkten Beteiligung dieser Aromastoffe am Alterungsgeschmack können aber auch beim Darren gebildete prooxidative und antioxidative Substanzen indirekt Einfluß auf die Geschmacksstabilität des Bieres nehmen.

Über die Veränderung von nichtflüchtigen Inhaltsstoffen des Malzes und von Enzymen während des Schwelkens und Darrens wurde in anderen Arbeiten schon ausführlich berichtet^{1,2,3}. Schwerpunkt dieser Arbeit soll es sein, die Bildung und Veränderung von flüchtigen Aromasubstanzen während des Darrprozesses und ihre Auswirkung auf das Aroma und die Geschmacksstabilität des Bieres zu untersuchen.

Um den in der Praxis anzutreffenden Darrkonstruktionen Rechnung zu tragen, war es notwendig, eine geeignete Versuchsanlage in Form einer computergesteuerten Einhordenhochleistungsdarre im 20 kg Maßstab zu planen und in Betrieb zu nehmen. Mit dieser Pilotdarre sollten die für das Schwelken und Abdarren maßgeblichen Parameter variiert werden. Der beim Ab-

¹Stippler, K.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1975

²Rusitzka, P.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1976

³Sekin, Y.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1973

darren notwendige Kompromiß zwischen Minimierung der thermischen Belastung und Reduktion des Dimethylsulfid-Precursors gab Anlaß, die Reaktionskinetik der hierbei beteiligten Aromakomponenten darzustellen.

Die Veränderungen im Aromaprofil des Darrmalzes wurden mit einer geeigneten gaschromatographischen Analytik untersucht, welche mit der gängigen chemisch-technischen Malzanalytik begleitet wurde. Die erhaltenen definiert hergestellten Malze wurden im Pilotmaßstab verbraut und die Aromastoffe vom Malz über die einzelnen Stadien des Brauprozesses bis in das Endprodukt Bier verfolgt.

Neben der Variation von Schwelk- und Abdarrtemperaturen sollten spezielle Darrverfahren wie der Keimdarrkasten, der Zweihordendarrbetrieb, unterschiedliche Aufheizraten beim Schwelken und Darren, die Herstellung von dunklem Malz und unterschiedliche Malzschüttungen bei der Herstellung von dunklem Bier untersucht werden.

Aufgrund der Aktualität des Themas Mindesthaltbarkeitsdatum und Geschmacksstabilität der Biere sollten mit einer am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I etablierten Methode auch die Auswirkungen der verschiedenen Darrverfahren auf das Alterungsverhalten der Biere untersucht werden.

2 LITERATURÜBERSICHT ZUM THEMA MALZAROMASTOFFE

Erste Untersuchungen über flüchtige Carbonylverbindungen in Gerste und Malz wurden 1964 von Damm und Kringstad⁴ durchgeführt. Sie trieben dabei aus Gersten- bzw. Malzmaischen diese Stoffe mit einem CO₂-Strom aus und fällten die Aldehyde als 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH). Diese wurden dann dünnschichtchromatographisch getrennt. Dabei wurden folgende Carbonyle identifiziert: Acetaldehyd, Propanal, Isobutanal, 2-Methylbutanal und Aceton. Es wurde außerdem versucht, durch Aufschluß der DNPH mit α -Ketoglutar säure thermisch die Carbonylverbindungen wieder freizusetzen und gaschromatographisch zu bestimmen.

Bärwald et al.⁵ bestimmten mittels gaschromatographischer Methoden mit unterschiedlichen Detektoren wie FID, ECD und FPD einige flüchtige Aromastoffe in Gerste und Malz qualitativ. Gerste und Malz enthalten demnach als flüchtige Aromastoffe überwiegend Carbonylverbindungen. Neben den schon bereits identifizierten Aldehyden konnten desweiteren noch folgende Aromastoffe detektiert werden: Butanal, Pentanal, Diacetyl, Ethanol, Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Ethylmercaptan, Dimethylsulfid, Diethylsulfid und Dimethyldisulfid. In allen Versuchen waren im höher abgedarrten Malz mehr höhersiedende Carbonylverbindungen nachzuweisen.

Arkima und Ronkainen⁶ erfaßten unter der Verwendung der Headspace-Probenahmetechnik gaschromatographisch die Mengen an Aldehyden (C₃-C₅) sowie diejenigen von Diacetyl und 2,3-Pentandion. In Gerste konnten keine flüchtigen Carbonylverbindungen nachgewiesen werden, doch werden als Hauptkomponenten des Malzes die Aldehyde Propanal, Isobutanal und 2-Methylbutanal bestätigt. Darüberhinaus wurden als Begleitkomponenten Acetaldehyd, Butanal, Pentanal und erstmals Furfural gefunden. Dunkle Malze - geröstete Farbmälze ausgenommen - enthielten mehr Aldehyde als helle Malze.

Die unterschiedlichen Angaben in der Literatur bezüglich des Vorkommens flüchtiger Carbonylverbindungen in Gerste und Grünmalz nahm Wagner⁷ zum Anlaß für weitergehende Untersuchungen. Dabei wurden Headspace-Proben von Gersten- und Malzschrot bzw. zerkleinertem Grünmalz ohne weitere Vorbehandlung gaschromatographisch untersucht. Sowohl in

⁴Damm, E.; Kringstad, H.: J. Inst. Brew. 70 (1964), 38-42

⁵Bärwald, G.; Niefind, H.-J.; ten Hompel, U.: Monatsschr. Brau. 22 (1969), 114-117

⁶Arkima, V.; Ronkainen, P.: Monatsschr. Brau. 24 (1971), 161-163

⁷Wagner, B.: Monatsschr. Brau. 24 (1971), 285-287

Gerste und Grünmalz als auch in Darrmalz konnten bei Verwendung eines FID's qualitativ dieselben flüchtigen Carbonylverbindungen gefunden werden: Acetaldehyd, Propanal, Isobutanal, Aceton, Butanal, Methylethylketon, 2-Methylbutanal, Pentanal und Hexanal.

Erste stickstoffheterocyclische Verbindungen konnten von Nishimura und Sugibayashi⁸ in Malz nachgewiesen werden, wobei es sich um Pyrazine handelte. Kavanagh et al.⁹ untersuchten die flüchtige Fraktion von Grünmalz, Darrmalz, Würze und Bier und identifizierten mehrere Pyrazine im Darrmalz als auch in Würze und Bier. Keine Pyrazine konnten dagegen in Grünmalz gefunden werden, was andeutete, daß die Pyrazine erst beim Darren gebildet werden.

Tressl et al.^{10,11,12} identifizierten mittels einer Kombination aus Gaschromatographie und Massenspektrometrie eine Vielzahl flüchtiger Verbindungen, die bei der nicht-enzymatischen Bräunungsreaktion von reduzierenden Zuckern und Aminosäuren entstehen. In Würze konnten so Carbonylverbindungen aus dem Strecker-Abbau der Aminosäuren Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Methionin und Phenylalanin bestimmt werden. Über 20 flüchtige Komponenten konnten in Würze und Bier erstmals identifiziert werden, wobei es sich um γ -Pyrone wie Maltol und Hydroxymaltol und heterocyclische Substanzen wie Furane, Pyrrole und Pyrazine handelte. Daneben konnten in Würze Alkylphenole wie Vinylphenol und Phenoether wie 4-Vinylguajakol nachgewiesen werden, die aus den entsprechenden Phenolcarbonsäuren freigesetzt werden. Unter den nachgewiesenen Verbindungen befanden sich sehr potente Aromastoffe, die zum Bieraroma beitragen.

Nachfolgende Arbeiten konzentrierten sich auf die Untersuchung von heterocyclischen Substanzen in Malz und Würze, da ihnen ein wichtiger Anteil am Bieraroma zugeschrieben wurde. So konnten eine Vielzahl von Stickstoff-Heterocyclen wie Pyridine, Pyrazine, Pyrrole, Thiazole und Oxazole in dunklem Malz identifiziert und quantifiziert werden^{13,14,15,16,17}.

⁸Nishimura, K.; Sugibayashi, K.: in Nishimura, K.; Masuda, M.: J. Food Sci. 36 (1971), 819

⁹Kavanagh, T. E.; Steward, S. R.; Clarke, B.: J. Proc. 13th Conv. Inst. Brew. (Aust. N.Z. Sect.) 1974, 51

¹⁰Tressl, R.; Kossa, T.; Renner, R.: Monatsschr. Brau. 27 (1974), 98-102

¹¹Tressl, R.; Kossa, T.; Renner, T.: Proc. 15th Congr. Eur. Brew. Conv. 1975, 737-756

¹²Tressl, R.: Brauwelt 116 (1976), 1252-1259

¹³Harding, R. J.; Nursten, H. E.; Wren, J. J.: J. Sci. Food Agr. 28 (1977), 225-232

¹⁴Tressl, R.; Renner, R.; Kossa, T.; Köppler, H.: Proc. 16th Congr. Eur. Brew. Conv. 1977, 693-707

¹⁵Harding, R. J.; Wren, J. J.: J. Inst. Brew. 84 (1978), 41-42

¹⁶Jackson, S. W.; Hudson, J. R.: J. Inst. Brew. 84 (1978), 34-40

¹⁷Tressl, R.: Monatsschr. Brau. 32 (1979), 240-248

Von den bisher mehr als 120 erstmals identifizierten Malzaromastoffen konnten Tressl et al.^{18,19} über 50 als Lipidoxidationsprodukte der Linol- und Linolensäure determinieren. Während viele dieser Komponenten zum typischen Malzaroma beitragen, wird vermutet, daß sie in Bier als potente Fehleromakomponenten auftreten und sich negativ auf die Geschmacksstabilität des Bieres auswirken können. Es handelt sich dabei vorwiegend um gesättigte und ungesättigte aliphatische Aldehyde und Alkohole.

Andere Untersuchungen^{20,21} bestätigten, daß das Aroma von Malz von geruchs- und geschmacksaktiven flüchtigen Carbonylverbindungen dominiert wird, jedoch ein Großteil dieser Substanzen den Brauprozess nicht übersteht. Während der Gärung werden die meisten Aldehyde und Ketone des Malzes durch die Hefe in die entsprechenden Alkohole und Ester reduziert²² und können im Bier nicht mehr nachgewiesen werden. Peppard²⁰ schloß daraus, daß Spuren von anderen flüchtigen geschmacksaktiven Malzkomponenten wie Phenole, Pyrazine, Furane und γ -Pyrone, von denen viele bis ins fertige Bier gelangen, zum Bieraroma beitragen.

Tressl und Mitarbeiter²³ konnten mit Hilfe gaschromatographisch-massenspektrometrischer Methoden erstmals eine Vielzahl von Aromastoffen in Malz mit brotigen und Gebäckartigen Geruchseindrücken identifizieren, die bei der Maillardreaktion der Aminosäuren Cystein und Prolin gebildet werden. Diese Substanzen weisen zum Teil sehr niedrige Schwellenwerte auf und werden während der Gärung teilweise in sensorisch indifferente Komponenten überführt, können aber durch Pasteurisation oder thermische Belastung während der Lagerung des Bieres erneut entstehen.

Große Bedeutung auf die Bildung von flüchtigen Aromastoffen in Malz wird dem Darrprozess zugeschrieben, wie Untersuchungen von Stickstoff-Heterocyclen^{24,25,26,27} und flüchtigen Aldehyden, Alkoholen und Furanen²⁸ in unterschiedlich abgedarrten Malzen und in Spezialmalzen

¹⁸Tressl, R.; Bahri, D.; Silwar, R.: Proc. 17th Congr. Eur. Brew. Conv. 1979, 27-41

¹⁹Kossa, T.; Bahri, D.; Tressl, R.: Monatsschr. Brau. 32 (1979), 249-254

²⁰Peppard, T. L.; Sheelagh, A. H.; Laws, D. R.: Flavour 81'. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1981; S. 579-597

²¹Farley, D. R.; Nursten, H. E.: J. Sci. Food Agric. 31 (1980), 386-396

²²Peppard, T. L.; Halsey, S. A.: J. Inst. Brew. 87 (1981), 386-390

²³Tressl, R.; Grünwald, K. G.; Silwar, R.; Helak, B.: Proc. 18th Congr. Eur. Brew. Conv. 1981, 391-403

²⁴Narziß, L.; Miedaner, H.; Schwill, A.; Schmidt, R.: Monatsschrift für Brauwissenschaft 38 (1985), 128-136

²⁵Koch, M.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1987

²⁶Narziß, L.; Miedaner, H.; Koch, M.: Monatsschrift für Brauwissenschaft 41 (1988), 344-352

²⁷Narziß, L.; Miedaner, H.; Koch, M.: Monatsschrift für Brauwissenschaft 42 (1989), 232-242

²⁸Seaton, J. C.: Proc. 21st Congr. Eur. Brew. Conv. 1987, 177-188

ergaben. So variierten die Konzentrationen der untersuchten flüchtigen Substanzen erheblich in Abhängigkeit vom Schwelkverfahren, der Abdarrtemperatur und dem Röstprozeß.

Jüngste Untersuchungen^{29,30} mit Hilfe der Aromaextraktverdünnungsanalyse haben gezeigt, daß 2- und 3-Methylbutanal die höchsten Verdünnungsfaktoren für einen malzigen Geruchseindruck in Röstmalz aufweisen. Ethylmethylpyrazine und Maltol können zu einem malzigen und spelzenartigen Geruchseindruck beitragen. Die Gehalte von 2- und 3-Methylbutanal erfuhren eine drastische Zunahme während des Röstvorgangs.

²⁹Beal, A. D.; Mottram, D. S.: J. Sci. Food Agr. 61 (1993), 17-22

³⁰Beal, A. D.; Mottram, D. S.: J. Agric. Food Chem. 42 (1994), 2880-2884

3 FLÜCHTIGE AROMASTOFFE IN MALZ UND DEREN GENESE

In Malz wurden bisher eine Vielzahl von flüchtigen Aromastoffen identifiziert (siehe Kapitel 2), die zum Teil sehr unterschiedliche Bildungsmechanismen aufweisen. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Bildungswege von Aromastoffen im Malz gegeben werden, wobei das Hauptaugenmerk auf die durch thermische Reaktionen gebildeten Aromastoffe gelegt wird.

3.1 Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste

Die Bildung von flüchtigen Aromastoffen aus dem Lipidabbau der Gerste wurde bereits in zahlreichen Arbeiten^{31,32,33,34} detailliert beschrieben. Als erster Schritt erfolgt die enzymatische Spaltung der Triacylglyceride durch Triacylglycerid-Lipasen, wodurch Fettsäuren freigesetzt werden, die somit einer weiteren Fragmentierung zugänglich gemacht werden. Der Abbau der Triacylglyceride erfolgt in erster Linie während der Weich- und Keimphase des Mälzens. Hauptabbauprodukte der Lipide sind die Linol- und Linolensäure, die durch folgende Reaktionen weiter in flüchtige Substanzen abgebaut werden können:

- enzymatische Oxidation der Linol- und Linolensäure:
Durch das Enzym Lipoxygenase werden die Linol- und Linolensäure unter Beteiligung von atmosphärischem Sauerstoff zu den entsprechenden Hydroperoxysäuren katalysiert. Diese können zum einen durch das Enzym Isomerase und zum anderen durch β -Spaltung oder mit Hilfe eines ionischen Mechanismus weiter abgebaut werden³².
- thermisch-oxidativer Abbau von Linol- und Linolensäure:
Die Autoxidation der ungesättigten Fettsäuren ist eine katalytisch gestartete Kettenreaktion. Im weiteren Reaktionsverlauf werden Peroxyradikale gebildet, die mit einem Molekül Linolensäure zu 9-LOOH und 13-LOOH sowie neuen Radikalen reagieren. Unter Einwirkung von Licht, Temperatur sowie Katalysatoren fragmentieren die Hydroperoxide zu geschmacks- und geruchsintensiven Carbonylverbindungen und Alkoholen und zu Säuren³².

³¹Tressl, R.; Bahri, D.; Silwar, R.: Proc. 17th Congr. Eur. Brew. Conv. 1979, 27-41

³²Kossa, T.; Bahri, D.; Tressl, R.: Monatsschr. Brau. 32 (1979), 249-254

³³Ketterer, M.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1994

³⁴Kretschmer, H.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1996

Die Lipidoxidationsprodukte in Malz umfassen gesättigte und ungesättigte Aldehyde, Ketone und Alkohole sowie γ -Lactone und Furanderivate. In Tabelle 3.1 sind die mit der unter 4.1.2.3 beschriebenen Methode analysierten flüchtigen Aromastoffe aus dem Lipidabbau dargestellt.

Tabelle 3.1: Flüchtige Aromastoffe aus dem Lipidabbau

Aldehyde	Ketone	Alkohole	Lactone	Furane
Pentanal	2-Pentanon	1-Pentanol	γ -Octalacton	Pentyl-Furan
Hexanal	2-Hexanon	1-Hexanol	γ -Nonalacton	
Heptanal	2-Heptanon	1-Octanol		
Octanal	2-Nonanon	Dodecanol		
Nonanal	2-Decanon	tr-2-Hexen-1-ol		
tr,2-Hexenal	2-Undecanon	1-Penten-3-ol		
tr,2-Heptenal	2-Tridecanon	1-Octen-3-ol		
tr,2-Octenal	3-Octen-2-on			
tr,2-Nonenal				
tr,tr-2,4-Heptadienal				
tr,tr-2,4-Octadienal				
tr,tr-2,4-Nonadienal				
tr,2-cis,6-Nonadienal				
tr,2-cis,4-Decadienal				
tr,tr-2,4-Decadienal				

3.2 Maillardreaktionsprodukte

Während des Darrens herrschen die notwendigen Reaktionsbedingungen vor, die zu einer Vielzahl von Verbindungen aus der Maillardreaktion, der nicht-enzymatischen Bräunungsreaktion zwischen Aminoverbindungen und reduzierenden Zuckern, führen. Dabei versteht man unter Maillardreaktion ein Konglomerat verschiedenartigster Verbindungen, an deren Ende nicht nur braune Melanoidine gebildet werden, sondern als deren Resultat eine große Anzahl niedermolekularer, flüchtiger Verbindungen entstehen³⁵.

Der Reaktionsverlauf und damit das Spektrum der gebildeten Substanzen im Rahmen der Maillardreaktion hängt von den Parametern Temperatur, Zeit, Wassergehalt bzw. Wasseraktivität, pH-Wert und Konzentration und Art der Reaktanten ab^{36,37,38}.

In Modelluntersuchungen hat sich gezeigt, daß die nicht-enzymatische Bräunung eine exponentielle Zunahme mit der Temperatur erfährt. Darüber hinaus bewirkt eine Temperaturerhö-

³⁵Baltes, W.: Lebensmittelchemie 47 (1993), 9-14

³⁶Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 1987

³⁷Benzing-Purdie, L. M.; Ripmeester, J. A.; Ratcliffe C. I.: J. Agric. Food Chem. 33 (1985), 31-33

³⁸Nursten, H. E.: Food Chem. 6 (1981), 263-277

hung bei äquimolarer Menge der Ausgangsreaktanten eine Zunahme des aromatischen Charakters sowohl der hoch- als auch der niedermolekularen Reaktionsprodukte³⁷. Ein Überschuß der reduzierenden Zucker gegenüber den Aminosäuren fördert die Bildungsrate der Maillardreaktion, wobei die Abnahme der Zucker und Aminosäuren einer Reaktion 1. Ordnung folgt³⁹. Höhere pH-Werte fördern die Bildung von Verbindungen mit einem Karamelaroma⁴⁰ und röstartigem Aroma⁴¹.

Neben dem Aromawert besitzen flüchtige Maillardreaktionsprodukte auch antioxidative Eigenschaften⁴². Die stärkste antioxidative Aktivität zeigten Dimethylhydroxyfuranone, gefolgt von Oxazolen und schließlich Thiazolen. Trimethylpyrazine zeigten dagegen keine antioxidative Aktivität⁴³.

Im ersten Schritt der Maillardreaktion reagiert die Carbonylgruppe der Monosaccharide mit der Aminokomponente von Aminosäuren oder Aminen unter Wasserabspaltung zum Imin und unter Cyclisierung zum Glykosylamin (N-Glykosid). Die aus Aldosen entstehenden Aldosylamine werden über eine Amadori-Umlagerung in 1-Amino-1-desoxy-ketosen (Amadori-Komponente) überführt, welche mit ihrer Endiolform im Gleichgewicht stehen. Entsprechend können die aus Ketosen entstehenden Ketosylamine über die Heyns-Umlagerung zu 2-Amino-2-desoxy-aldosen umgewandelt werden³⁶.

Die nachfolgenden Reaktionswege gehen sowohl von der Endiol- als auch von der Ketoform aus.

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die möglichen Bildungswege und daraus entstehender Reaktionsprodukte im Rahmen der Maillardreaktion.

³⁹Baisier, W. M.; Labuzza, T. P.: *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992), 707-713

⁴⁰Przybylski, R.; Kaminski, E.: *Nahrung* 27 (1983), 487-496

⁴¹Yeo, H. C.; Shibamoto, T.: *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991), 370-373

⁴²Maillard, M.-N.; Berset, C.: *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995), 1789-1793

⁴³Eiserich, J. P.; Macku, C.; Shibamoto, T.: *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992), 1982-1988

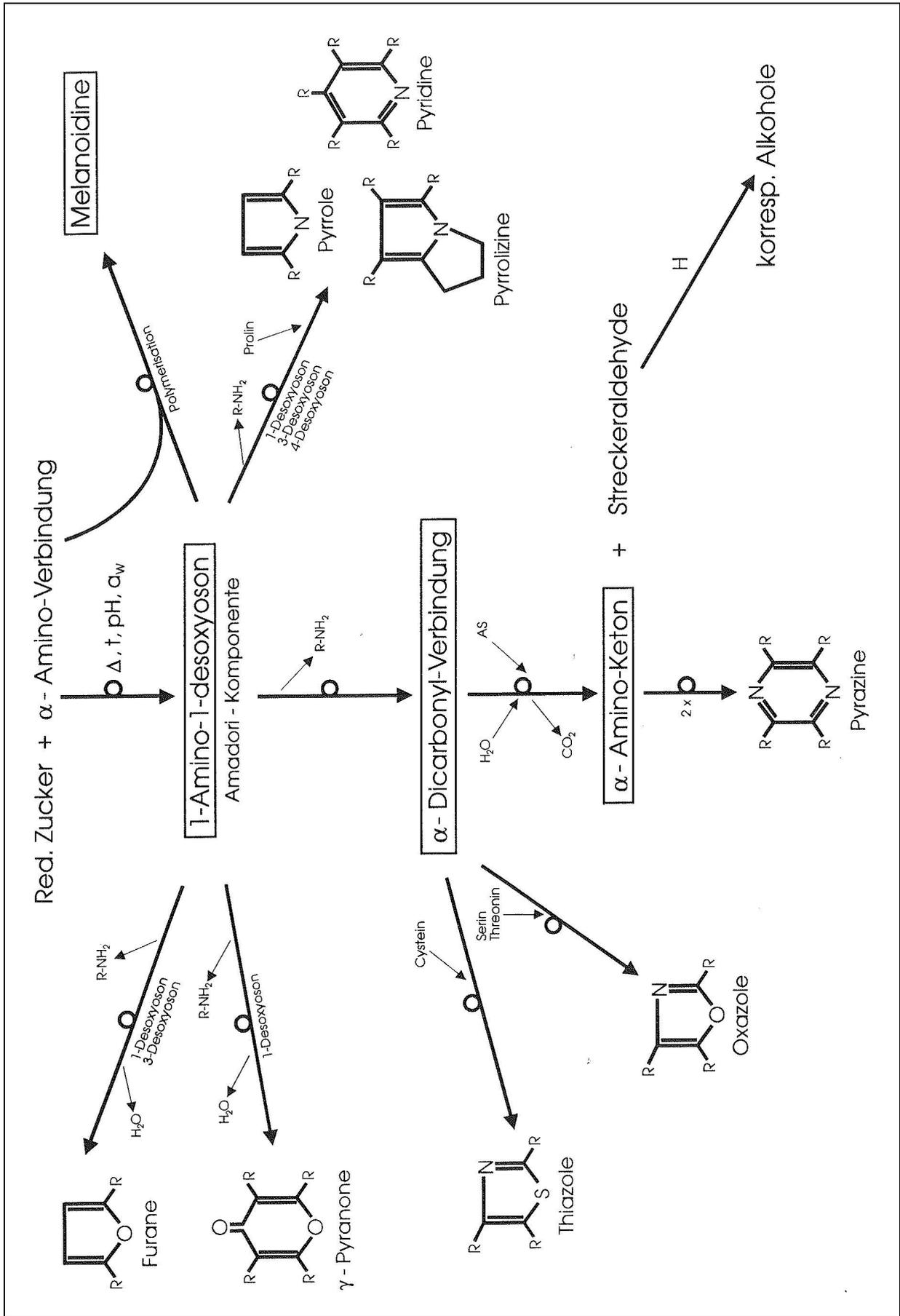


Abbildung 3.1: Bildung von Maillardreaktionsprodukten im Malz

3.2.1 Furane, Furanone und γ -Pyranone

Zum einen kann die Endiolform des 1-Amino-1-desoxy-ketosons unter Abspaltung eines Amins zu 3-Desoxyoson reagieren, welches unter Wasserabspaltung und Cyclisierung zu Furanderivaten führt. Aus Pentosen entsteht 2-Furfural, aus Hexosen und Hexulosen 5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF) sowie 5-Methyl-2-furfural. In Anwesenheit von primären Aminen können Pyrrol- und Pyridinderivate entstehen.

Über die 2,3-Enolisierung des Amadori-Umlagerungsproduktes kann 1-Desoxyoson entstehen, welches über entsprechende Zwischenstufen unter Wasserabspaltung und Cyclisierung zu γ -Pyranonen wie Maltol, zu Furanen wie Isomaltol und 2-Acetylfuran und zu Furanonen wie Furaneol führen kann.

Über das 4-Desoxyoson, welches durch OH-Eliminierung in der 4-Position der Glucose entstehen kann, wird die Bildung von Hydroxyacetylfuran und in Gegenwart von primären Aminen die Bildung von Hydroxyacetylpyrrol und Pyridinderivaten erklärt⁴⁴.

3.2.2 Karamelisierung von Zuckern

Bei der Karamelisierung von Zuckern entstehen sowohl braun gefärbte Produkte mit typischem Karamelaroma als auch flüchtige aromaaktive Substanzen. Die Reaktionen entsprechen im Prinzip den bei der Maillardreaktion dargestellten, nur daß das 3-Desoxyoson direkt aus den entsprechenden Hexosen über die 1,2-Enolisierung entsteht. Damit wird wiederum aus Hexosen HMF und aus Pentosen 2-Furfural gebildet. Über verschiedene Desoxyoson-Stufen entstehen bei der Karamelisierung von Zuckern somit ebenfalls verschiedene Furane und γ -Pyranone, wobei der Abbau über 3- und 4-Desoxyverbindungen überwiegt⁴⁵.

⁴⁴Baltes, W.: Lebensmittelchemie 47 (1993), 9-14

⁴⁵Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 1987

3.2.3 Streckerabbau von Aminosäuren

Die im Verlauf der Maillardreaktion als Zwischen- und Endprodukte der anderen Reaktionsfolgen gebildeten α -Dicarbonylverbindungen wie z.B. Diacetyl, Methylglyoxal und Hydroxydiacetyl führen zusammen mit Aminosäuren unter Transaminierung zu den sogenannten Streckeraldehyden, α -Aminoketonen und CO_2 ⁴⁵. Die Streckeraldehyde können weiter in die korrespondierenden Alkohole und Säuren disproportioniert werden. 2-Phenylethanal kann darüberhinaus mit anderen Carbonylverbindungen über eine Aldolkondensation 2-Phenylalkenale bilden, wie 2-Phenyl-2-butenal und 5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal^{46,47}.

Tabelle 3.2: Aminosäuren und korrespondierende Aldehyde aus dem Streckerabbau

Aminosäure	Streckeraldehyd
Glycin	Formaldehyd
Alanin	Acetaldehyd
Valin	2-Methylpropanal
Leucin	3-Methylbutanal
Isoleucin	2-Methylbutanal
Phenylalanin	2-Phenylethanal
Phenylglycin ²⁸	Benzaldehyd
Cystein	2-Mercaptoethanal
Methionin	Methional

3.2.4 Pyrrole, Pyridine, Pyrrolizine und Oxazine

Die sekundären Aminosäuren Prolin und Hydroxyprolin, die keinen Streckerabbau ergeben, werden bevorzugt in N-alkylierte Pyrrole überführt⁴⁸.

Pyrrolizine und Oxazine^{49,50,51} werden bei der Reaktion von Prolin mit 1- und 3-Desoxyosonen über eine Aldolkondensation und anschließender Cyclisierung gebildet. Auf diesem Weg entsteht 5-Acetyl-2,3-dihydro-1(H)-pyrrolizin⁵² bei der Reaktion von Prolin mit 1-Desoxypentose und Maltosaxin (8-oxo-1,2,3,3a,5,6,7,8-octahydrocyclopenta[d]pyrrolo-[2,1-b][1,3]oxazine)^{53,54} bei der Umsetzung von Prolin mit 1-Desoxyhexose.

⁴⁶Tressl, R.: Monatsschr. Brau. 32 (1979), 240-248

⁴⁷Kossa, T.; Bahri, D.; Tressl, R.: Monatsschr. Brau. 32 (1979), 249-254

⁴⁸Tressl, R.; Grünewald, K. G.; Kersten, E.; Rewicki, D.: J. Agric. Food Chem. 34 (1986), 347-350

⁴⁹Tressl, R.; Grünewald, K. G.; Silwar, R.; Helak, B.: Proc. 18th Congr. Eur. Brew. Conv. 1981, 391-403

⁵⁰Tressl, R.; Grünewald, K. G.; Helak, B.: Flavour 81'. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1981; S. 397-416

⁵¹Tressl, R.; Helak, B.; Martin, N.: Proc. 20th Congr. Eur. Brew. Conv. 1985

⁵²Tressl, R.; Rewicki, D.; Helak, B.; Kamperschröer, H.; Martin, N.: J. Agric. Food Chem. 33 (1985), 919-928

⁵³Tressl, R.; Helak, B.; Kersten, E.: J. Agric. Food Chem. 41 (1993), 547-553

⁵⁴Yaylayan, V. A.; Mandeville, S.: J. Agric. Food Chem. 42 (1994), 1841-1844

3.2.5 Schwefelhaltige und sauerstoffhaltige N-Heterocyclen

Umsetzungen von Aminosäuren mit α -Dicarbonylverbindungen aus dem Streckerabbau führen zu einer Vielzahl von schwefel- und sauerstoffhaltigen N-Heterocyclen^{55,56}. So entsteht 2-Acetylthiazol aus der Reaktion von Cystein oder Cysteamin mit Methylglyoxal. Oxazole werden bei der Reaktion von Serin und Threonin mit α -Dicarbonylverbindungen gebildet.

3.2.6 Schwefelhaltige Verbindungen

Neben der thermischen Spaltung des Dimethylsulfid-Precursors S-Methylmethionin in freies Dimethylsulfid^{57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67} und Homoserin kann das beim Streckerabbau gebildete Methional ebenfalls in Dimethylsulfid und Propenaldehyd disproportioniert werden⁶⁸. Dimethylsulfid kann weiter zu Dimethyldisulfid dimerisiert werden. Auf demselben Weg entsteht aus Cystein über das Streckeraldehyd Mercaptoethanal Schwefelwasserstoff, welches mit Acetaldehyd durch Cyclisierung Thiophene bilden kann.

⁵⁵de Rijke, D.; van Dort, J. M.; Boelens, H.: Flavour 81'. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1981; S. 417-431

⁵⁶Zhang, Y.; Ho, C.-T.: J. Agric. Food Chem. 39 (1991), 760-763

⁵⁷Niefind, H. J.; Späth, G.: Proc. 15th Congr. Eur. Brew. Conv. 1975, 97-106

⁵⁸White, F. H.; Parson, R.: Proc. 15th Congr. Eur. Brew. Conv. 1975, 721-735

⁵⁹White, F. H.; Wainwright, T.: J. Inst. Brew. 82 (1976), 292-296

⁶⁰White, F. H.; Wainwright, T.: J. Inst. Brew. 83 (1977), 224-230

⁶¹Parsons, R.: Proc. 16th Congr. Eur. Brew. Conv. 1977, 115-127

⁶²Bourjeau, T.: TU München - Weihenstephan, Diplomarbeit, 1978

⁶³Dickenson, C. J.: J. Inst. Brew. 85 (1979), 329-333

⁶⁴Dickenson, C. J.; Anderson, R. G.: Proc. 18th Congr. Eur. Brew. Conv. 1981, 413-420

⁶⁵Anness, B. J.; Bamforth, C. W.: J. Inst. Brew. 88 (1982), 244-252

⁶⁶Brookes, P. A.; Dickenson, C. J.: Proc. 19th Congr. Eur. Brew. Conv. 1983, 393-400

⁶⁷Widman, J.: TU München - Weihenstephan, Diplomarbeit, 1989

⁶⁸Baltes, W.: Lebensmittelchemie 47 (1993), 9-14

3.2.7 Pyrazine

Die beim Streckerabbau der Aminosäuren entstehenden α -Aminoketone können durch Ringschluß, Wasserabspaltung und Dehydrierung in Pyrazine überführt werden^{69,70,71,72,73,74}. Aus α -Diketoverbindungen, Cycloten und Ammoniak können Cylopentapyrazine entstehen⁷⁵. Die Bildung langkettiger alkylsubstituierter Pyrazine kann aus der Reaktion von Acetol, einem Hydrolyseprodukt aus dem Streckerabbau, mit Pentanal oder Hexanal, Produkten aus dem thermisch-oxidativen Abbau von Lipiden, erfolgen⁷⁶. Daneben werden Pyrazine bei der Pyrolyse von 2 Aminosäuren, wie z.B. aus 2 Molekülen Threonin, gebildet⁶⁹.

3.2.8 Farbige Maillardreaktionsprodukte (Melanoidine)

Die Bildung farbiger Melanoidine im Rahmen der Maillardreaktion unterscheidet sich von der Bildung aromaintensiver Substanzen sowohl in ihrem Mechanismus als auch in ihrer Reaktivität⁷⁷.

Melanoidine können bei der Kondensation von 1-Desoxyverbindungen mit Carbonylverbindungen entstehen. Farbige β -Pyranone werden bei der Reaktion von Pentosen und Hexosen mit Aminen durch Kondensation gebildet, wobei deren Molmassen um 300 Dalton liegen und trotzdem eine relativ starke Färbung aufweisen⁷⁸. Höhermolekulare Melanoidine mit einem Molekulargewicht über 16000 Dalton entstehen bei der Reaktion von 5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF), Hexosen und Glycin. Die Hauptmonomeren dieser Melanoidine bestehen dabei aus Zuckern oder Aminosäuren und Amadori-Komponenten⁷⁹.

⁶⁹Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 1987

⁷⁰Shibamoto, T.; Bernhard, R. A.: J. Agric. Food Chem. 24 (1976), 847-852

⁷¹Wong, J. M.; Bernhard, R. A.: J. Agric. Food Chem. 36 (1988), 123-129

⁷²Oh, Y.-C.; Hartman, T. G.; Ho, C.-T.: J. Agric. Food Chem. 40 (1992), 1878-1880

⁷³Hwang, H.-I.; Hartman, T. G.; Rosen, R. T.; Ho, C.-T.: J. Agric. Food Chem. 41 (1993), 2112-2115

⁷⁴Mihara, S.; Masuda, H.: J. Agric. Food Chem. 36 (1988), 1242-1247

⁷⁵Kossa, T.; Bahri, D.; Tressl, R.: Monatsschr. Brau. 32 (1979), 249-254

⁷⁶Chiu, E.-M.; Kuo, M.-C.; Bruechert, L. J.; Ho, C.-T.: J. Agric. Food Chem. 38 (1990), 58-61

⁷⁷Oh, Y.-C.; Shu, C.-K.; Ho, C.-T.: J. Agric. Food Chem. 39 (1991), 1553-1554

⁷⁸Ledl, F.; Hiebl, J.; Severin, T.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 177 (1983), 353-355

⁷⁹Feather, M. S.; Nelson, D.: J. Agric. Food Chem. 23 (1984), 1428-1432

3.3 Aromastoffe aus der thermischen Fragmentierung von Phenolcarbonsäuren

Phenolische Verbindungen entstehen durch thermische Fragmentierung von Phenolcarbonsäuren wie p-Cumarsäure, Ferulasäure und Sinapinsäure. So entsteht aus der thermischen Fragmentierung der p-Cumarsäure 4-Vinylphenol neben Phenol, p-Kresol, 4-Ethylphenol und 4-Hydroxybenzaldehyd. Das Hauptprodukt der thermischen Fragmentierung der Ferulasäure ist 4-Vinylguajakol, das der Sinapinsäure 4-Vinylsyringol⁸⁰.

3.4 Terpene

In Malz konnten einige Terpene nachgewiesen werden (siehe Tabelle AH 2), wie Limonen, Citronellol, Linalool und Caryophyllenoxid. Die Terpene werden in der Gerste bei der Biosynthese aus Acetyl-CoA gebildet⁸¹.

3.5 Ester

Ester wie Hexansäuremethylester, Decansäuremethylester, Phenyllessigsäuremethylester und Isobutyl-isobutyrat konnten in Malz identifiziert werden (siehe Tabelle AH 2). Sie entstehen in der Gerste bei der β -Oxidation von Fettsäuren mit Acetyl-CoA^{80,81}.

⁸⁰Kossa, T.; Bahri, D.; Tressl, R.: Monatsschr. Brau. 32 (1979), 249-254

⁸¹Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 1987

4 MATERIAL UND METHODEN

4.1 Analytische Methoden

4.1.1 Chemisch-technische Analysen

4.1.1.1 Gerstenanalysen

Die von der Gerste durchgeführten Analysenmerkmale Sortierung, Wassergehalt, Keimfähigkeit (Vitascope) und Eiweißgehalt wurden nach der Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK)⁸² durchgeführt.

4.1.1.2 Malzanalysen

Die Beurteilung der unterschiedlichen Malze erfolgte anhand der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Analysen. Bei den Untersuchungen, die nach den Vorschriften der Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK)⁸² durchgeführt wurden, wird auf eine Beschreibung derselben verzichtet.

Tabelle 4.1: chemisch-technische Malzanalysen

Wassergehalt	Farbe (photometrisch)
Extrakt (lufttrocken und wasserfrei)	Kochfarbe (photometrisch)
VZ 45 °C nach Hartong - Kretschmer	pH-Wert der Kongreßwürze
Mehl-Schrot-Differenz	Eiweißgehalt wasserfrei (Kjehldahl)
Friabilimeter	Löslicher Stickstoff (Kjehldahl)
Viskosität der Kongreßwürze	Eiweißlösungsgrad (Kolbachzahl)
Verzuckerungszeit	freier Aminostickstoff (FAN)
Ablauf der Kongreßwürze	Thiobarbitursäurezahl (TBZ) ⁸³

Anmerkungen:

- Der Wassergehalt von Malzproben mit einem Wassergehalt größer als 15 % wurde mit einem Schnellbestimmungsgerät Mettler LJ16 Moisture Analyzer bestimmt, das nach der Infrarottrocknungsmethode arbeitet.

⁸²MEBAK, Brautechnische Analysenmethoden Band I, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1984

⁸³MEBAK, Brautechnische Analysenmethoden Band II, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1993

- Der Extrakt und der pH-Wert wurden mit Hilfe eines SCABA 5600 Beer Analyzer der Firma TECATOR ermittelt.
- Die Viskosität der Kongreßwürze wurde mit einem AMV 200 Microviscometer der Firma AP Paar bestimmt. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip des Kapillarviskosimeters nach Ubbelohde.

4.1.1.2.1 Thiobarbitursäurezahl (TBZ) aus dem Kaltauszug⁸⁴

- Probenvorbereitung bei Grünmalz und Malzen mit einem Wassergehalt größer als 10 %:
10 g tiefgefrorenes Malz (ca. -30 °C) werden in einer gekühlten Analysenmühle (IKA-Labortechnik) zerkleinert und anschließend quantitativ mit H₂O dest. in ein Becherglas überführt. Danach wird weiter wie mit normalem Malz verfahren.
- Probenvorbereitung bei Malzen mit einem Wassergehalt kleiner als 10 %:
10 g zerkleinertes Malz (Feinschrotmühle) werden mit 100 ml destilliertem Wasser von ca. 20 °C ca. 30 min. lang auf einem Magnetrührer extrahiert und anschließend über Kieselgur filtriert. Die zu wählende Verdünnung richtet sich nach der Malzprobe und liegt zwischen 1:4 bei hellen und 1:50 bei dunklen Malzen.

Der weitere Analysenvorgang erfolgt nach den Vorschriften der MEBAK⁸³.

4.1.1.3 Würzeanalysen

Die Pfannevollwürzen und Ausschlagwürzen wurden nach folgenden Analysen untersucht.

Tabelle 4.2: chemisch-technische Würzeanalysen

Stammwürze (SCABA)	Gesamt-Stickstoff (Kjehldahl)
pH-Wert (SCABA)	freier Aminostickstoff
Farbe (photometrisch)	Thiobarbitursäurezahl

⁸⁴Thalacker, R.; Birkenstock, B.: Brauwissenschaft 35 (1982), 133-137

4.1.1.4 Bieranalysen

Die Biere wurden nach folgenden Kriterien untersucht.

Tabelle 4.3: chemisch-technische Bieranalysen

Stammwürze (SCABA)	Farbe (photometrisch)
Alkoholgehalt (SCABA)	Gesamt-Stickstoff (Kjehldahl)
Extrakt (SCABA)	Thiobarbitursäurezahl
Vergärungsgrad (SCABA)	

Die mit dem Zusatz SCABA versehenen Analysen wurden mit Hilfe des SCABA 5600 Automatic Beer Analyzer der Firma TECATOR durchgeführt.

4.1.2 Gaschromatographische Analysen

4.1.2.1 N-Heterocyclen in Malz, Würze und Bier

Prinzip

Flüchtige Substanzen werden aus der Probe durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben. Das ethanolische Destillat wird alkalisch eingestellt und mit Kochsalz gesättigt. Die Extraktion der Aromastoffe erfolgt durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln, die Anreicherung durch Einengen des Extrakts. Zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Komponenten wird ein selektiver Detektor eingesetzt.

Tabelle 4.4: verwendete Geräte für die Bestimmung der N-Heterocyclen

Kapillargaschromatograph mit NPD	Scheidetrichter 250 ml mit Schliff
Analysenmühle (IKA-Labortechnik)	Rundkolben 250 ml mit Schliff
DLFU-Schrotmühle	Fingerkolben 250 ml
Magnetrührer (Heidolph MR 3000)	temperierbares Wasserbad 42 °C
Zentrifuge (Runne)	Vigreuxkolonne, Länge 300 mm
modifizierte Büchi-Destillationsapparatur ⁸⁵	Pasteurpipetten, Länge 230 mm
Becherglas 400 ml	Rollrandfläschchen 1ml
Meßkolben 250 ml, 150 ml	Konusfläschchen mit Septumverschluß
Eppendorf-Pipette 1000 µl	

⁸⁵Gresser, A.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1985

Tabelle 4.5: Reagenzien und Hilfsstoffe für die Bestimmung der N-Heterocyclen

H ₂ O dest.	Diethylether p.A. (Merck)*
Glycerinmonostearat (ICN-Biochemicals No. 95334) als Antischaum	Dichlormethan p.A. (Riedel-de Haën, No. 3222)*
3,5-Dimethylpyridin (Aldrich)	NaCl p.A. (Merck 6404.5000)
Nicotinsäureethylester (Aldrich)	1 N NaOH (Merck Titrisol)
Ethanol p.A.	Na ₂ SO ₄ wasserfrei p.A. (Merck 6649)
n-Pentan p.A. (Merck)*	Stickstoff - Reinheitsgrad 5.0 (Linde)

* zusätzlich über Glasfüllkörperkolonne destilliert

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.

für Malz und Würze: 7,6 mg/l 3,5-Dimethylpyridin

für Bier: 20,1 mg/l Nicotinsäureethylester

Probenvorbereitung bei Grünmalz und Malzen mit einem Wassergehalt größer als 10 %

30 g tiefgefrorenes Malz (ca. -30 °C) werden in einer gekühlten Analysenmühle zerkleinert und anschließend quantitativ mit H₂O dest. in ein Becherglas überführt. Danach wird weiter wie mit normalem Malz verfahren.

Probenvorbereitung bei Malzen mit einem Wassergehalt kleiner als 10 %

30 g DLFU -Feinschrot mit 150 ml H₂O dest. in ein Becherglas einmaischen und 15 min. bei Zimmertemperatur auf Magnetrührer rühren.

Probenvorbereitung bei Würze und Bier

Trübe Würzen ca. 20 min. bei 6000 U/min. zentrifugieren. 250 ml-Meßkolben mit gekühlter Würze bzw. Bier bis zur Marke auffüllen.

Durchführung

- Vorlegen einer Spatelspitze Antischaum in ein Büchi-Destillationsglas und quantitatives Überführen der Kaltmaische, der Würze oder des Bieres in das Destillationsglas.
- Zugabe von 2,5 ml Ethanol p.A. und 1 ml der jeweiligen Standardlösung.
- Überdestillieren und 150 ml Destillat in einem in Eis gekühlten Meßkolben auffangen.
- Destillat im Scheidetrichter mit 30,0 g NaCl und 2 ml 1 N NaOH versetzen.
- 4 mal, je 1 min. mit 20 ml Lösungsmittel ausschütteln und nach Abtrennen, die organische Phase in einem mit Na₂SO₄ vorgelegten Rundkolben sammeln.

Folgende Lösungsmittelgemische werden verwendet:

für Malz und Würze: Diethylether / Pentan 1 : 1

für Bier: Dichlormethan / Pentan 1 : 2

- Organische Phase mindestens 1 h über Na₂SO₄ im Kühlschrank trocknen und alle 10 min. umschütteln.
- Organische Phase in Fingerkolben abdekantieren und im 42 °C-Wasserbad an der Vigreuxkolonne bis auf ¼ Fingerhöhe (ca. 1 ml) einengen.
- Fingerkolben abkühlen und Lösungsmittel-extrakt mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein 1 ml Rollrandfläschchen überführen. Anschließend wird die Probe im Stickstoffstrom auf ca. 150 µl eingengt und in ein Konusfläschchen überführt.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 mit NPD (Stickstoff-Phosphor-selektiver Detektor)

Hewlett Packard 7673 A Automatic Sampler

Hewlett Packard 3393 A Integrator

Tabelle 4.6: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 89 kPa	250 °C	
Einspritzmenge	3 µl		
Trägergas	Helium 5.3		0,9 ml/min.
Septum-Purge			1,6 ml/min.
Split	1 : 10		
Kapillarsäule	J&W Durabond DB-Wax (Polyethylenglycol) 30 m * 0,25 mm * 0,25 µm	5 min.: 60 °C 4 °C/min. auf 210 °C 10 min.: 210 °C 10 °C/min. auf 230 °C 20 min.: 230 °C	
Detektor	NPD	280 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 synthetische Luft 5.0 Helium 5.3 (Make-up-Gas)		4,2 ml/min. 100 ml/min. 32 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Additon von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen zur Probe und Auswertung der relativen Peakflächen.

In Abbildung 4.1 ist ein Chromatogramm eines hellen Malzes wiedergegeben. Die numerierten Peaks stellen die Aromastoffe dar, die routinemäßig quantitativ bestimmt werden.

Tabelle 4.7: Routinemäßig analysierte wasserdampfflüchtige N-Heterocyclen in Malz (Die Zahlen beziehen sich auf die Peaks im Chromatogramm)

1	Pyridin*	13	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin
2	Pyrazin	14	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin
3	2-Methylpyridin*	15	1(H)-Pyrrol
4	Isothiazol*	16	2-Acetylthiazol
5	2-Methylpyrazin	17	2-Methylbenzoxazol
6	4-Methylthiazol	18	6,7-Dihydro-cyclopentapyrazin (Isomere)
7	2,5-Dimethylpyrazin	19	Pyrazol
8	2,6-Dimethylpyrazin	20	Benzothiazol
9	2-Ethylpyrazin*	21	2-Acetylpyrrol
10	2,3-Dimethylpyrazin	22	5-Acetyl-2,3-dihydro-1(H)-pyrrolizin*
11	Trimethylpyrazin	23	Indol
12	ISTD	24	Malzoxazin*

* Diese Substanzen werden nur als relative Flächen bestimmt.

Reproduzierbarkeit

Aus der zehnfachen Wiederholung der Analyse eines Malzes wurden der Mittelwert, die Standardabweichung, der Variationskoeffizient und das Konfidenzintervall für den Mittelwert⁸⁶ (P=95 %, mit n-1 Freiheitsgraden nach der t-Verteilung) bestimmt. Die Ergebnisse für die einzelnen Substanzen befinden sich im Anhang (Tabelle AH 1). Das einseitige Konfidenzintervall für den Mittelwert beträgt im Durchschnitt 13 %.

⁸⁶Kreyszig, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1975

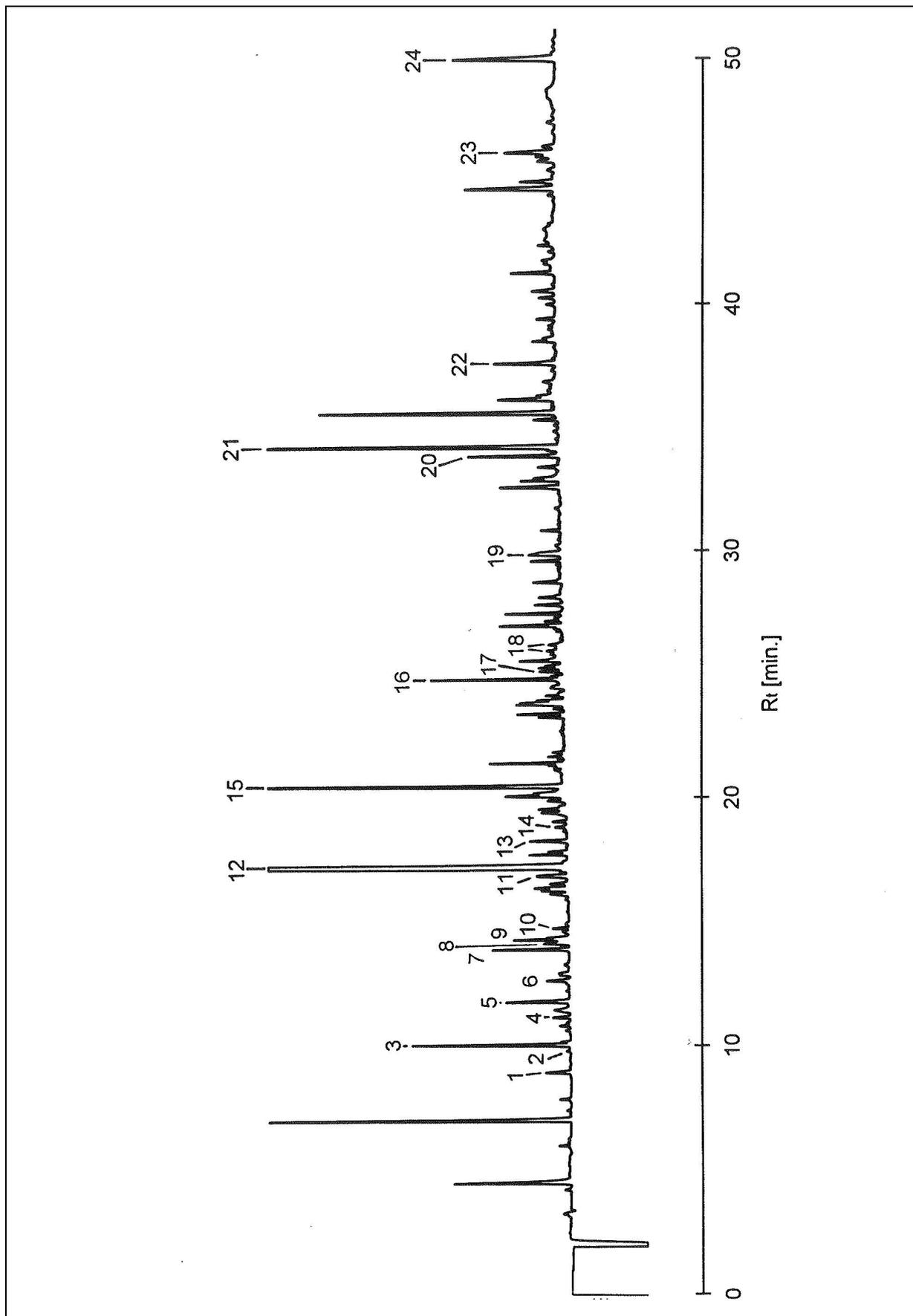


Abbildung 4.1: Chromatogramm der N-Heterocyclen eines hellen Malzes

4.1.2.2 Massenspektrometrische Bestimmung der N-Heterocyclen in Malz

Prinzip

Die Isolierung der leicht basischen Stickstoffheterocyclen erfolgt durch Abtrennung an einem stark sauren Kationenaustauscher und anschließender Elution mit methanolischer Salzsäure^{87,88}. Bei der Extraktion des Eluats wird wie unter 4.1.2.1 verfahren.

Tabelle 4.8: verwendete Geräte

Probenaufbereitungsstation (Supelco)	Vakuumpumpe (Vacuubrand)
3 ml SPE-Säulen (Aromatic Sulfonic Acid (C ₆ H ₅ SO ₃ H) SCX) (Bakerbond No. 7090-03)	

Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitung erfolgt wie unter 4.1.2.1 für Malz beschrieben.

Tabelle 4.9: verwendete Reagenzien

H ₂ O bidestilliert	NaCl p.A. (Merck 6404.5000)
methanolische HCl (20 % Methanol in 1 N HCl)	5 N NaOH

Durchführung

- Konditionierung der SPE-Säule: 2 Säulen-Volumen mit methanolischer HCl vorspülen
- Probenaufgabe: 150 ml Wasserdampfdestillat
- Elution von Interferenzen: mit 50 ml H₂O bidest.
- Elution der basischen Stickstoff-Komponenten: mit 90 ml methanolischer HCl
- Extraktion des Elution Solvent: Elution Solvent mit 5 N NaOH auf pH 8,5 einstellen
Zugabe von NaCl bis zur Sättigung (ca. 13 g)
- weitere Extraktionsschritte des Elution Solvent wie unter 4.1.2.1 für Malz beschrieben

Gaschromatographisch-massenspektrometrische Bedingungen

Geräte: Gaschromatograph Hewlett Packard 5890 mit Split-/Splitless-Aufgabesystem
Massenspektrometer Hewlett Packard 5970 A mit Direct Capillary Interface und hyperbolischem Quadrupolmassenfilter

⁸⁷Peppard, T. L; Halsey, S. A.: Journal of Chromatography 202 (1980), 271-278

⁸⁸Koch, M.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1987

Tabelle 4.10: gaschromatographisch-massenspektrometrische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 175 kPa	250 °C	
Einspritzmenge	3 µl		
Trägergas	Helium 6.0		0,9 ml/min.
Septum-Purge			1,4 ml/min.
Split	1 : 15		
Kapillarsäule	J&W Durabond DB-Wax (Polyethylenglycol) 60 m * 0,25 mm * 0,25 µm	5 min.: 60 °C 4 °C/min. auf 210 °C 10 min.: 210 °C 10 °C/min. auf 230 °C 20 min.: 230 °C	
MS-Interface		250 °C	
Detektor	Quadrupol		
Identifizierung	Wiley-Spektrenbibliothek, selbsterstellte Bibliothek aus Literaturangaben		

4.1.2.3 Wasserdampf-flüchtige Aromastoffe in Malz und Würze

Prinzip

Die Methode zur Bestimmung der Aromastoffe in Würze ist in anderen Arbeiten bereits ausführlich beschrieben^{89,90}. In Anlehnung daran wurde eine Methode zur Bestimmung der Malzaromastoffe entwickelt. Flüchtige Substanzen werden aus der Probe durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben. Das ethanolische Destillat wird zur Abtrennung von Säuren mit Natronlauge versetzt und mit Kochsalz gesättigt. Die Extraktion der Aromastoffe erfolgt durch Ausschütteln mit organischem Lösungsmittel, die Anreicherung durch Einengen des Extrakts.

Tabelle 4.11: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit 2 FID's	Becherglas 400 ml
Analysenmühle (IKA-Labortechnik)	Meßkolben 200 ml, 100 ml
DLFU-Schrotmühle	Eppendorf-Pipette 1000 µl
Magnetrührer (Heidolph MR 3000)	Zentrifugengläser 100 ml
Zentrifuge (Runne)	Pasteurpipetten, Länge 230 mm
Heraeus-Zentrifuge: Varifuge RF	Rollrandfläschchen 1ml
Turbula-Schüttler	Konusfläschchen mit Septumverschluß
modifizierte Büchi-Destillationsapparatur ⁸⁵	

Tabelle 4.12: verwendete Reagenzien und Hilfsstoffe

H ₂ O dest.	Dichlormethan p.A. (Riedel-de Haën, No. 3222)*
------------------------	--

⁸⁹Dietschmann, J.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1989

⁹⁰Krottenthaler, M.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1992

Ethanol p.A.	NaCl p.A. (Merck 6404.5000)
Buttersäuremethylester (Aldrich)	25 %-ige NH ₃ -Lösung p.A. (Merck 5432.5000)
Heptansäuremethylester(Aldrich)	Stickstoff - Reinheitsgrad 5.0 (Linde)
Glycerinmonostearat (ICN-Biochemicals No. 95334) als Antischaum	

* zusätzlich über Glasfüllkörperkolonne destilliert

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.

ISTD I: 14,8 mg/l Buttersäuremethylester

ISTD II: 10,9 mg/l Heptansäuremethylester

Probenvorbereitung bei Grünmalz und Malzen mit einem Wassergehalt größer als 10 %

30 g tiefgefrorenes Malz (ca. -30 °C) werden in einer gekühlten Analysenmühle zerkleinert und anschließend quantitativ mit H₂O dest. in ein Becherglas überführt. Danach wird weiter wie mit normalem Malz verfahren.

Probenvorbereitung bei Malzen mit einem Wassergehalt kleiner als 10 %

30 g DLFU -Feinschrot mit 100 ml H₂O dest. in ein Becherglas einmaischen und 15 min. bei Zimmertemperatur auf Magnetrührer rühren.

Probenvorbereitung bei Würze

Trübe Würzen ca. 20 min. bei 6000 U/min. zentrifugieren. 200 ml-Meßkolben mit gekühlter Würze bis zur Marke auffüllen.

Durchführung

- Vorlegen einer Spatelspitze Antischaum in ein Büchi-Destillationsglas und quantitatives Überführen der Kaltmaische oder der Würze in das Destillationsglas.
- Zugabe von 10 ml Ethanol p.A. und 1 ml Standardlösung.
- Überdestillieren und 100 ml Destillat in einem in Eis gekühlten Meßkolben auffangen.
- Nach kräftiger Durchmischung 20 ml Destillat mit Pipette abziehen und verwerfen.
- 22,5 g NaCl in ein Zentrifugenglas einwiegen und 80 ml Destillat, 4 ml 25 %-ige NH₃-Lösung und 1 ml Dichlormethan zugeben.
- 30 min. im Turbula-Schüttler schütteln.
- 15 min. bei 0 °C und 2800 U/min. zentrifugieren.

- Überführen der organischen Phase mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein 1 ml Rollrandfläschchen und diese im Stickstoffstrom auf ca. 150 µl einengen.
- Extrakt in ein Konusfläschchen überführen und mit 2 Tropfen destilliertem Wasser überschichten.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 mit zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit je einem
Flammenionisationsdetektor

Hewlett Packard 7673 A Automatic Sampler

2 Hewlett Packard 3396 A Integriatoren

Tabelle 4.13: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 190 kPa	250 °C	
Einspritzmenge	bei Malz: 3 µl bei Würze: 4 µl		
Trägergas	Wasserstoff 5.0		1,9 ml/min.
Septum-Purge			1,0 ml/min.
Split	1 : 7		
Kapillarsäule I	HP Innowax (Polyethylene Glycol) 50 m * 0,20 mm * 0,40 µm	4 min.: 50 °C 4 °C/min. auf 210 °C 36 min.: 210 °C	
Kapillarsäule II	HP Ultra 2 (5 % Ph.- 95 % Me-Si) 50 m * 0,20 mm * 0,33 µm	4 min.: 50 °C 4 °C/min. auf 210 °C 36 min.: 210 °C	
Detektor	2 FID's	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Druckluft Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		31 ml/min. 300 ml/min. 40 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Additon von Referenzsubstanzen in zehn unterschiedlichen Konzentrationen zur Probe und Auswertung der relativen Peakflächen.

Reproduzierbarkeit

Die Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der Methode befinden sich im Anhang (Tabelle AH 4). Das einseitige Konfidenzintervall für den Mittelwert beträgt im Durchschnitt 10 %. Nachfolgend sind die Chromatogramme eines hellen Malzes auf beiden Säulen dargestellt. Die routinemäßig analysierten Aromastoffe sind durch Zahlen über den entsprechenden Peaks angegeben.

Eine Liste aller in Malz auf der polaren und unpolaren Säule identifizierten wasserdampflichen Aromastoffe befindet sich im Anhang (Tabelle AH 2 und AH 3).

Tabelle 4.14: Routinemäßig analysierte Aromastoffe in Malz (Die Zahlen beziehen sich auf die Peaks in den Chromatogrammen der Abb. 4.2 und 4.3)

Säule I: Polyethylen-Glycol		Säule II: 5 % Ph - 95 % Me-Si	
1	3-Methylbutanal	1	3-Methylbutanal
2	ISTD I	2	2-Methylbutanal
3	Dimethyldisulfid	3	2-Pentanon
4	Hexanal	4	Pentanal
5	1-Penten-3-ol	5	ISTD I
6	2-Heptanon	6	3-Methylbutanol
7	tr-2-Hexenal	7	2-Methylbutanol
8	Pentylfuran	8	Dimethyldisulfid
9	ISTD II	9	1-Pentanol
10	Octanal	10	2-Hexanon
11	tr-2-Heptenal	11	Hexanal
12	1-Hexanol	12	2-Furfural
13	Nonanal	13	tr-2-Hexenal
14	tr-2-Hexen-1-ol	14	Furfurylmethanol
15	3-Octen-2-on	15	tr-2-Hexen-1-ol
16	tr-2-Octenal	16	1-Hexanol
17	1-Octen-3-ol	17	2-Heptanon
18	2-Furfural	18	Heptanal
19	2-Furfurylmethanol	19	Methional
20	2-Decanon	20	2-Acetylfuran
21	tr, tr-2,4-Heptadienal	21	tr-2-Heptenal
22	2-Acetylfuran	22	Benzaldehyd
23	Benzaldehyd	23	1-Octen-3-ol
24	tr-2-Nonenal	24	Dihydro-5,5-dime-2(3H)-furanon
25	1-Octanol	25	Pentylfuran
26	tr,2-cis,6-Nonadienal	26	Octanal
27	Dihydro-5,5-dime-2(3H)-furanon	27	tr, tr-2,4-Heptadienal
28	tr, tr-2,4-Nonadienal	28	ISTD II
29	tr,2-cis,4-Decadienal	29	Phenylethanal
30	2-Tridecanon	30	tr-2-Octenal

Tabelle 4.14: Fortsetzung

Säule I: Polyethylen-Glycol		Säule II: 5 % Ph - 95 % Me-Si	
31	tr, tr-2,4-Decadienal	31	1-Octanol
32	Phenylmethanol	32	Nonanal
33	Phenylethanol	33	Phenylethanol
34	Dodecanol	34	Octansäuremethylester
		35	tr,2-cis,6-Nonadienal
		36	tr-2-Nonenal
		37	tr, tr-2,4-Nonadienal
		38	Phenyllessigsäureethylester
		39	γ -Octalacton
		40	tr,2-cis,4-Decadienal
		41	2-Undecanon
		42	tr, tr-2,4-Decadienal
		43	Decansäuremethylester
		44	γ -Nonalacton
		45	2-Tridecanon

Nachfolgend sind die Chromatogramme eines hellen Malzes auf beiden Säulen dargestellt. Die routinemäßig analysierten Aromastoffe sind durch Zahlen über den entsprechenden Peaks angegeben.

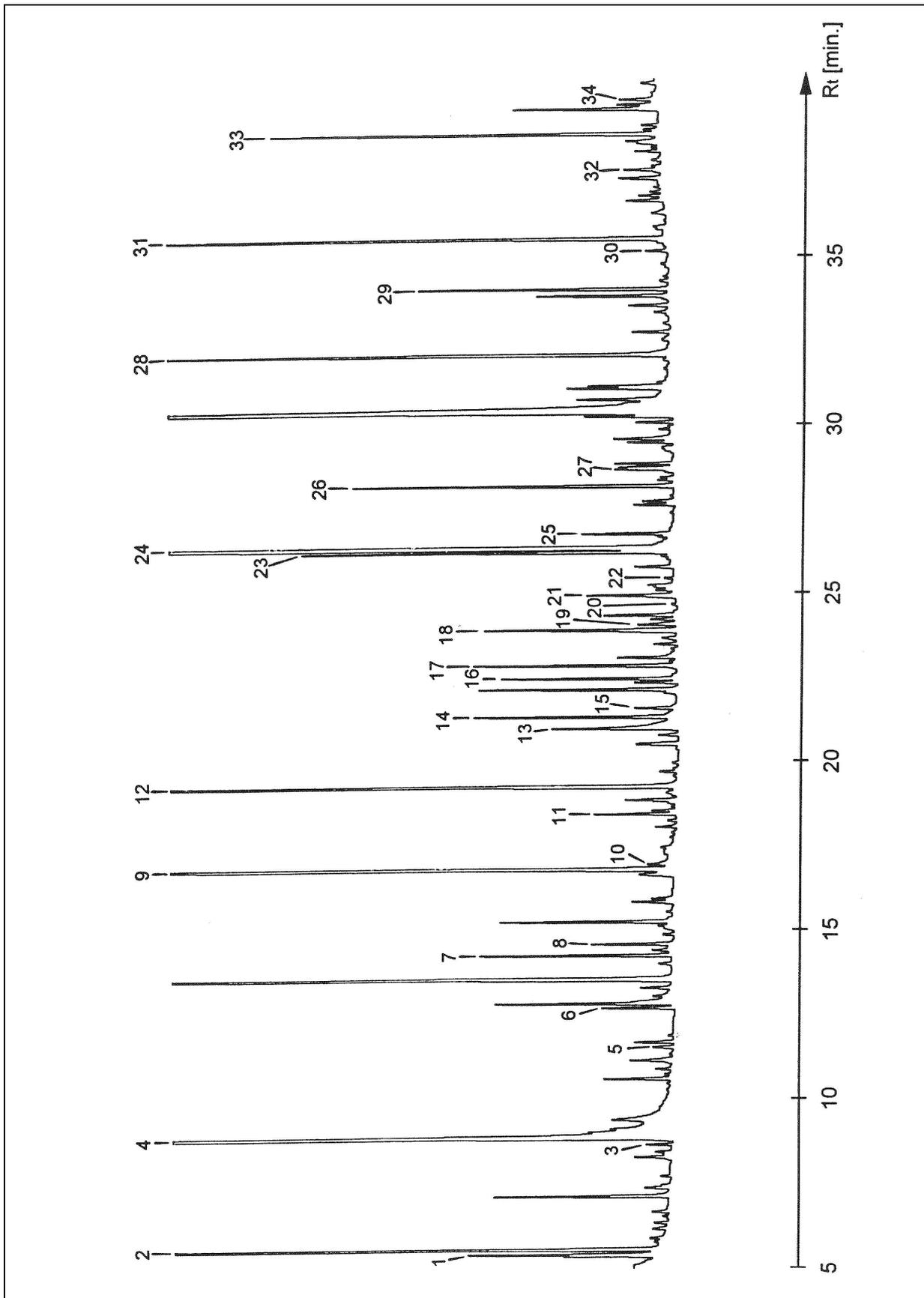


Abbildung 4.2: Chromatogramm eines hellen Malzes auf der Kapillarsäule mit Polyethylen-Glycol-Phase

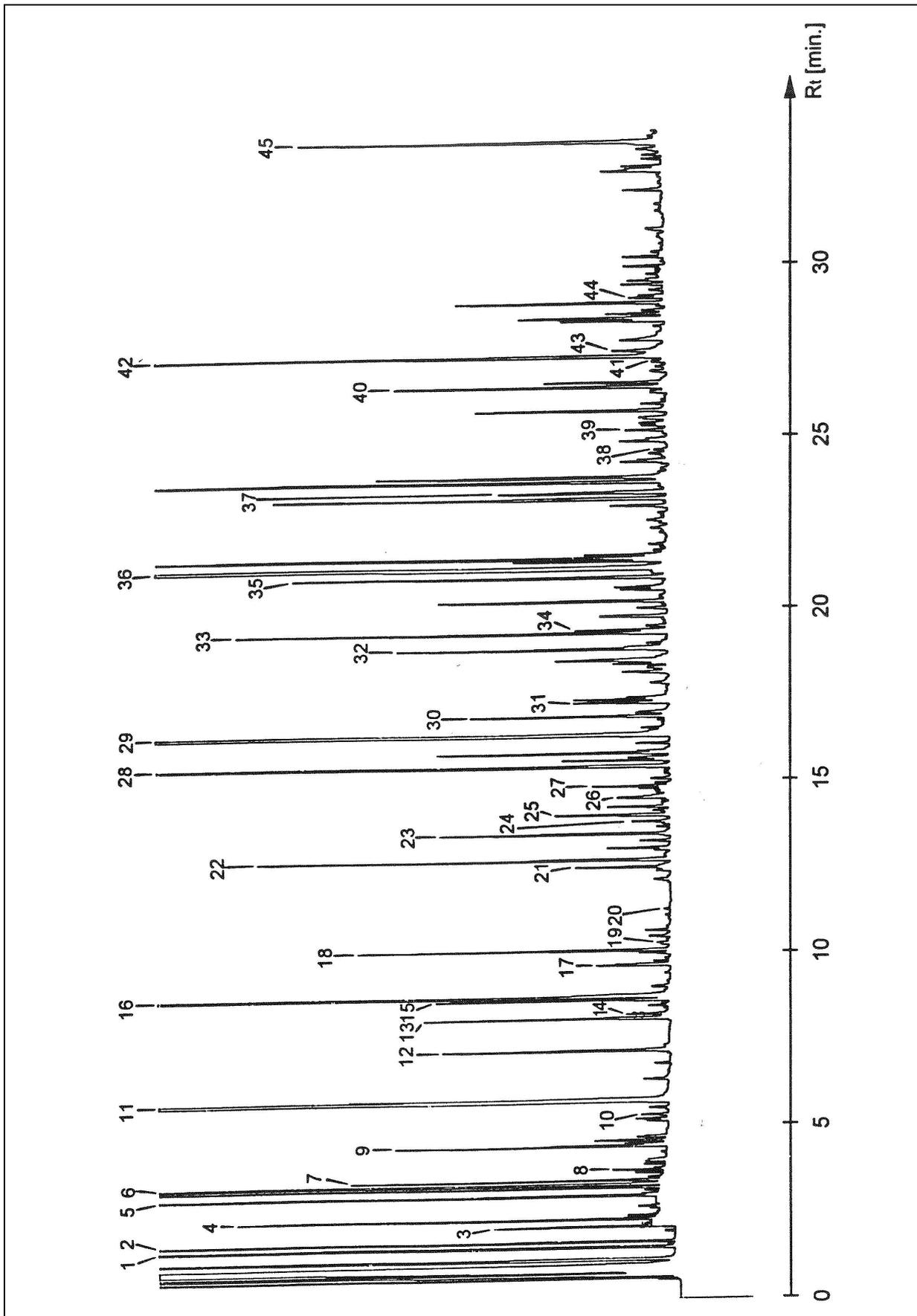


Abbildung 4.3: Chromatogramm eines hellen Malzes auf der Kapillarsäule mit 5 % Phenyl - 95 % Methyl-Siloxan-Phase

4.1.2.4 Massenspektrometrische Bestimmung der wasserdampflichen Aromastoffe in Malz

Probenaufbereitung und Durchführung

wie unter 4.1.2.3 beschrieben

Gaschromatographisch-massenspektrometrische Bedingungen

Geräte: Gaschromatograph Hewlett Packard 5890 mit Split-/Splitless-Aufgabesystem

Massenspektrometer Hewlett Packard 5970 A mit Direct Capillary Interface und hyperbolischem Quadrupolmassenfilter

Tabelle 4.15: gaschromatographisch-massenspektrometrische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 175 kPa	250 °C	
Einspritzmenge	3 µl		
Trägergas	Helium 6.0		0,9 ml/min.
Septum-Purge			1,4 ml/min.
Split	1 : 15		
Kapillarsäulen	J&W Durabond DB-Wax (60 m * 0,25 mm * 0,25 µm)	4 min.: 50 °C 4 °C/min. auf 210 °C	
	J&W DB-5MS (50 m * 0,20 mm * 0,33 µm)	36 min.: 210 °C	
MS-Interface		250 °C	
Detektor	Quadrupol		
Identifizierung	Wiley-Spektrenbibliothek		

4.1.2.5 Dimethylsulfid und seine Vorstufen in Malz, Würze und Bier

Prinzip

Die gaschromatographische Bestimmung des freien Dimethylsulfids (DMS) erfolgt über die Headspace-Methode, d.h. die flüchtige Verbindung DMS wird aus dem Gasraum des Samplerröhrchens in das GC-System überführt. Der nicht flüchtige DMS-Precursor wird vorher durch alkalische Hydrolyse in freies DMS umgewandelt.

Tabelle 4.16: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit FPD	Faltenfilter
Analysenmühle (IKA-Labortechnik)	Schraubreagenzgläser 20 ml
DLFU-Schrotmühle	Meßkolben 25, 50 ml
Magnetrührer (Heidolph MR 3000)	Samplerfläschen 20 ml mit Septumverschluß
Becherglas 250 ml	

Tabelle 4.17: verwendete Reagenzien

H ₂ O dest.	1 N NaOH (Merck Titrisol)
Methylethylsulfid (Aldrich)	

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.

0,606 mg/l Methylethylsulfid

Probenvorbereitung bei Grünmalz und Malzen mit einem Wassergehalt größer als 10 %

10,0 g tiefgefrorenes Malz (ca. -30 °C) werden in einer gekühlten Analysenmühle zerkleinert und anschließend quantitativ mit H₂O dest. in ein Becherglas überführt. Danach wird weiter wie mit normalem Malz verfahren.

Probenvorbereitung bei Malzen mit einem Wassergehalt kleiner als 10 %

10,0 g DLFU-Feinschrot mit 100 ml H₂O dest. in ein Becherglas einmaischen und 30 min. bei Zimmertemperatur auf Magnetrührer rühren. Die entstandene Suspension über Faltenfilter vollständig filtrieren.

Probenvorbereitung bei Würzen

Würzprobe vor der Analyse homogenisieren. Trübe Würzen ca. 20 min. bei 6000 U/min. und 0 °C zentrifugieren.

a) Bestimmung des freien DMS-Gehaltes in Malz, Würze und Bier

- 5 ml Filtrat (Malzauszug), Würze oder Bier und 1 ml Standard werden in ein 20 ml-Samplerfläschen pipettiert, mit einer Bördekkappe verschlossen und homogenisiert.
- Anschließend werden die Proben im GC analysiert.

b) Bestimmung des Gesamt-DMS-Gehaltes in Malz und Würze:

- 8 ml Filtrat (Malzauszug) oder Würze werden in ein Schraubreagenzglas pipettiert, 10 ml 1 N NaOH zugegeben und verschlossen.
- Das Schraubreagenzglas mit Inhalt 1 h kochen, dann 15 min. im 0 °C-Bad abkühlen.
- bei Malz: Den Inhalt des Schraubreagenzglases in einen 50 ml-Meßkolben quantitativ überführen und mit H₂O dest. bis zur Marke auffüllen.
- bei Würze: Den Inhalt des Schraubreagenzglases in einen 25 ml-Meßkolben quantitativ überführen und mit H₂O dest. bis zur Marke auffüllen.
- Um die Genauigkeit zu erhöhen wird eine Doppelbestimmung durchgeführt:
- Aus dem 50 bzw. 25 ml-Kolben werden je 5 ml Probe und 1 ml Standard in ein 20 ml-Samplerfläschen pipettiert, mit einer Bördelkappe verschlossen und homogenisiert.
- Anschließend werden die Proben im GC analysiert.

Die Konzentration des DMS-Precursors wird erhalten, indem der Gehalt des freien DMS vom Gesamt-DMS-P-Gehalt abgezogen wird.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 Series II mit FPD (Flammenphotometrischer Detektor)

Dani HSSW 3950 Sampling Unit

Hewlett Packard 3396 A Integrator im Basic-Modus

Tabelle 4.18: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		30 min.: 40 °C	
Injektor	Säulenvordruck: 125 kPa	180 °C	
Trägergas	Stickstoff 5.0		2,0 ml/min.
Kapillarsäule I	HP -5 (Crosslinked 5 % Ph - 95 % Me-Si) 60 m * 0,53 mm * 2,65 µm	5 min.: 60 °C	
Detektor	FPD	200 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 synthetische Luft 5.0 Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		75 ml/min. 100 ml/min. 30 ml/min.
Auswertung	Höhenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition von Dimethylsulfid in sechs unterschiedlichen Konzentrationen in ethanolischer Lösung und Auswertung der relativen Höhen. Da der Flammenphotometrische Detektor kein lineares Response-Verhalten über den gesamten Kalibrierbereich aufweist, gehorcht die Kalibriergleichung einer Potenzfunktion.

4.1.2.6 Wasserdampf-flüchtige Aromastoffe in Bier

Prinzip

Die Bestimmung der Aromastoffe in Bier erfolgt nach einer bereits beschriebenen Methode^{91,92} und ist prinzipiell mit der Analyse der Würze aromastoffe zu vergleichen. Die Zugabe der Ammoniaklösung erfolgt zur Abtrennung der mittelkettigen Fettsäuren, da diese aufgrund von Koelutionen die Quantifizierung wichtiger Substanzen verhindern.

Mit dieser Methode werden neben anderen Aromastoffen auch die alterungsrelevanten Aromastoffe in frischem und forciert gealtertem Bier bestimmt⁹³. Hierbei werden bestimmte Substanzen zu Summenzahlen zusammengefaßt.

Tabelle 4.19: Definition der Summenzahlen alterungsrelevanter Aromastoffe nach Lustig

Σ Wärmeindikatoren	Σ Sauerstoffindikatoren	Σ Alterungskomponenten
2-Furfural	3-Methylbutanal	3-Methylbutanal
γ -Nonalacton	2-Methylbutanal	2-Methylbutanal
	Benzaldehyd	2-Furfural
	2-Phenylethanal	5-Methyl-2-furfural
		Benzaldehyd
		2-Phenylethanal
		Bernsteinsäure-diethylester
		2-Phenylelessigsäure-ethylester
		2-Acetylfuran
		2-Propionylfuran
		γ -Nonalacton

⁹¹Eichhorn, P.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1991

⁹²Narziß, L.; Miedaner, H.; Schöndorfer, H.: Monatsschrift für Brauwissenschaft 35 (1982), 109

⁹³Lustig, S.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1994

Geräte

Die verwendeten Geräte sind bis auf den Gaschromatographen dieselben wie bei der Bestimmung der flüchtigen Würzearomastoffe (4.1.2.3).

Reagenzien

Die Reagenzien sind dieselben wie bei der Bestimmung der flüchtigen Würzearomastoffe (4.1.2.3).

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.
ca. 100 mg/l Heptansäuremethylester

Durchführung

- Vorlegen einer Spatelspitze Antischaum in ein Büchi-Destillationsglas und quantitatives Überführen des gekühlten Bieres in das Destillationsglas.
- Zugabe von 5 ml Ethanol p.A. (bei normalem Vollbier mit ca. 5 Vol.-% Ethanol) und 1 ml Standardlösung.
- Überdestillieren und 100 ml Destillat in einem in Eis gekühlten Meßkolben auffangen.
- Nach kräftiger Durchmischung 20 ml Destillat mit Pipette abziehen und verwerfen.
- 20,8 g NaCl in ein Zentrifugenglas einwiegen und 80 ml Destillat, 4 ml 25 %-ige NH₃-Lösung und 1 ml Dichlormethan zugeben.
- 30 min. im Turbula-Schüttler schütteln.
15 min. bei 0 °C und 2800 U/min. zentrifugieren.
- Überführen der organischen Phase mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein 1 ml Rollrandfläschchen und diese im Stickstoffstrom auf ca. 150 µl einengen.
- Extrakt in ein Konusfläschchen überführen und mit 2 Tropfen destilliertem Wasser überschichten.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 Series II Plus mit zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit je einem Flammenionisationsdetektor
Hewlett Packard 7673 A Automatic Sampler
Hewlett Packard 3365 Series II Chemstation zur Datenauswertung

Tabelle 4.20: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 190 kPa geregelt über Electronic Pressure Control (EPC)	250 °C	
Einspritzmenge	3 µl		
Trägergas	Wasserstoff 5.0		1,5 ml/min.
Septum-Purge			1,0 ml/min.
Split	1 : 40		
Kapillarsäule I	HP Innowax (Polyethylene Glycol) 60 m * 0,25 mm * 0,25 µm	3 min.: 40 °C 4 °C/min. auf 220 °C 25 min.: 220 °C	
Kapillarsäule II	HP 5 (5 % Ph.- 95 % Me-Si) 60 m * 0,25 mm * 0,25 µm	3 min.: 40 °C 4 °C/min. auf 220 °C 25 min.: 220 °C	
Detektor	2 FID's	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Druckluft Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		30 ml/min. 300 ml/min. 30 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition von von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen zur Probe und Auswertung der relativen Peakflächen.

4.1.2.7 Höhere Alkohole und Ester in Bier

Prinzip

Die gaschromatographische Bestimmung der höheren Alkohole und Ester in Bier erfolgt über die Headspace-Methode, d.h. die flüchtigen Verbindungen werden aus dem Gasraum des Samplerfläschchens in das GC-System überführt⁹⁴.

Tabelle 4.21: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit FID Headspace-Sampler	Samplerfläschchen 20 ml mit Septumverschluß
---	---

Tabelle 4.22: verwendete Reagenzien

wasserlöslicher Silicon-Antischaum (Roth) Natriumazid (Sigma)	n-Butanol (Sigma)
--	-------------------

⁹⁴Mück, E.: Der Weihenstephaner 55 (1987), 134-144

Standard

Interner Standard in H₂O dest., stabilisiert mit NaN₃

ca. 100 mg/l Butanol

Durchführung

- 4 ml nicht entkohlensäueretes Bier in ein 20 ml-Samplerfläschchen pipettieren (wasserlöslichen Antischaum verwenden).
- Zugabe von 1 ml Standardlösung und mit Bördelkappe gasdicht verschließen.
- Probe anschließend im GC analysieren.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Perkin Elmer 8500 Gaschromatograph mit FID

Perkin Elmer HS-101 Headspace Sampler

Perkin Elmer GP-100 Graphics Printer

Tabelle 4.23: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		20 min.: 65 °C	
Injektor	Säulenvordruck: 138 kPa	150 °C	
Trägergas	Helium 5.3		3,5 ml/min.
Kapillarsäule I	HP -Ultra 2 (Crosslinked 5 % Ph - 95 % Me-Si) 50 m * 0,32 mm * 0,52 µm	7 min.: 50 °C 15 °C/min. auf 120 °C 20 °C/min. auf 220 °C	
Detektor	FID	270 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 synthetische Luft 5.0		35 ml/min. 260 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Additon von Refernzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen in ethanolischer Lösung und Auswertung der relativen Flächen.

4.1.2.8 Vicinale Diketone in Bier

Prinzip

Die gaschromatographische Bestimmung der vicinalen Diketone erfolgt erfolgt nach thermischer Umwandlung der Vorstufen α -Acetolactat und α -Acetohydroxybutyrat in 2,3-Butandion (Diacetyl) und 2,3-Pentandion über die Headspace-Methode⁹⁴.

Tabelle 4.24: Verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit ECD Headspace-Sampler	Samplerfläschchen 20 ml mit Septumverschluß
---	---

Tabelle 4.25: Reagenzien

wasserlöslicher Silicon-Antischaum Ethanol p.A.	2,3-Hexandion
--	---------------

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.
2,6 mg/l 2,3-Hexandion

Durchführung

- 4 ml nicht entkohlensäurtes Bier werden in ein 20 ml Samplerfläschchen pipettiert (wasserlöslichen Antischaum verwenden)
- Zugabe von 1 ml Standardlösung und mit Bördelkappe gasdicht verschließen
- Probe 90 min. bei 65 °C im Wasserbad temperieren und anschließend im GC analysieren

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 Series II mit ECD (Electron Capture Detector)

Hewlett Packard 7694 Headspace Sampler

Hewlett Packard 3396 Series II Integrator

Tabelle 4.26: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		15 min.: 60°C	
Injektor	Säulenvordruck: 47 kPa	150 °C	
Trägergas	Stickstoff 5.0		1,5 ml/min.
Kapillarsäule I	HP -5 (Crosslinked 5 % Ph - 95 % Me-Si) 30 m * 0,32 mm * 0,25 µm	15 min.: 40 °C	
Detektor	ECD	150	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 als Anoden- Purge-Gas Argon/Methan (90/10) als Make-up-Gas		20 ml/min. 100 ml/min.
Auswertung	Höhenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Additon von Refernzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen in ethanolischer Lösung und Auswertung der relativen Höhen.

4.1.3 Sensorische Analysen

4.1.3.1 Verkostung nach DLG

Die Verkostung der Biere nach DLG wird nach dem in der MEBAK⁸³ beschriebenen Verfahren durchgeführt. An der sensorischen Prüfung nehmen mindestens 5 Verkoster teil, aus deren Bewertungen der arithmetische Mittelwert gebildet wird.

4.1.3.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Im Rahmen der sensorischen Beurteilung - besonders von gealterten Bieren - nimmt die sensorische Analyse nach Eichhorn⁹¹ eine besondere Stellung ein, da hier nur die alterungsrelevanten Flavoureigenschaften Geruch, Trunk und Bittere als Bewertungsgrundlagen herangezogen werden. Diese Kriterien werden nach folgender Skala beurteilt:

Tabelle 4.27: Verkostungsschema nach Eichhorn

1	frisch	3	stark gealtert
2	leicht gealtert	4	extrem gealtert

Aus den bewerteten Einzelkriterien wird ein gewichteter Durchschnitt gebildet, wobei die Eigenschaften Geruch und Trunk doppelt gewichtet werden.

Darüberhinaus sieht diese Verkostungsmethode vor, daß jeder einzelne Prüfer angibt, ob das von ihm verkostete Bier in Bezug auf die Alterung noch akzeptiert oder abgelehnt wird. Daraus läßt sich bei ausreichender Anzahl von Prüfpersonen für ein Bier die geschmackliche Akzeptanz in % errechnen.

4.2 Malzherstellung

Um die Ergebnisse der einzelnen Darrversuche untereinander vergleichen zu können, war es notwendig immer das gleiche Ausgangsmaterial zu verwenden und dieses nach demselben standardisierten Verfahren zu verarbeiten.

4.2.1 Gerste

Als Ausgangsmaterial für alle Darrversuche wurden 1000 kg einer einheitlichen Gerstencharge der Sorte Sissy des Jahrgangs 1993 aus kontrolliertem Anbau beschafft.

Die Gerste der Sorte Sissy liefert gute Malze mit einer starken proteolytischen Lösung. Auch die VZ 45 liefert überdurchschnittliche Werte. Im Jahr 1993 ergab sie aber Malze mit einer schlechten cytolytischen Lösung, was sich besonders in einer hohen Mehl-Schrot-Differenz und einem niedrigen Friabilimeterwert zeigte⁹⁵.

Die analytischen Merkmale dieser Charge der Gerste Sissy zu Beginn der Darrversuche und am Ende (ca. 17 Monate später) sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

⁹⁵Sacher, B.; Back, W.: Brauwelt 134 (1994),

Tabelle 4.28: Analyse der Gerste Sissy

Merkmal	Beginn	Ende
Wassergehalt	13,5 %	14,2 %
Eiweiß wasserfrei	11,2 %	11,6 %
Keimfähigkeit (Vitascope)	100 %	100 %
Sortierung > 2,8 mm	77,4 %	76,5 %
Sortierung > 2,5 mm	20,0 %	20,5 %
Sortierung > 2,2 mm	2,3 %	2,5 %
Abputz	0,3 %	0,5 %
Vollgerstenanteil	97,4 %	97,0 %

Obwohl die Gerstenanalyse eine sehr gute Sortierung aufzeigt, wurde bei den Kleinmälzungsversuchen ein überdurchschnittlich hoher Anteil an Halbkörnern und Flughäfer in der Gerste gefunden. Dies führte dazu, daß der jahrgangsbedingt niedrige Friabilimeterwert noch verschlechtert wurde.

4.2.1.1 Veränderung der Gerste bei der Lagerung

Da sich die Darrversuche über einen Zeitraum von ungefähr eineinhalb Jahren erstreckten, war es notwendig, die Gerste möglichst ohne Wertverlust zu lagern, was in luftdurchlässigen Säcken in einem klimatisierten Raum bei einer Temperatur von ca. 8 °C erfolgte. Um ein Ersticken der Gerste zu vermeiden und die Atmungskohlensäure abzuführen, wurde die Gerste alle zwei Monate umgesackt. Regelmäßig wurden die Keimfähigkeit und der Wassergehalt der Gerste untersucht. Die Keimfähigkeit blieb die ganze Lagerdauer über bei 100 %, wohingegen der Wassergehalt eine langsame Zunahme von 13,5 auf schließlich 14,2 % erfuhr.

Der Anstieg des Eiweißgehaltes um 0,4 % wasserfrei ist auf eine Verschiebung der Eiweiß- und Kohlenhydratzusammensetzung infolge von Atmungsverlusten zurückzuführen.

Eine weitere Veränderung im Laufe der Gerstenlagerung vollzog sich beim DMS-Precursor, dessen Konzentration im Grünmalz mit der Zeit zunahm. Dieser Sachverhalt wurde schon von Anness et al. untersucht, die nach einer längeren Lagerung der Gerste eine verstärkte Zunahme des DMS-Precursors bei der Keimung feststellten, sodaß nach ca. einem halben Jahr der DMS-Precursor-Gehalt im Grünmalz von anfänglich 10,1 auf 19,3 mg/kg MTS gestiegen war⁹⁶.

In der nachfolgenden Abbildung ist die Veränderung des DMS-Precursors der hier verwendeten Gerste Sissy im Grünmalz dargestellt. Auf Grund der höheren DMS-P-Gehalte im Grünmalz

⁹⁶Anness, B. J.; Bamforth, C. W.: J. Inst. Brew. 88 (1982), 244-252

nach längerer Lagerung resultierten daraus auch höhere Konzentrationen des DMS-Precursors im abgedarrten Malz.

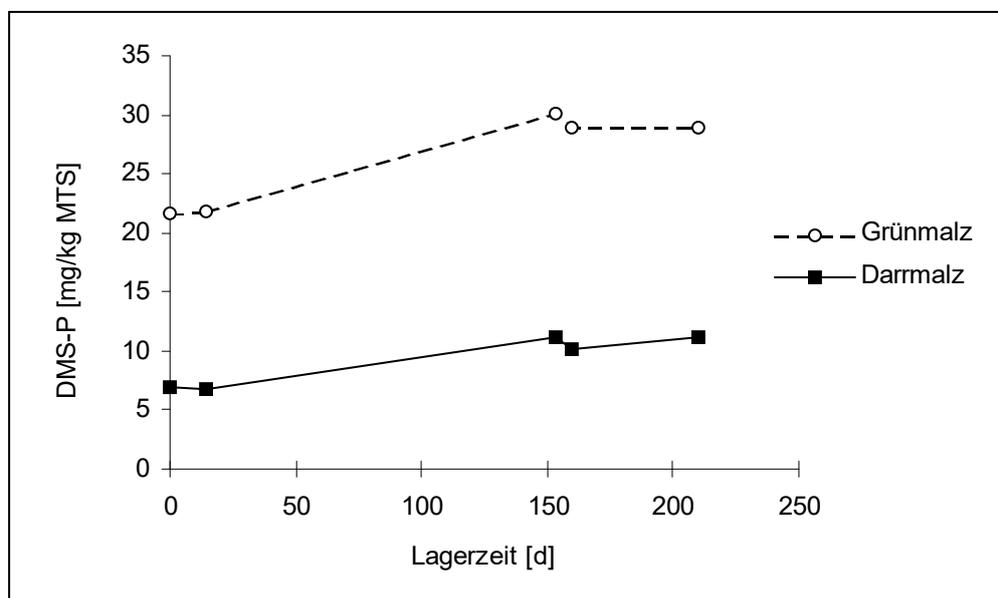


Abbildung 4.4: Zunahme des DMS-Precursors im Grünmalz bei der Lagerung der Gerste

4.2.2 Weichen und Keimen

Die Weich- und Keimarbeit wurde in der Kleinmälzungsanlage des Instituts für Technologie der Brauerei I nach einem Standardverfahren durchgeführt⁹⁷. Dazu wurden pro Darrversuch 20 mal je 1000 g lufttrockene Gerste abgewogen und in die Weichbehälter gefüllt. Dann wurde das in Tabelle 4.29 dargestellte Weichverfahren durchgeführt.

Tabelle 4.29: Weichverfahren in der Kleinmälzungsanlage

1. Naßweiche	5 Stunden	14,0 °C	Weichbad
1. Trockenweiche	19 Stunden	14,0 °C	Keimkammer
2. Naßweiche	4 Stunden	14,0 °C	Weichbad
2. Trockenweiche	20 Stunden	14,0 °C	Keimkammer
3. Naßweiche	kurz tauchen	14,0 °C	Weichbad

⁹⁷Kuhn, D.: Brauwissenschaft 24 (1971), 238-241

Da ein Wassergehalt von 42,5 % angestrebt wurde, genügte als dritte Naßweiche ein kurzes Eintauchen der Weichbehälter. Nach der dritten Naßweiche wurde das Weichgut in Keimschalen umgefüllt und besaß einen Wassergehalt von ca. 39 %.

Zur Keimung wurden die Keimschalen mit dem Weichgut in die Keimkammern gestellt, wobei die Temperatur konstant bei 14,5 °C gehalten wurde. Zudem wurde die relative Luftfeuchtigkeit durch fein verdüstes Wasser zwischen 95 und 98 % gehalten.

Die Gesamtkeimzeit betrug 120 Stunden. In dieser Zeit wurde das Keimgut täglich zweimal zum Lockern und Belüften gewendet. Zudem wurde nach 24 Stunden, nachdem alle Körner gespitzt hatten, durch Aufspritzen der endgültige Wassergehalt von 42,5 % eingestellt.

Beim Haufenziehen hatte das Grünmalz je Keimschale im Durchschnitt ein Gewicht zwischen 1435 und 1450 g, womit sich eine gesamte Grünmalzmasse zwischen 28,7 und 29,0 kg pro Darrversuch ergab.

4.2.3 Darren

4.2.3.1 Pilotdarre

Für das Trocknen des Grünmalzes wurde eine Pilotdarre geplant und gebaut. Folgende Überlegungen wurden dabei zugrunde gelegt:

- praxisorientierte Darrkonstruktion als Einhordenhochleistungsdarre
- Schichthöhe bis 700 mm Grünmalz
- Kapazität für 20 kg Gerste
- über die Schichthöhe repräsentative Probenahme während des Darrens
- Meßdatenerfassung der Prozeßparameter
- Automatisierung für reproduzierbare Darrversuche
- technologische Flexibilität für Simulation anderer Darrkonstruktionen wie Keimdarrkasten und Zweihordendarre

Ausführung

Der mechanische Aufbau der Pilotdarre ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Darre besteht aus folgenden Elementen:

zylindrischer Teil mit Darreinsatz:

Der isolierte zylindrische Teil der Darre besteht aus einem Druckraum unter der Horde, einem Verteilungsgitter zur gleichmäßigen Durchströmung des Grünmalzes sowie aus einem Darreinsatz. Der Darreinsatz weist an der unteren Seite ein Schlitzblech mit einer freien Durchgangsfläche von 24 % auf. Die Abmessungen des Darreinsatzes sind:

$$\text{Innendurchmesser } d_i = 365 \text{ mm}$$

$$\text{Höhe } h = 700 \text{ mm}$$

Bei vollständiger Befüllung besitzt der Darreinsatz ein Füllvermögen für ca. 33 - 35 kg Grünmalz. Im Normalfall wird Grünmalz aus 20 kg Gerste, was bei einem Weichgrad von 42 % ca. 28 kg Grünmalz bzw. 16 kg Darrmalz entspricht, in den Darreinsatz gefüllt. Es wird somit eine spezifische Beladung von 270 kg/m² erreicht.

Probenehmer:

Für die Probenahme während des Darrens sind sieben oben offene, zylindrische Probenehmer aus Drahtgeflecht mit einer Schlitzweite von 2,0 mm vorgesehen. Die zylindrischen Probenehmer weisen folgende Abmessungen auf:

$$\text{Innendurchmesser } d_i = 40 \text{ mm}$$

$$\text{Höhe } h = 700 \text{ mm}$$

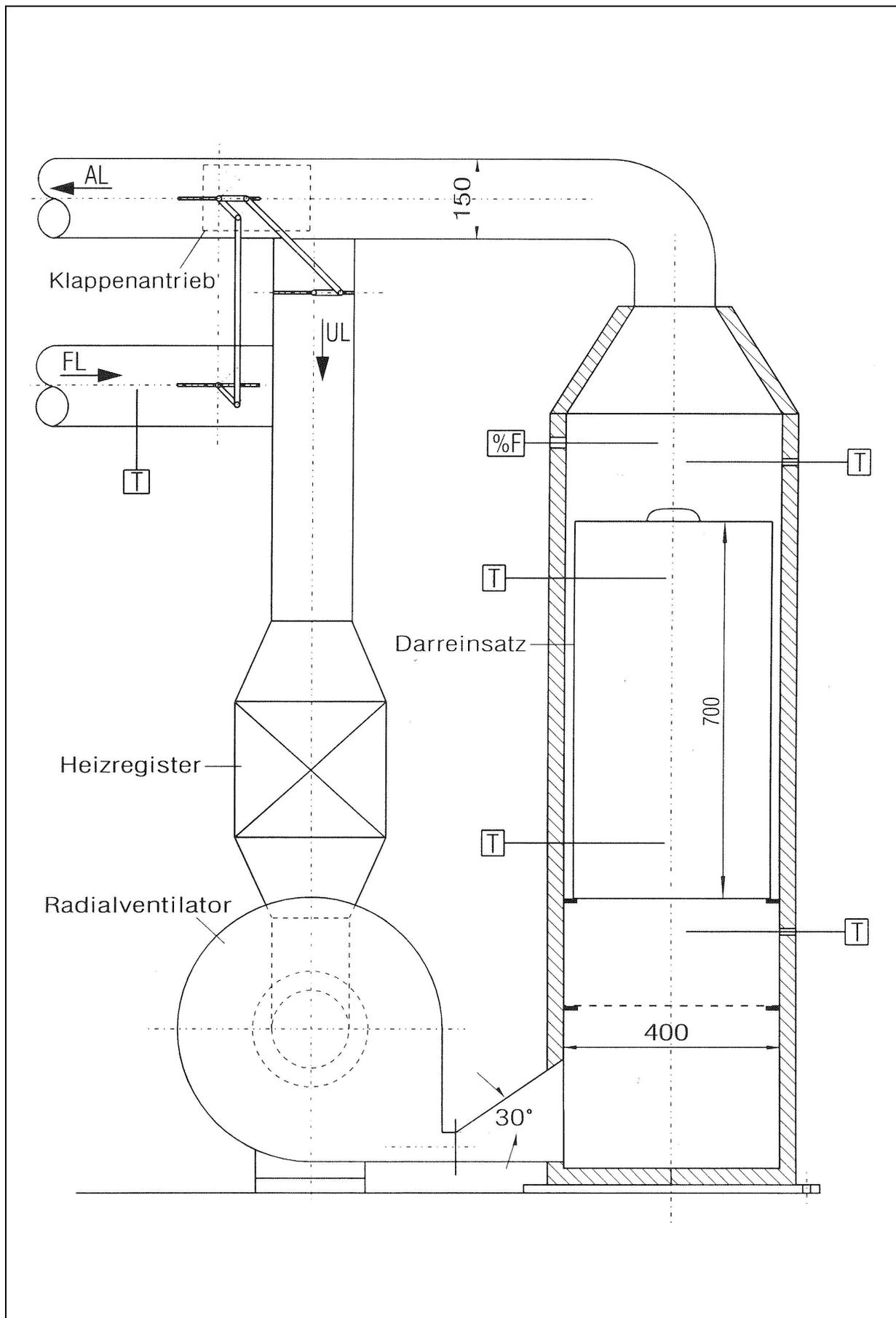


Abbildung 4.5: Mechanischer Aufbau der Pilotdarre (Maßangaben in mm)

Heizregister:

Die angesaugte Frisch- oder Umluft wird durch ein 2-stufiges elektrisches Heizregister mit je 1,5 kW Leistung erwärmt. Für die Auslegung des Heizregisters muß der maximale Wärmebedarf herangezogen werden, der in den ersten Stunden der Schwelkphase entsteht, da hier das meiste Wasser verdampft werden muß⁹⁸. Bei ungünstigsten klimatischen Verhältnissen (im Winter, Außentemperatur $t_a = -20$ °C, relative Luftfeuchte $\varphi = 100$ %) ergibt sich während der Schwelkphase (Temperatur unter der Horde $T_{uH} = 60$ °C, $\varphi = 5$ %) bei einem Luftdurchsatz von $4500 \text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{t})$ aus dem Mollier h,x - Diagramm für feuchte Luft⁹⁹ ein maximaler Wärmebedarf von 8097 kJ/h für 28 kg Grünmalz, was einer Wärmeleistung von $2,25 \text{ kW}$ entspricht. Mit einem entsprechenden Sicherheitszuschlag für Wärmeabstrahlungsverluste usw. wurde somit die oben angegebene Nennwärmeleistung von 3 kW für das Heizregister ermittelt.

Die Regelung des Heizregisters erfolgt über einen Zweipunktregler, wobei das Widerstandsthermometer Pt 100 für die Temperatur unter der Horde als Istwert für den Regelkreis dient. Zusätzlich ist ein Sicherheitstemperaturbegrenzer oberhalb des Heizregisters angebracht, der bei Ventilatorausfall eine Überhitzung des Heizregisters verhindert.

Radialventilator:

Der Ventilator wurde als Hochleistungsradialventilator mit einem maximalen Volumenstrom von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einer externen Druckerhöhung von 2300 Pa ausgelegt¹⁰⁰. Über einen Frequenzumrichter, der von einem Umluftmengenregler angesteuert wird, kann die Drehzahl des Ventilators stufenlos verändert werden. Da der Luftdurchsatz nicht direkt gemessen und geregelt wird, wurden mit einem Flügelradanemometer Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen und Klappen-Umluftstellungen aufgenommen, aus denen der tatsächliche Volumenstrom für die Frisch-, Um- und Abluft entnommen werden kann.

Stellmotor für Klappenantrieb:

Das Verhältnis von Frischluft zu Umluft wird über einen Stellmotor stufenlos geregelt, der über ein Gestänge die drei Klappen für Frischluft, Abluft und Umluft betätigt. Die beiden Extremzustände stellen sich wie folgt dar:

Umluft 0 % : Frischluft 100 % und Abluft 100 %,

Umluft 100 % : Frischluft 0 % und Abluft 0 %

⁹⁸Pensel, S.: TU München - Weihenstephan, Habilitation, 1980

⁹⁹Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas. Düsseldorf: Deutscher Ingenieur-Verlag GmbH, 1954

¹⁰⁰Narziß, L.: Die Technologie der Malzbereitung. Stuttgart: Enke, 1976

Der Stellgrad der Klappen wird über einen Widerstandsferengeber an den Umluftregler übertragen. Der Ausgang des Drei-Punkt-Reglers wirkt auf den Stellmotor und stellt so das gewünschte Verhältnis ein.

Meßfühler:

Folgende Widerstandsthermometer nehmen die Prozeßtemperaturen auf:

- Temperatur unter der Horde
- 2 Temperaturmeßstellen im Malz (Einstichwiderstandsthermometer)
- Temperatur der Abluft (über der Horde)
- Temperatur der Frischluft

Mit einem kapazitiven Hydrogeber wird die relative Feuchte der Abluft über der Horde gemessen.

Schaltschrank:

Die Regler- und Anzeigengeräte, sowie die Leistungsteile für Ventilator, Heizregister, Stellmotor und die Meßfühler sind in einem Schaltschrank untergebracht, der auf das fahrbare Gestell der Pilotdarre montiert ist.

Meßdatenerfassung und Automatisierung:

Die prozeßabhängigen Meßdaten der oben aufgeführten Meßsensoren werden in den Regel- und Anzeigengeräten digitalisiert und über eine RS422-Schnittstelle an die Meßdatenerfassungssoftware im PC übertragen und graphisch dargestellt. Mit der auf dem PC installierten Anwendersoftware SVS 100¹⁰¹ können die drei Prozeßregler für Temperatur unter der Horde, Luftdurchsatz und Umluftverhältnis zeitgesteuert oder mit der Ablufttemperatur als Weiterschaltbedingung fortgeschaltet werden. Auf diese Weise können verschiedene Darrprogramme erstellt und abgelegt werden.

Die Sollwerte und Weiterschaltbedingungen für ein Standarddarrprogramm für helles Malz sind in Tabelle 4.30 wiedergegeben.

¹⁰¹N. N.: Brauwelt 42 (1994), 2106-2107

Tabelle 4.30: Standarddarrprogramm für helles Malz auf der Steuerungssoftware SVS100

Nr.	T _{uH} [°C]	Umluft [%]	Ventilatorleistung [%]	Zeit [h]	Zeit [min.]	T _{üH} [°C]
0	50.0	0	80	2	0	29.8
1	55.0	0	85	2	0	29.9
2	60.0	0	89	8	0	35.0
3	65.0	0	89	3	0	40.0
4	70.0	0	80	2	0	67.0
5	75.0	15	89	1	0	68.0
6	80.0	30	75	1	0	69.0
7	86.0	50	67	1	0	84.0
8	86.0	65	60	1	0	85.0
9	86.0	80	60	2	0	86.0
10	0.0	0	100	0	45	88.0
11	0.0	100	0	0	10	90.0

T_{uH} = Temperatur unter der Horde

T_{üH} = Temperatur über der Horde

100 % Ventilatorleistung entsprechen einem Luftdurchsatz von ca. 80 m³/h, was 4000 m³/(t*h) entspricht.

Die fett gedruckten Zahlen in der Spalte T_{üH} stellen die Weiterschaltbedingung dar, die tatsächlich eintreten. Nach Erreichen dieser Temperatur über der Horde wird in den nächsten Schritt weiterschaltet, bevor noch die vorgesehene Zeit abgelaufen ist.

In der folgenden Abbildung ist das Darrdiagramm eines hellen Malzes dargestellt, das nach dem in Tabelle 4.30 vorgegebenen Standarddarrprogramm abgedarrt wurde.

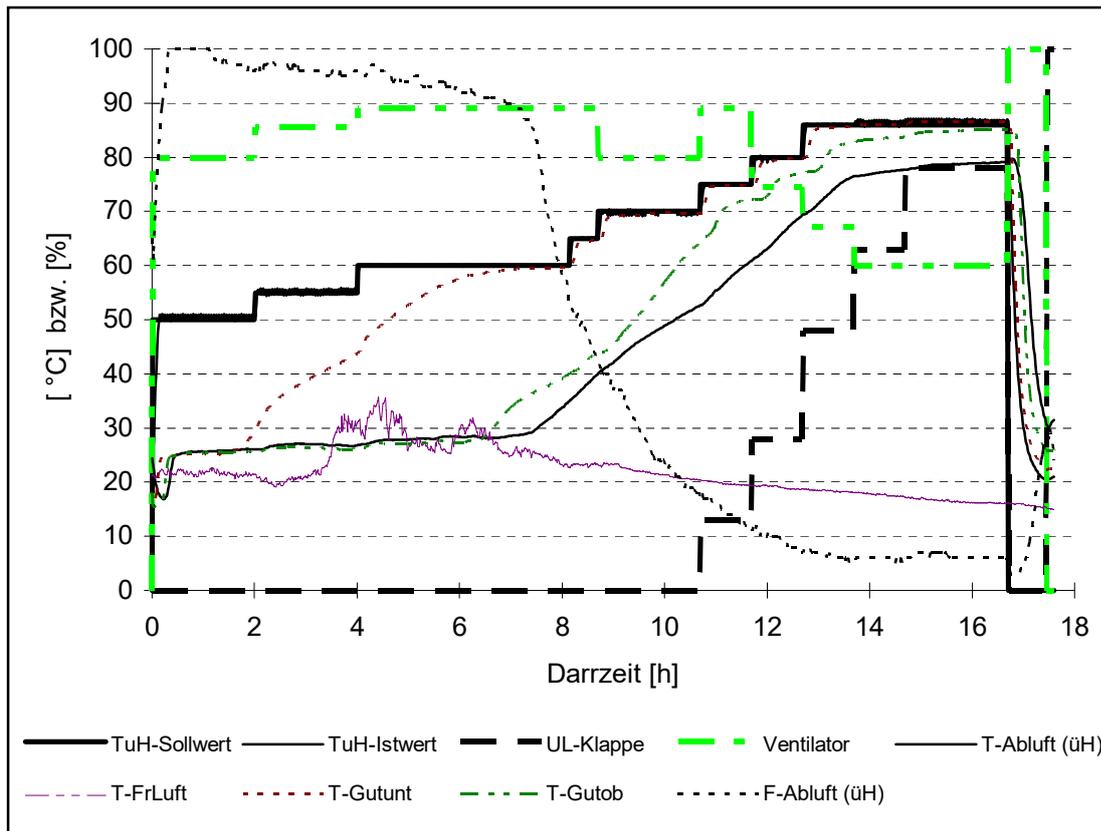


Abbildung 4.6: Darrdiagramm eines hellen Malzes nach Standarddarrprogramm (VGL86)

4.2.3.2 Durchführung des Darrens

Pro Darrversuch werden 20 Chargen Grünmalz aus je 1 kg Gerste aus der Kleinmälzungsanlage benötigt. Zuerst werden die Probenehmer mit Grünmalz befüllt und gleichmäßig über der Grundfläche im Darreinsatz verteilt. Daraufhin wird der Darreinsatz mit Grünmalz befüllt. Nach Einbringen der Temperaturfühler in das Grünmalz für die Messungen der Temperaturen in der oberen und unteren Schicht wird der Darreinsatz durch eine über 180° reichende Türöffnung in die Darre gehoben.

Die Positionen der beiden Widerstandseinstichthermometer im Grünmalz sind wie folgt festgelegt:

Temperatur in der unteren Malzschicht $T_{\text{Gutunt}} = 150 \text{ mm}$ vom Schlitzblech (Horde)

Temperatur in der oberen Malzschicht $T_{\text{Gutob}} = 100 \text{ mm}$ von der Grünmalzoberfläche

Für die Probenahme während des Darrens wird zum entsprechenden Zeitpunkt ein Probenehmer aus dem Grünmalz gezogen und in zwei Mengen für Probe Schicht oben und Schicht unten unterteilt.

Nach dem Darren wird das Malz sofort entkeimt.

4.3 Würze- und Bierherstellung

Das Herstellungsverfahren für die Biere entspricht dem am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I üblichen Standardverfahren. Daher geht der nachfolgende Abschnitt nur auf die wichtigsten Parameter des Herstellungsverfahrens ein.

Schroten

Pro Versuch werden 10 kg Malz mittels einer Zweiwalzenmühle (Walzenabstand 0,6 mm) trocken geschrotet.

Maischen

10 kg Schrot werden mit 40 l Brauwasser bei 50 °C eingemaischt. Anschließend folgen jeweils dreißigminütige Rasten bei 50 °C und 65 °C und eine einstündige Rast bei 70 °C bis zur Verzuckerung. Nach dem Aufheizen auf die Abmaischtemperatur von 77 °C und einer weiteren Rast von 10 Minuten wird abgemaischt.

Abläutern

Nach der Gewinnung der Vorderwürze mittels des Läuterbottichs wird mit dem ersten Nachguß von ca. 15 l und dem zweiten Nachguß von ca. 20 l der Treberkuchen ausgelaugt. Es wird solange abgeläutert, bis in der Würzefanne ca. 70 l Würze mit einem Stammwürzegehalt von 10,5 GG-% sind.

Kochen der Würze

Bei Kochbeginn wird die Würze mittels des Pfannenrührwerks homogenisiert und die Proben der Pfannevollwürze gezogen. Anschließend erfolgt sogleich die Hopfung der Würze in Form von Pellets mit einer Hopfengabe von 65 mg/l α -Säure. Die Kochdauer der Würze beträgt 90 Minuten. Vor dem Ausschlagen werden die Proben für die Ausschlagwürze gezogen.

Ausschlagen, Heißtrubabscheidung und Kühlung

Nach Kochende wird die heiße Würze zur Heißtrubabscheidung in den Whirlpool ausgeschlagen. Nach einer 20-minütigen Whirlpoolrast wird die Würze abgezogen und über einen einstufigen Plattenkühler mit Kaltwasser auf ca. 13 °C abgekühlt und in zwei sterile 20 l Cornelius-Container gepumpt.

Kühltrubabscheidung

Die Kühltrubabscheidung erfolgt mittels Sedimentation im Cornelius-Behälter bei 0 °C über einen Zeitraum von ca. 14 Stunden.

Hauptgärung

Nach erfolgter Kühltrubabscheidung erfolgt die Hauptgärung der 40 l Würze in zwei Gärsäulen bei einer Temperatur von 8 °C. Zuvor werden die Würzen mittels destillierten Wassers auf einen Stammwürzegehalt von 11,5 % eingestellt und mit 10 g/l dickbreiiger untergäriger Hefe angestellt. Im Anschluß erfolgt die Erstbelüftung mit synthetischer Luft über einen Sinterfilter und sechs Stunden später die Zweitbelüftung. Geschlaucht wird nach 6 - 7 Tagen mit einem Restextraktgehalt von ca. 3 %. Anschließend wird das Jungbier in zwei mit CO₂ vorgespannte Cornelius-Behälter geschlaucht.

Reifung und Lagerung des Bieres

Zunächst erfolgt eine forcierte Reifung bei 13 °C bis der Gesamtdiacetylgehalt unter 0,1 ppm gesunken ist, was in der Regel 2 - 3 Tage benötigt. Daraufhin wird die Lagerung bei einem Spundungsdruck von 1,0 bar eine Woche bei 6 °C, eine Woche bei 4 °C und schließlich zwei Wochen bei 0 °C durchgeführt.

Filtration und Abfüllung

Im Anschluß an die Lagerung werden die Biere nach dem am Institut üblichen Verfahren mittels Schichtenfiltration in mit CO₂ auf 1 bar vorgespannte Cornelius-Behälter filtriert.

Abgefüllt wird mittels eines Handfüllers in 0,5 l NRW-Flaschen, wobei durch Vorspülen und Vorspannen mit CO₂ versucht wird, die Sauerstoffaufnahme während des Abfüllens so niedrig wie möglich zu halten.

4.4 Forcierte Alterung der abgefüllten Biere

Zur künstlichen Darstellung der Bieralterung werden jeweils vier Flaschen abgefülltes Bier nach einem am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I entwickelten Verfahren forciert gealtert¹⁰². Dabei werden die Flaschen 24 Stunden lang bei ca. 20 °C mit einer Frequenz von 100/min. zur Simulation der Transportbedingungen geschüttelt. Im Anschluß daran erfolgt eine viertägige Lagerung bei 40 °C, da nur auf dem Wege der thermischen Belastung ein künstlicher Alterungszustand der Biere erreicht werden kann. Nach dieser Behandlung entsprechen die Biere sowohl sensorisch als auch analytisch einem Alterungszustand von drei bis vier Monaten.

¹⁰²Lustig, S.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1994

5 BESCHREIBUNG DER DARRVERSUCHE

5.1 Übersicht über die einzelnen Versuchsreihen

Eine Übersicht über alle durchgeführten Darrversuche und die weitere Verarbeitung der hergestellten Malze ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die verwendeten Abkürzungen für die Darrversuche werden in den die Versuchsreihen beschreibenden Kapiteln näher erläutert.

5.2 Reproduzierbarkeitsversuche

Um die Reproduzierbarkeit der Pilotdarranlage zu untersuchen, wurden 5 Darrversuche nach dem in Abbildung 5.1 dargestellten Darrschema durchgeführt¹⁰³. Die Keimgutfeuchte des Grünmalzes betrug bei den Reproduzierbarkeitsversuchen 45 %. Nach dem Entkeimen wurde das Malz durchmischt und eine Durchschnittsprobe gezogen, von der die chemisch-technischen und gaschromatographischen Analysen durchgeführt wurden. Die Bezeichnungen REPRO 1 bis REPRO 5 stellen die einzelnen Darrversuche der Reproduzierbarkeitsversuchsreihe dar.

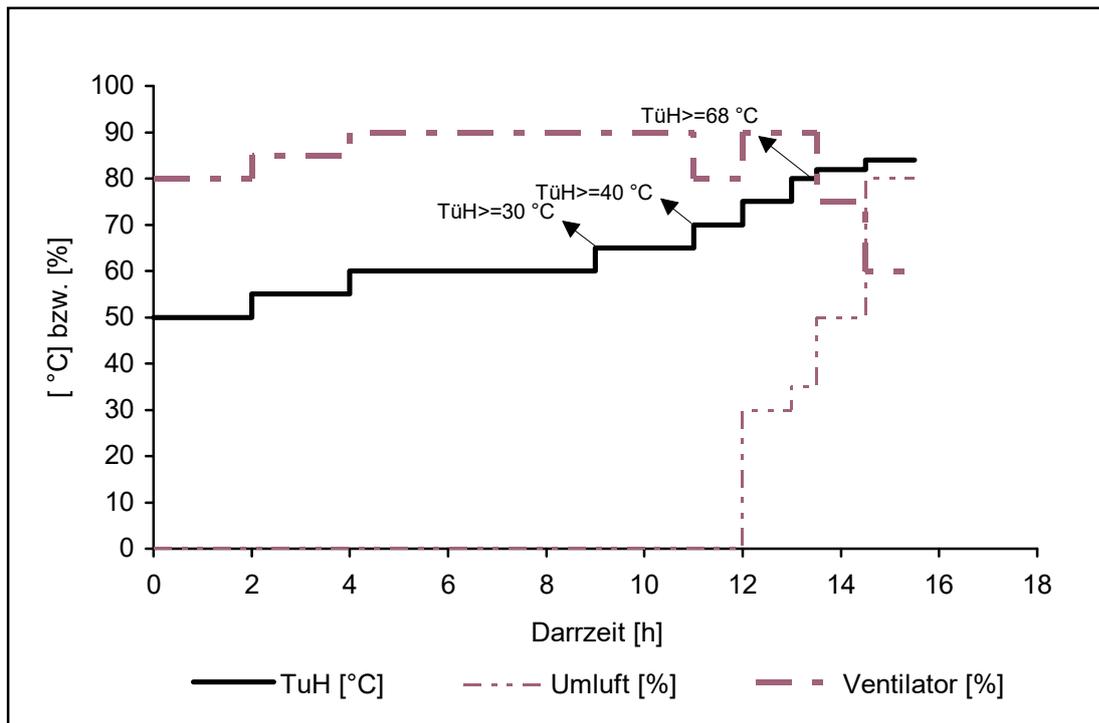


Abbildung 5.1: Darrschema für die Reproduzierbarkeitsversuche

¹⁰³Bißbort, H.: TU München - Weihenstephan, Semesterarbeit, 1994

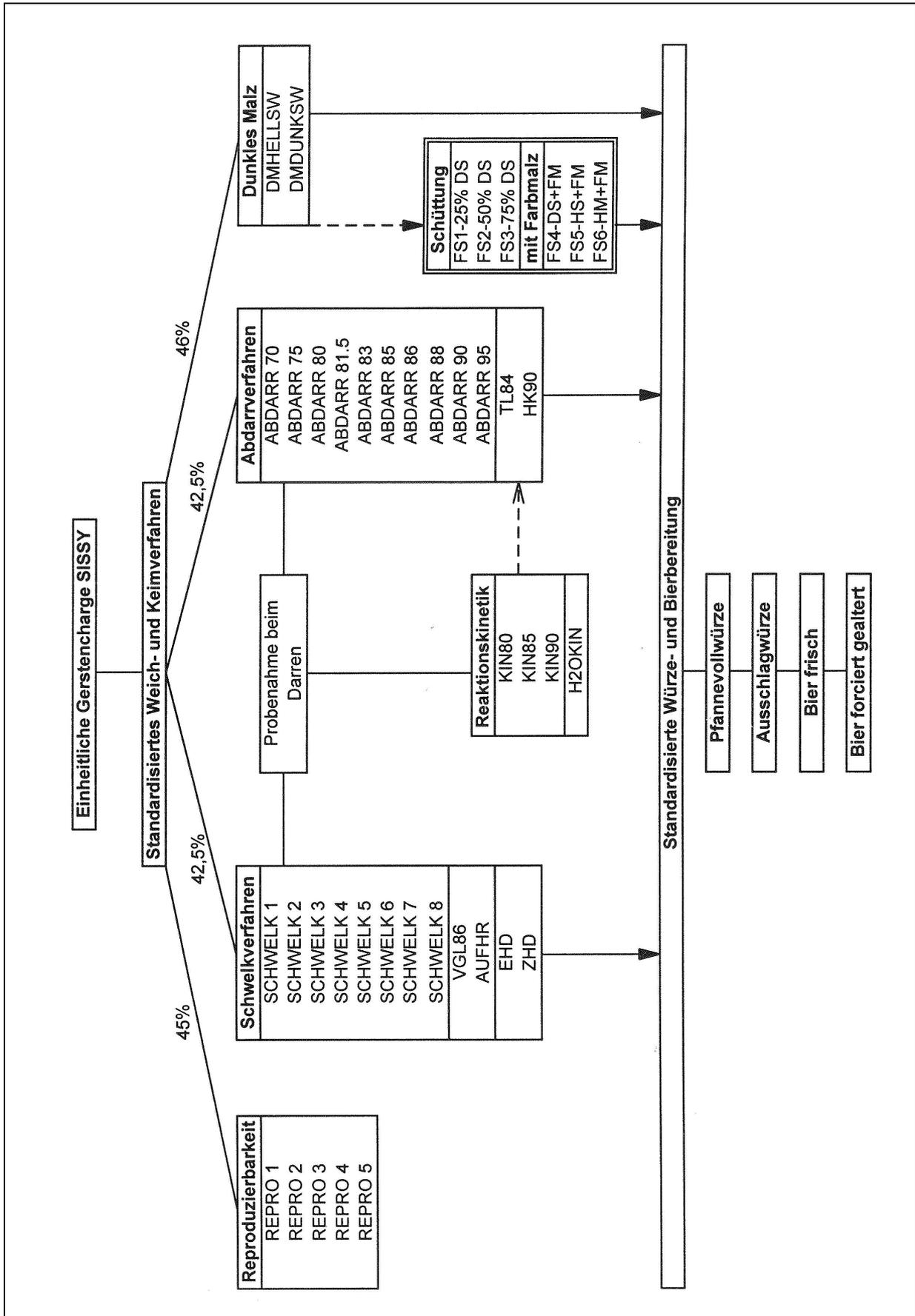


Abbildung 5.2: Übersicht über die durchgeführten Versuche

5.3 Schwelkversuche

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluß des Schwelkverfahrens auf die Veränderung der Aromastoffe untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden 8 Darrversuche durchgeführt, bei denen nur die Temperatur während des Schwelkens variiert wurde¹⁰⁴, das Abdarren jedoch immer nach dem gleichen Schema erfolgte. Die Keimgutfeuchte des Grünmalzes war bei allen Versuchen 42,5 %. Während des Darrens wurden die Proben P1 bis P15 zu den im Darrschema der Abbildung 5.3 beschriebenen Zeiten entnommen. Die mit Hilfe der zylindrischen Probenehmer gezogenen Proben wurden in Schicht oben und Schicht unten unterteilt, ebenso wie aus dem Darrmalz Proben für die obere und Schicht gezogen wurden.

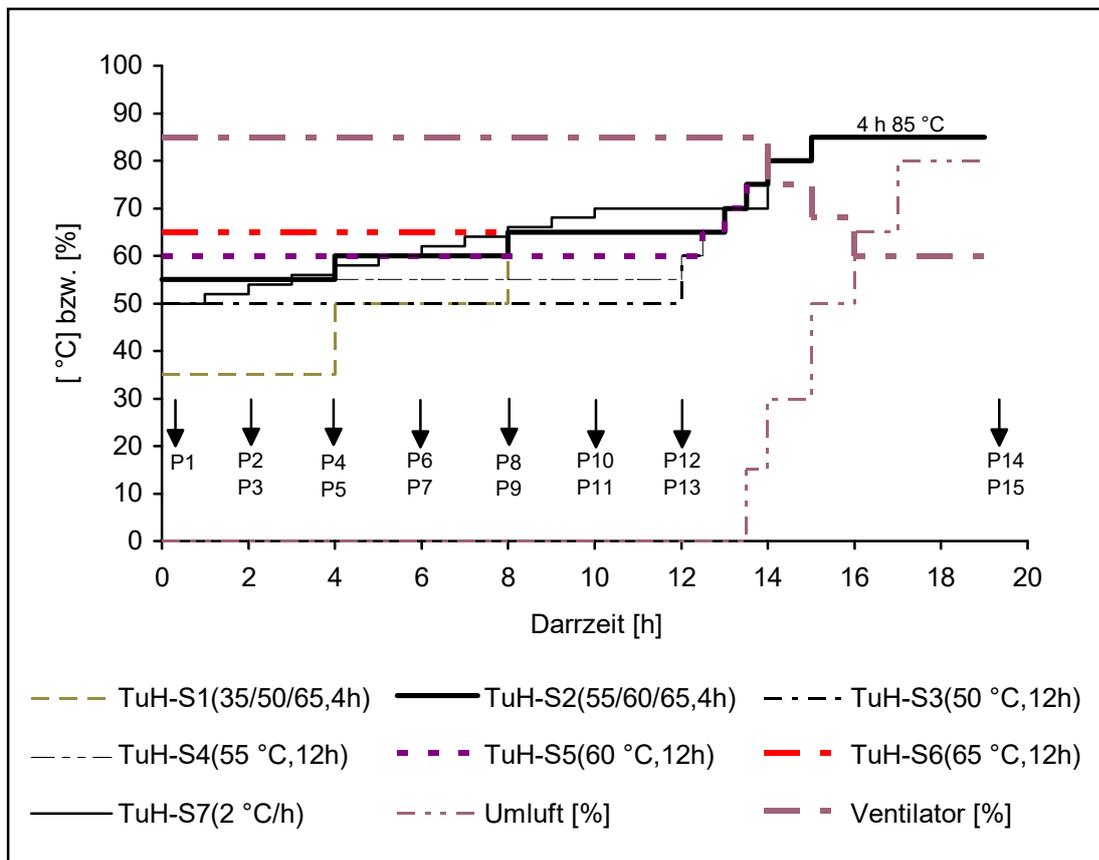


Abbildung 5.3: Darrschema der Schwelkversuche S1 bis S7

Die Abkürzungen S1 bis S7 stehen für die durchgeführten Versuche dieser Versuchsreihe und zeigen den Sollwert der Temperatur unter der Horde des jeweiligen Versuches an. Bei Schwelk-

¹⁰⁴Bißbort, H.: TU München - Weihenstephan, Diplomarbeit, 1995

verfahren S1 sollte der Einfluß einer niedrigen Schwelktemperatur untersucht werden. Um jedoch einen gleichen Trocknungseffekt wie bei den anderen Schwelkverfahren zu erzielen, mußte nach 4 Stunden eine Anhebung der Temperatur auf 50 °C und nach weiteren 4 Stunden auf 65 °C erfolgen. Schwelkversuch S2 stellt ein Verfahren dar, wie es häufig bei Einhordenhochleistungsdarren anzutreffen ist, wobei nach 4 Stunden bei 55 °C die Temperatur auf 60 °C angehoben wurde und nach weiteren 4 Stunden auf 65 °C. Bei den Schwelkversuchen S3 bis S6 wurde eine isotherme Temperaturführung unter der Horde über 12 Stunden angewendet. Bei Schwelkversuch S7 wurde die Temperatur unter der Horde während des Schwelkens stufenweise in Schritten von 2 °C/h erhöht, sodaß bereits nach 10 Stunden die Temperatur unter der Horde 70 °C betrug. Diese Temperatur wurde solange eingehalten, wie es bei den anderen Schwelkversuchen dauerte bis 70 °C unter der Horde erreicht waren. Andernfalls würde eine erhöhte thermische Belastung beim Abdarren die durch das Schwelken hervorgerufenen Veränderungen verfälschen. Bei allen Schwelkversuchen betrug die Abdarrtemperatur 85 °C und wurde 4 Stunden lang eingehalten.

Schwelkversuch 8 stellt eine Simulation der Arbeitsweise eines Keimdarrkastens dar. Die spezifische Beladung wurde wie sonst bei Keimdarrkästen üblich nicht erhöht¹⁰⁵. Die Ausdehnung der Schwelkphase auf über 20 Stunden wurde durch eine Reduzierung des Luftdurchsatzes um 50 % erreicht. Das Aufheizen und Abdarren erfolgte wie bei den anderen Schwelkversuchen.

¹⁰⁵Narziß, L.: Die Technologie der Malzbereitung. Stuttgart: Enke, 1976

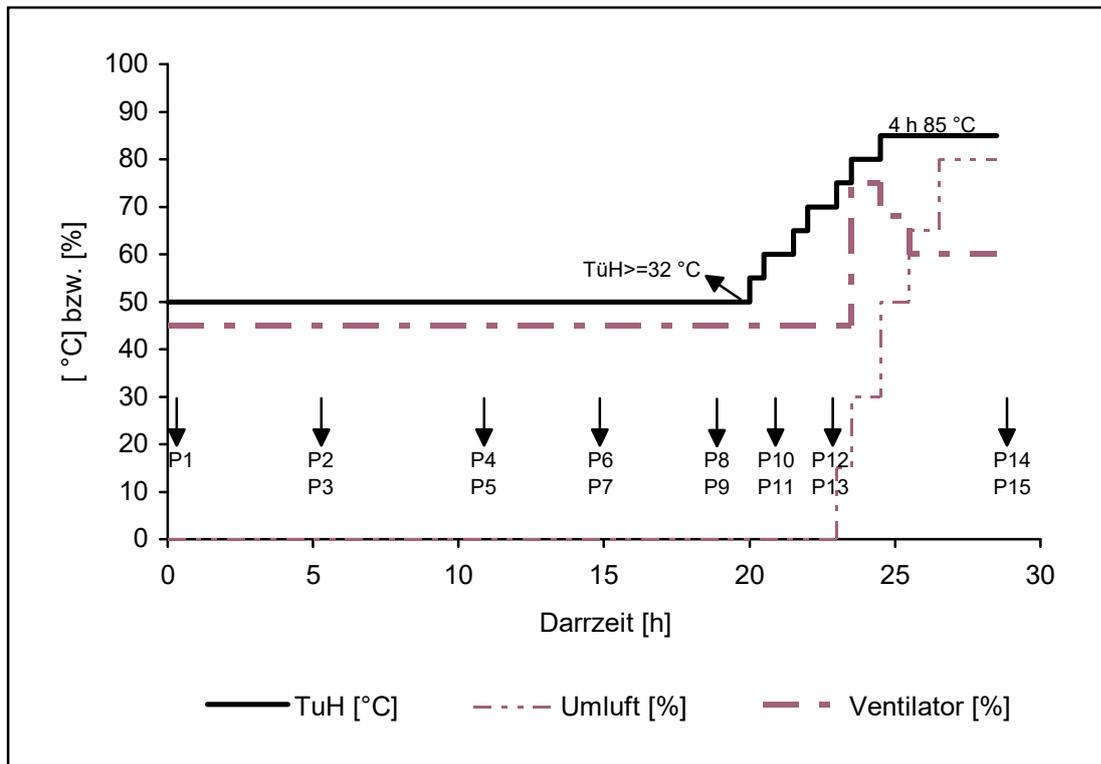


Abbildung 5.4: Darrschema des Schwelkversuches S8 - Keimdarrkasten

5.4 Abdarrversuche

Um die Auswirkung des Abdarrrens und der Abdarrtemperatur auf die Bildung und Veränderung der Malzaromastoffe zu untersuchen, wurden 10 Abdarrversuche durchgeführt¹⁰⁶. Nach einer einheitlichen Schwelkphase wurden verschieden hohe Abdarrtemperaturen angewendet, wobei die gesamte Abdarrzeit (über 70 °C) nicht länger als 6 Stunden eingehalten wurde. Den Abdarrversuchen lag die Überlegung zugrunde, daß ungeachtet der hohen Abdarrtemperatur ein möglichst helles Malz hergestellt werden sollte. Die maximale Abdarrtemperatur von 95 °C wurde daher nur 2 Stunden eingehalten. In dem für die Praxis üblichen Bereich zwischen 80 und 90 °C wurde die Abdarrtemperatur in kleineren Schritten variiert. Auf den Ergebnissen des Reproduzierbarkeitsversuches aufbauend wurde die Abstufung der Abdarrtemperatur in diesem Bereich so gewählt, daß die Konzentrationen der Aromastoffe im Darmmalz sich bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen noch signifikant voneinander unterscheiden.

¹⁰⁶Walter, G.: TU München - Weihenstephan, Diplomarbeit, 1994

Der Zeitpunkt der Entnahme von Proben während des Darrens ist aus Abbildung 5.5 ersichtlich.

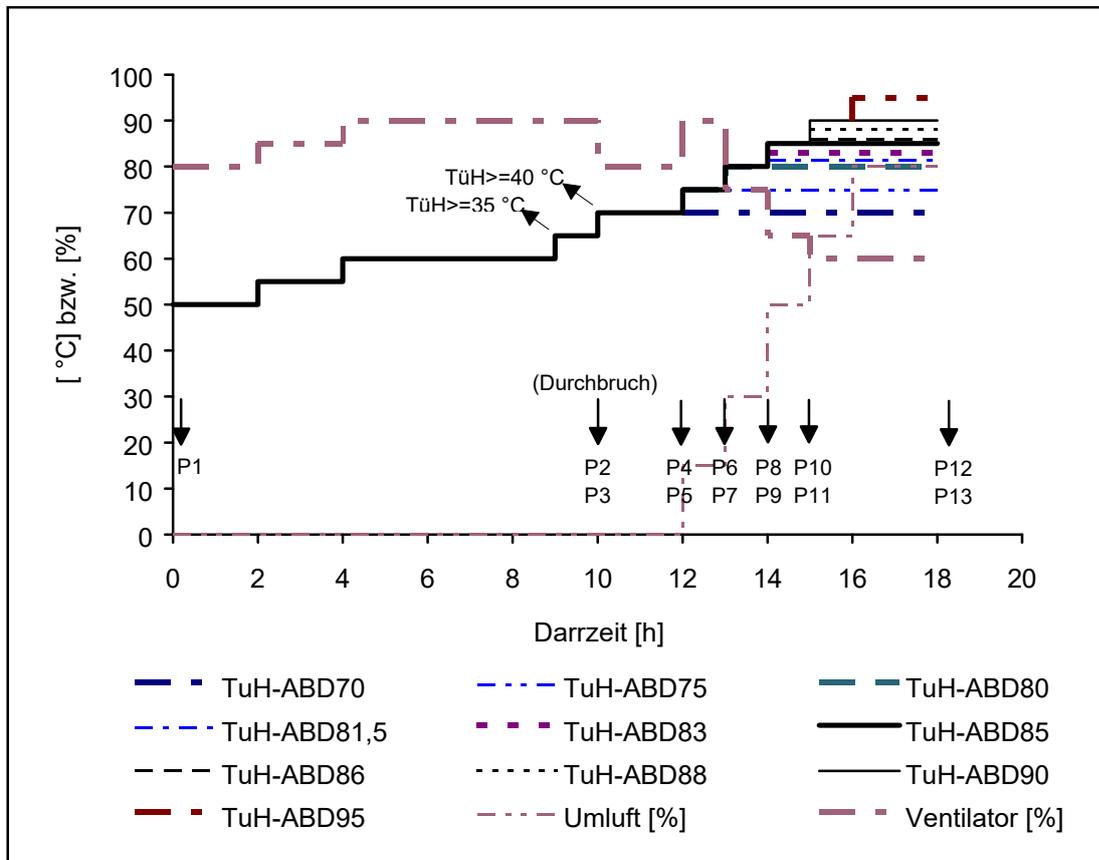


Abbildung 5.5: Darrschema der Abdarrversuche ABDARR70 bis ABDARR95

5.5 Reaktionskinetik beim Darren

Ziel dieser Versuchsreihe war es, die Veränderung der Malzröstarstoffe, die Abnahme des DMS-Precursors und die Zunahme der Thiobarbitursäurezahl bei Variation nur eines Parameters unter sonst konstanten Bedingungen zu untersuchen. Gerade in der Abdarrphase unterliegen die oben genannten Substanzen einer bedeutenden Veränderung, weshalb sich die Untersuchung der Reaktionskinetik dieser Substanzen auf diese Phase beschränkt. Außerdem ist es möglich und entspricht der Praxis, in der Abdarrphase nur einen von anderen Größen unabhängigen Parameter zu verändern.

5.5.1 Reaktionskinetik bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen

In dieser Versuchsreihe wurden drei Darrversuche durchgeführt, bei denen nach gleicher Schwelk- und Aufheizphase bei unterschiedlichen Temperaturen, 80, 85 und 90 °C, isotherm über mehrere Stunden hinweg abgedarrt wurde. Während der isothermen Abdarrphase wurden je Versuch 8 über die gesamte Dauer des Abdarrrens verteilte Proben entnommen.

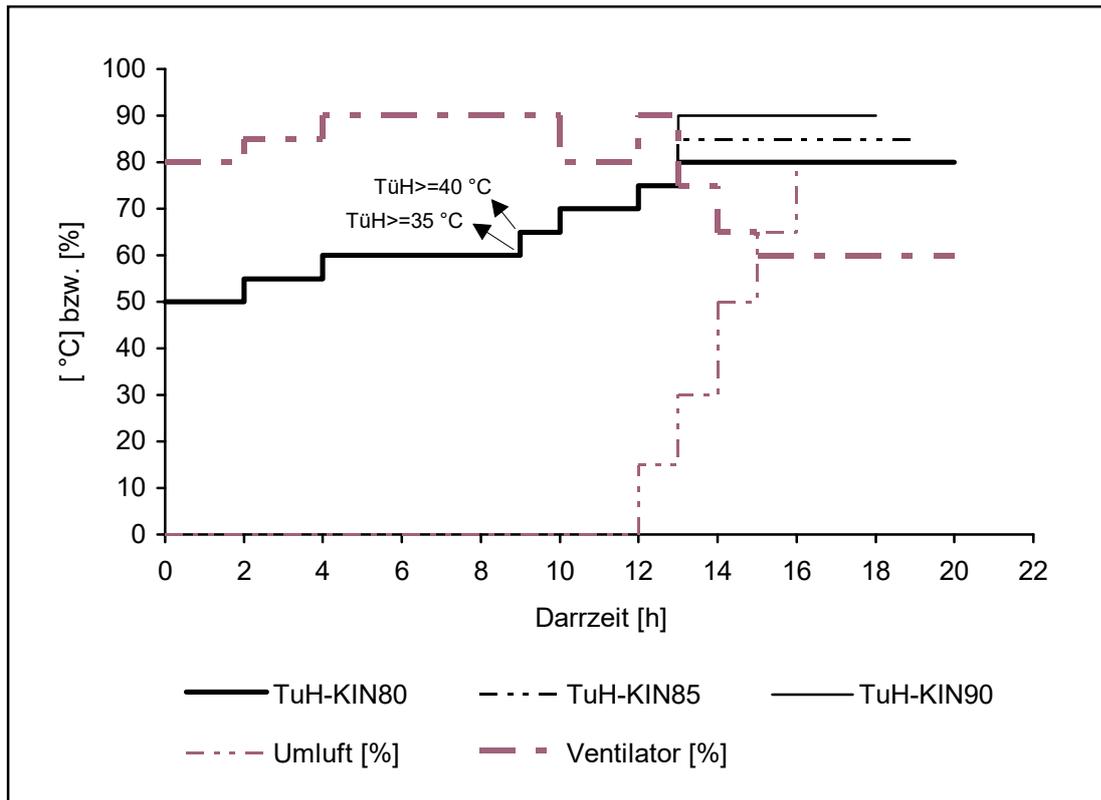


Abbildung 5.6: Darrschema der Versuche zur Reaktionskinetik beim Abdarren

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Versuchsreihe wurden zwei Malze bei unterschiedlicher Abdarrtemperatur- und -dauer hergestellt, die einen definierten Gehalt des DMS-Precursors und der Thiobarbitursäurezahl im Darrmalz aufweisen¹⁰⁷. Das Schwelken und Aufheizen auf die Abdarrtemperatur erfolgt nach demselben Schema wie bei den Reaktionskinetik-Versuchen in Abbildung 5.6 dargestellt. Bei dem Darrversuch mit der Bezeichnung TL84 wurde 5,5 Stunden bei 84 °C abgedarrt, bei Darrversuch HK90 3,5 Stunden bei 90 °C.

¹⁰⁷Stettner, G.: TU München - Weihenstephan, Semesterarbeit, 1995

5.5.2 Reaktionskinetik beim Abdarren mit unterschiedlichem Wassergehalt

Wurde bei der vorhergehenden Versuchsreihe der Parameter Temperatur beim Abdarren verändert, so war hier der Wassergehalt zu Beginn der Abdarrphase der zu variierende Parameter. Es wurde ein Darrversuch nach dem Standarddarrschema durchgeführt, der 2 Stunden nach dem Durchbruch, nach insgesamt 10 Stunden Darrzeit, abgebrochen wurde. Das zu diesem Zeitpunkt entnommene Malz besaß in der mittleren Schicht einen Wassergehalt von 7,5 %. Durch Aufspritzen mit destilliertem Wasser wurden drei unterschiedliche Wassergehalte, 7,5 %, 13,0 % und 20,0 %, eingestellt. Von den Malzen unterschiedlichen Wassergehaltes wurden jeweils 8 luftdichte 250 ml - Reaktionsgefäße befüllt und in einem Trockenschrank 8 Stunden einer Temperatur von 100 °C ausgesetzt. Die ersten Proben wurden nach 3 Stunden entnommen, nachdem die Temperatur des Malzes im Reaktionsgefäß 82 °C erreicht hatte. Die endgültige Abdarrtemperatur von 100 °C wurde nach 4 Stunden erreicht, wo die nächsten Proben entnommen wurden. Daraufhin wurde stündlich je ein Reaktionsgefäß mit Malz unterschiedlichen Wassergehaltes entnommen, abgekühlt und für die weiteren Untersuchungen eingefroren¹⁰⁸.

5.6 Variation der Aufheizrate beim Abdarren

Ziel dieser Versuchsreihe war es festzustellen, wie sich das quasi "kontinuierliche" Aufheizen in kleinen Temperaturschritten von 2 °C beim Abdarren gegenüber dem sonst üblichen Aufheizen in Temperaturschritten von 5 °C auf das Aromaprofil des fertigen Darrmalzes auswirkt. Neben einem Standarddarrverfahren mit 86 °C Abdarrtemperatur als Vergleich wurde ein Darrschema mit der Bezeichnung AUFHR angewendet, bei dem das Schwelken wie beim Vergleichsversuch in 5 °C - Schritten durchgeführt wurde. Das Aufheizen auf die Abdarrtemperatur von 70 auf 86 °C erfolgte jedoch in Temperaturschritten von 2 °C/17 min., sodaß in derselben Zeit wie beim Vergleichsverfahren die Abdarrtemperatur von 86 °C erreicht wurde, die dann 4 Stunden eingehalten wurde.

Die anderen Parameter wie Luftdurchsatz und Umluftverhältnis wurden bei beiden Versuchen nach demselben Schema durchgeführt.

¹⁰⁸Schottdorf, O.: TU München - Weihenstephan, Diplomarbeit, 1996

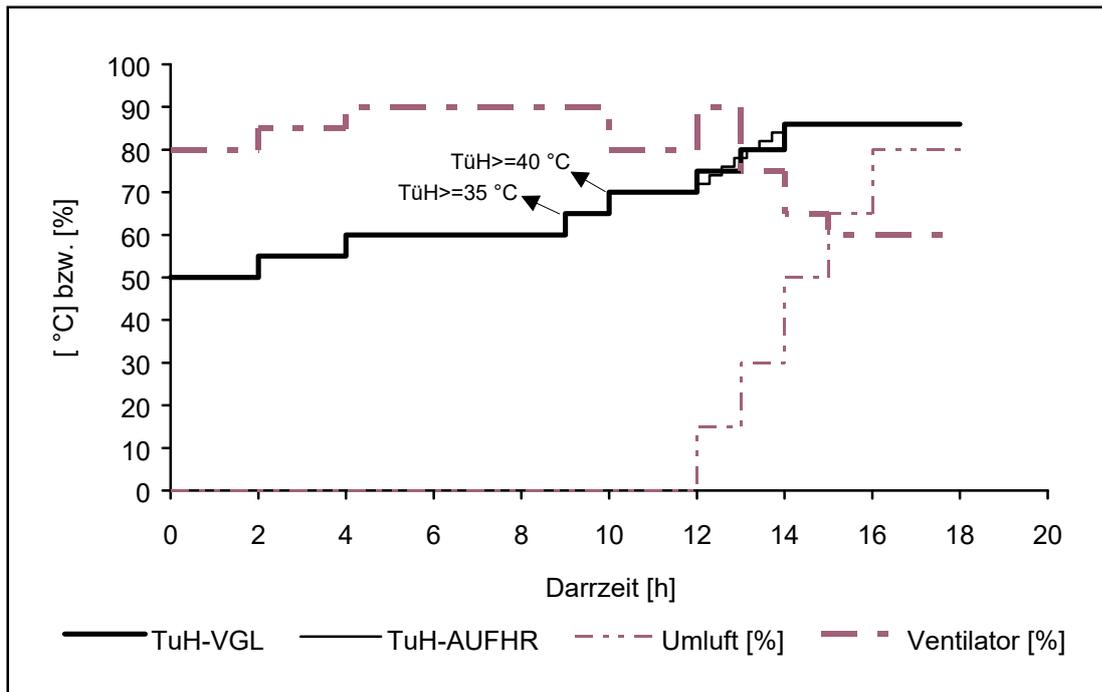


Abbildung 5.7: Darrschema der Versuche mit Variation der Aufheizrate beim Abdarren

5.7 Vergleich Einhordendarre und Zweihordendarre

Auf Grund der veränderten Energiesituation hat das Prinzip der Zweihordendarre bzw. die Wiederverwendung der Abdarrluft für das Schwelken wieder an Bedeutung gewonnen. In diesem Zusammenhang seien nur Systeme wie die Luftumkehrdarre oder die Triflexdarre erwähnt. Einige Arbeiten haben sich mit dieser Thematik bereits befaßt^{109,110}, doch konnten beim Vergleich der beiden Systeme Einflüsse wie die Verwendung unterschiedlichen Grünmalzes nicht ausgeschaltet werden, weshalb diese Thematik noch einmal aufgegriffen wurde¹¹¹. Der in diesem Zusammenhang durchgeführte Vergleich eines Einhordendarrversuchs wurde nach dem Darrschema von ABD85 (siehe 5.4) durchgeführt.

Das Darrschema des Zweihordendarrversuches ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

¹⁰⁹Sacher, B.: TU München - Weihenstephan, Diplomarbeit, 1988

¹¹⁰Heppes, P.: TU München - Weihenstephan, Semesterarbeit, 1992

¹¹¹Stangl, R.: TU München - Weihenstephan, Semesterarbeit, 1996

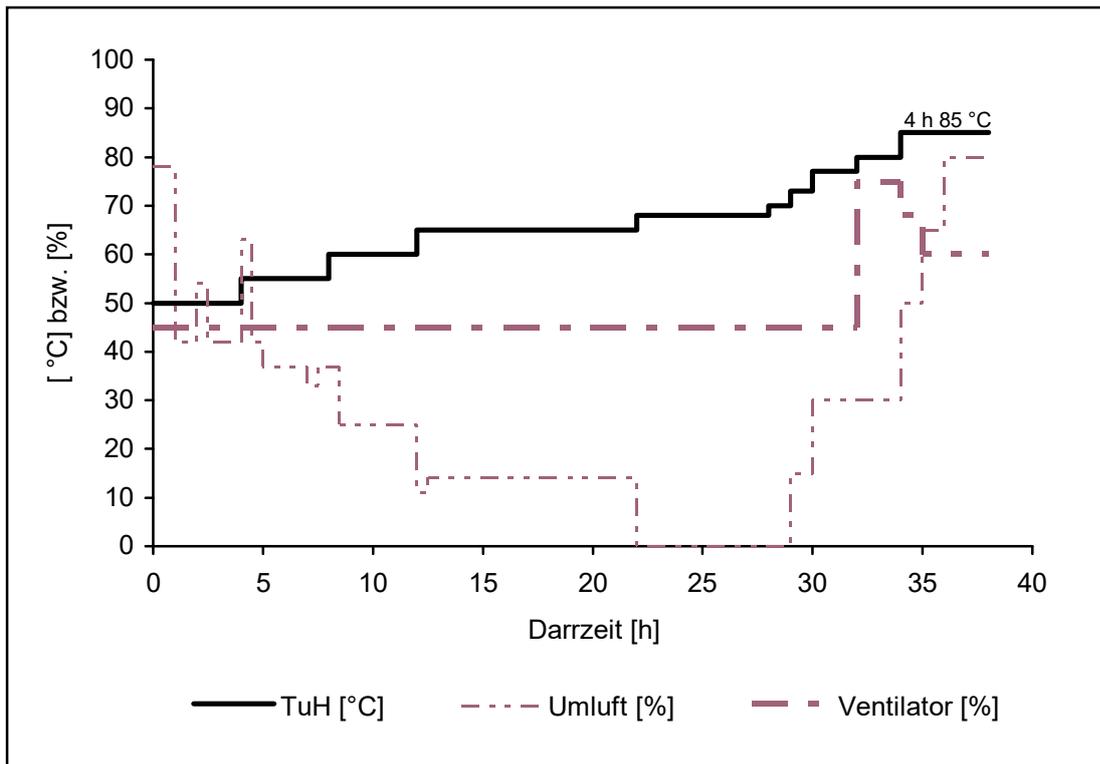


Abbildung 5.8: Darrschema des Zweihordendarrversuches

5.8 Dunkles Malz

Bei der Herstellung von dunklem Malz spielt die Röstphase, bei der mit Temperaturen von 100 bis 105 °C 4 bis 5 Stunden abgedarrt wird eine wesentliche Rolle für die Farb- und Aromabildung¹¹². Der Lösungsgrad des Grünmalzes und die hierbei gebildeten niedermolekularen Verbindungen haben jedoch zusätzlich einen entscheidenden Einfluß auf die im Rahmen der Maillardreaktion gebildeten Substanzen. Ein Großteil der Enzyme ist beim Schwelken noch aktiv und bildet Ausgangsstoffe für die Maillardreaktion. Um den Einfluß der Bildung von Vorläufersubstanzen beim Schwelken auf die Aromabildung in der Röstphase bei dunklem Malz zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Schwelkverfahren bei gleicher Abdarr- und Röstphase durchgeführt¹¹³.

¹¹²Narziß L.: Die Technologie der Malzbereitung. Stuttgart: Enke 1976; S. 299

¹¹³Kaltner, D.: TU München - Weihenstephan, Semesterarbeit, 1995

5.8.1 helle Schwelke

Bei der Herstellung von hellem Malz ist ein möglichst schneller und schonender Wasserentzug unter Wahrung der Enzymkapazität des Malzes erwünscht. So wurde als Vergleich ein Schwelkverfahren, wie es für Herstellung eines hellen Malzes üblich ist, angewandt. Das hierbei durchgeführte Schwelkverfahren entspricht dem Standardschwelkverfahren, wie es bei den Versuchen mit unterschiedlichen Abdarrtemperaturen zur Anwendung kam. Das Aufheizen und die Röst- bzw. Abdarrphase wurde bei dem Versuch mit der hellen und der dunklen Schwelke nach demselben Schema durchgeführt. Wie aus Abbildung 5.9 ersichtlich, wurde 4,5 Stunden bei 100 °C abgedarrt.

5.8.2 dunkle Schwelke

Um die Lösungsvorgänge des Grünmalzes fortzusetzen und zu beschleunigen, wird bei der Herstellung von dunklem Malz das sogenannte Brühen angewendet. Durch Umluftverwendung zu Beginn der Schwelkphase geht nur eine langsame Trocknung des Grünmalzes vor sich. Gleichzeitig steigt die Temperatur des Grünmalzes schnell auf Temperaturen um 40 °C. Bei einer Temperatur unter der Horde von 60 °C wird 2 Stunden lang reine Frischluft verwendet, um ein Fortschreiten der Trocknung des Grünmalzes zu erreichen. Bei 65 °C unter der Horde wird eine Stunde lang ausschließlich mit Umluft gefahren, sodaß die Temperatur im Malz auf 55 bis 60 °C ansteigt und eine Angleichung des Wassergehaltes der oberen und der unteren Schicht erfolgt. In dieser Phase ist besonders eine kräftige Wirkung der Amylasen zu verzeichnen¹¹⁴. Nachdem die Bildung der Ausgangsstoffe für die Maillardreaktion abgeschlossen ist, wird nach demselben Schema wie bei der hellen Schwelke aufgeheizt und 4,5 Stunden bei 100 °C geröstet.

¹¹⁴Narziß L.: Die Technologie der Malzbereitung. Stuttgart: Enke 1976; S. 299

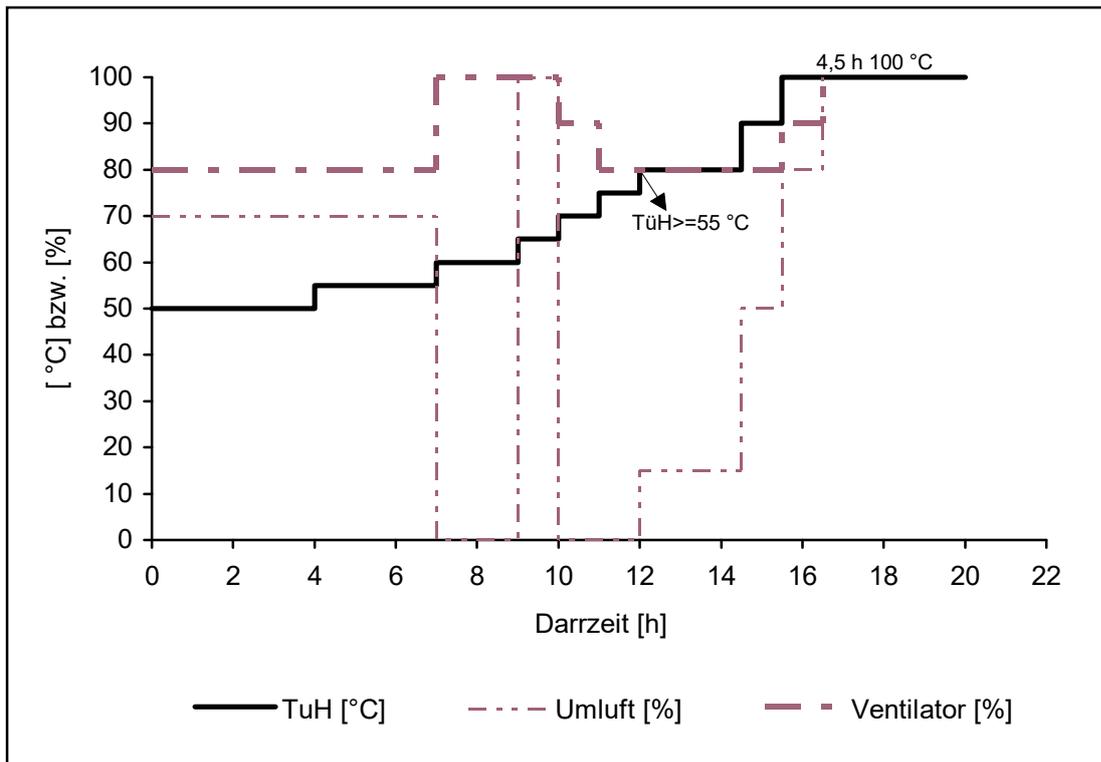


Abbildung 5.9: Darrschema für die Herstellung eines dunklen Malzes mit dunkler Schwelke

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung

Um die analytischen Ergebnisse der nachfolgenden Darrversuche bewerten zu können, war es notwendig, die Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden 5 Darrversuche nach dem unter 5.2 beschriebenen Darrschema durchgeführt. Der gesamte Fehler der Ergebnisse eines mit der Pilotdarranlage hergestellten Malzes setzt sich aus dem Fehler, der durch die Analytik entsteht, und dem Fehler der aus der Versuchsdurchführung herrührt, zusammen. Der Fehler der Versuchsdurchführung beinhaltet sowohl die Prozesse des Weichens und Keimens als auch des Darrens. Um differenzieren zu können, in wie weit der Fehler der Ergebnisse eines Darrversuches mehr auf die Analytik oder auf die Versuchsdurchführung selbst zurückzuführen ist, wurde auch die Reproduzierbarkeit der chemisch-technischen und gaschromatographischen Analytik ermittelt.

6.1.1 statistische Beurteilung der chemisch-technischen Analysenergebnisse

Der Analysenfehler der chemisch-technischen Analytik wurde durch eine fünffache Wiederholung der Untersuchungen aus einem einheitlichen homogenen Malz bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der Analytik den Ergebnissen der gesamten Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung gegenübergestellt.

Tabelle 6.31: Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der chemisch-technischen Analysen

chemisch-technische Analyse	Reproduzierbarkeit der Analytik		Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung	
	VK [%]	KI [%]	VK [%]	KI [%]
Wassergehalt	1,5	1,8	1,5	1,9
Extrakt lftr.	0,2	0,3	0,2	0,3
Extrakt wfr.	0,2	0,3	0,2	0,3
MS-Differenz EBC	8,8	11,0	8,5	10,6
Viskosität (bez. auf 8,6%)	0,3	0,4	1,9	2,4
Friabilimeter	0,5	0,7	3,4	4,2
Friabilimeter ganzglasig	0,0	0,0	39,5	49,2
Friabilimeter teilglasig	1,9	2,3	10,7	13,3
Farbe (photometrisch)	2,2	2,8	2,8	3,5
Kochfarbe (photometrisch)	1,8	2,2	3,3	4,2
pH	0,3	0,2	0,3	0,4
Eiweiß wfr.	0,8	1,0	2,0	2,4
löslicher Stickstoff	0,8	1,1	0,9	1,9
Eiweißlösungsgrad	1,4	1,7	2,3	2,9
FAN	1,4	1,8	0,7	0,9
VZ 45°C	1,7	2,1	4,5	5,5
DMS	3,7	5,8	5,6	8,1
DMS-P	5,2	7,5	7,9	9,6
TBZ	2,7	3,5	8,4	11,1

VK = Variationskoeffizient in % vom Mittelwert

KI = einseitiges Konfidenzintervall in % vom Mittelwert
(t-Verteilung, n-1 Freiheitsgrade, P=95 %) ¹¹⁵

Die Ergebnisse der chemische-technischen Analysen zeigen mit Ausnahme der Mehlschrottdifferenz eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Der Fehler der durch die gesamte Versuchsdurchführung eingetragen wird, ist dabei relativ gering. Auffallend hohe Abweichungen sind bei den Kennzahlen der Cytolyse festzustellen. Die niedrige Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei den Friabilimeterwerten ist wahrscheinlich auf die schlechten und ungleichmäßigen cytolytischen Lösungseigenschaften der verwendeten Gerstensorte Sissy zurückzuführen.

¹¹⁵Kreyszig, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vanderhoeck & Ruprecht, 1975; S. 189

6.1.2 statistische Beurteilung der gaschromatographischen Analysenergebnisse

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Ergebnisse der Malzaromastoffe und der N-Heterocyclen wurde wie unter 6.1.1 verfahren. Die Ergebnisse einiger wichtiger Substanzen sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 6.32: Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der Malzaromastoffe

Substanz	Reproduzierbarkeit der Analytik		Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung	
	VK [%]	KI [%]	VK [%]	KI [%]
3-me-Butanal	8	6	5	7
2-me-Butanal	11	8	5	8
Pentanal	9	6	4	7
Hexanal	7	5	8	11
tr-2-Nonenal	21	15	15	18
tr,tr-2,4-Decadienal	18	13	8	10
Furfural	13	10	11	15
Benzaldehyd	17	12	9	12
Phenylethanal	11	8	5	8
3-me-Butanol	16	11	12	16
2-me-Butanol	13	9	7	10
2-acetyl-Furan	16	11	9	12
Dimethyl-disulfid	25	18	18	23
Methional	23	16	14	18

Die Reproduzierbarkeit der Analytik wurde aus einer 10-fachen Wiederholung bestimmt, wohingegen die Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung aus einer fünffachen Wiederholung ermittelt wurde.

Tabelle 6.33: Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der N-Heterocyclen

Substanz	Reproduzierbarkeit der Analytik		Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung	
	VK [%]	KI [%]	VK [%]	KI [%]
Pyrazin	20	14	11	13
2-me-Pyrazin	17	12	10	15
Trime-Pyrazin	13	9	12	14
2-ac-Thiazol	19	13	12	15
Benzothiazol	11	8	8	10
2-ac-Pyrrol	7	5	6	9
Maltoxazin	14	10	9	12

Die Reproduzierbarkeit der Analytik fällt insgesamt etwas besser aus als die der Versuchsdurchführung. Bei der Interpretation der Ergebnisse der Aromastoffanalysen der Darrversuche

muß je nach Substanz eine Streuung der Analysenwerte von 10 bis 15 % berücksichtigt werden, um signifikante Unterschiede feststellen zu können.

6.2 Veränderung der Aromastoffe im Malz während des Darrens

Wie unter Kapitel 5.3 und 5.4 beschrieben, wurden während des Darrprozesses bei den Schwelk- und Abdarrversuchen Proben entnommen, um die Veränderung der Aromastoffe während des Darrens zu untersuchen. Nach Auswertung aller Ergebnisse der Schwelk- und Abdarrversuche können die Aromastoffe nach ihrer Veränderung beim Darren in mehrere Gruppen eingeteilt werden:

6.2.1 Aromastoffe, die beim Darren gebildet werden

Wie aus Tabelle 6.34 hervorgeht, erfahren die Aromastoffe, die im Rahmen der Maillard-reaktion bzw. des Streckerabbaus der Aminosäuren gebildet werden, beim Abdarren eine starke Konzentrationszunahme. In dieser Phase liegen die erforderlichen hohen Temperaturen für das Abflauen dieser Reaktionen vor. Tr-2-Nonenal und γ -Nonalacton stellen in dieser Gruppe die einzigen Aromastoffe dar, deren Bildung thermisch-oxidativ im Rahmen der Fragmentierung von Fettsäuren erfolgt.

Tabelle 6.34: Aromastoffe, deren Konzentrationen beim Abdarren stark zunehmen

Substanz	N-Heterocyclen	N-Heterocyclen
3-Methylbutanal	Pyrazin	Dime-6,7-dihy-CPP
2-Methylbutanal	2-Methylpyrazin	Isothiazol
Benzaldehyd	2,5-Dimethylpyrazin	4-Methylthiazol
2-Phenylethanal	2,6-Dimethylpyrazin	2-Acetylthiazol
Methional	2,3-Dimethylpyrazin	2-Methylbenzoxazol
2-Furfural	2-Ethylpyrazin	2-Acetylpyrrol
tr-2-Nonenal	Trimethylpyrazin	Indol*
3-Methylbutanol	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	5-Acetyl-2,3-dihydropyrrolizin
2-Methylbutanol	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	Maltoxazin
2-Phenylethanol		
γ -Nonalacton*		
2-Acetylfuran		
Dimethyldisulfid		

*zum Teil nur geringe Konzentrationszunahme beim Abdarren

Am Beispiel von 3-Methylbutanal soll der Konzentrationsverlauf der thermisch gebildeten Aromastoffe während des Darrens aufgezeigt werden (Abbildung 6.7). Im Grünmalz sind diese Verbindungen nicht oder nur in niedrigen Konzentrationen vorhanden. Erst ab Temperaturen

unter der Horde von 65 bis 70 °C ist eine Konzentrationszunahme im Malz feststellbar, die schließlich beim Abdarren einer exponentiellen Zunahme unterliegt. In der unteren Malzschicht, wo schon früher höhere Temperaturen vorherrschen, steigt die Konzentration schneller an und erreicht im fertigen Malz dadurch auch deutlich höhere Werte.

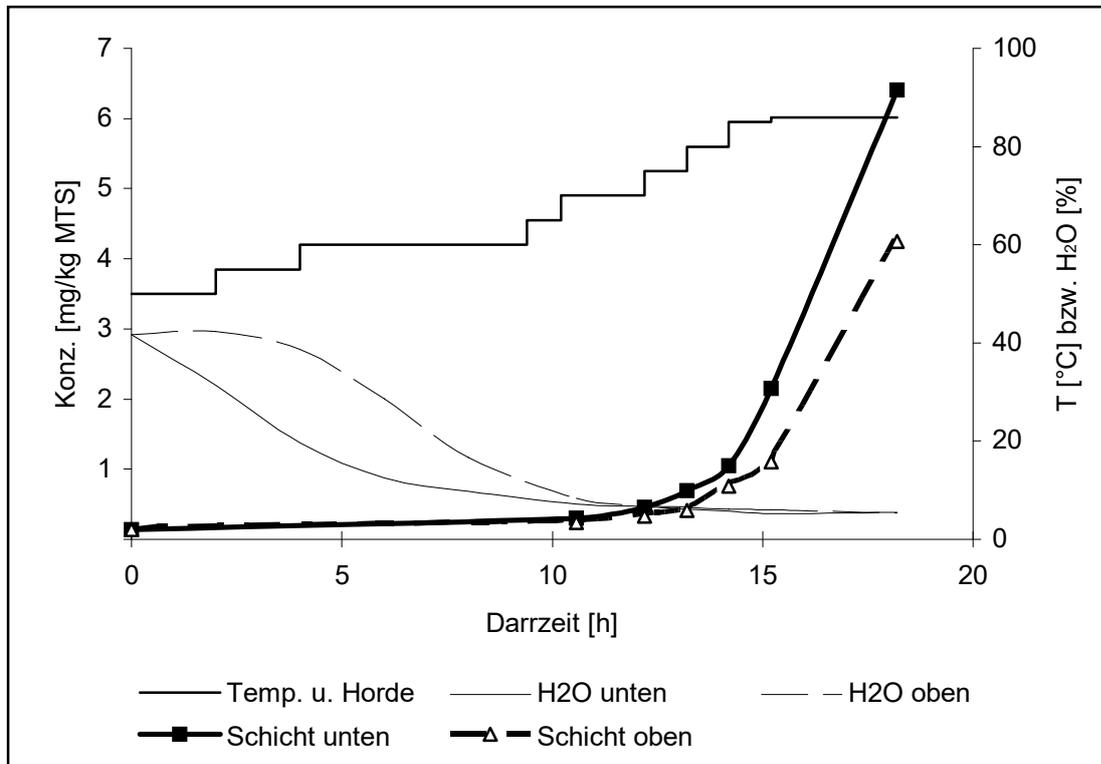


Abbildung 6.7: Veränderung von 3-Methylbutanal beim Darren (ABD86)

Eine Kennzahl, welche die thermisch gebildeten Verbindungen summarisch erfasst, stellt die Thiobarbitursäurezahl (TBZ) dar.

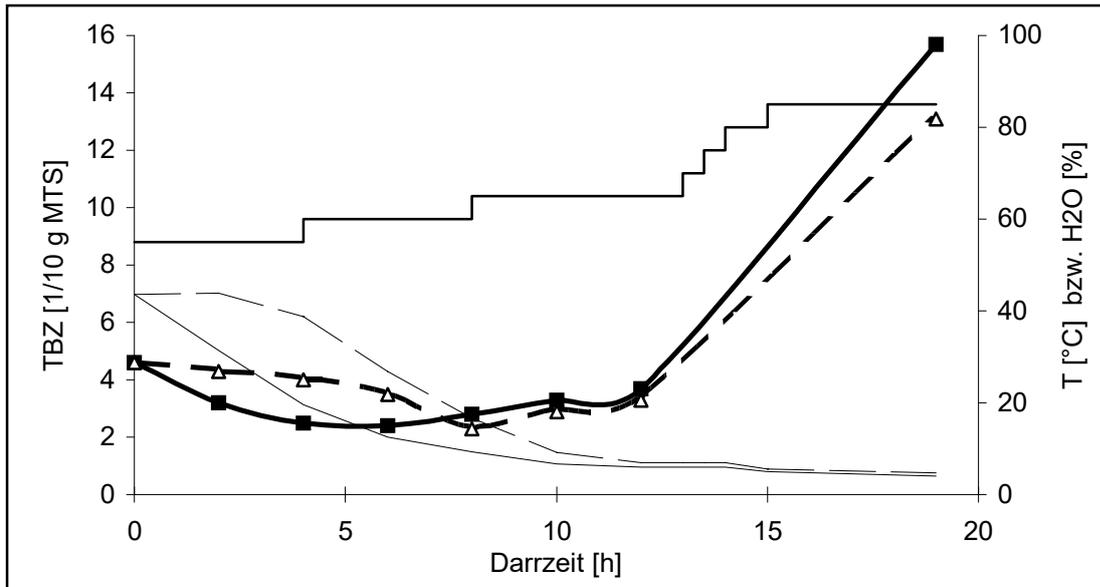


Abbildung 6.8: Veränderung der TBZ beim Darren (S2)

Die Thiobarbitursäurezahl weist im Grünmalz bereits einen durchschnittlichen Wert von 4,5 auf, welcher auf eine Reaktion der Thiobarbitursäure mit den aus dem Fettabbau stammenden Carbonylverbindungen schließen lässt. Zu Beginn des Schwelkens sinkt die TBZ zuerst ab, was analog zu den Carbonylverbindungen aus dem Fettabbau geschieht (siehe 6.2.2). Erst wenn die Bildung der thermisch gebildeten Maillardreaktionsprodukte einsetzt, steigt die TBZ während des Abdarrens stark an. Im fertigen Darmmalz erreicht sie in der unteren Malzschicht höhere Werte als in der oberen Malzschicht. Beim Abdarren zeigt die TBZ somit denselben exponentiellen Anstieg wie die thermisch gebildeten Aromastoffe.

6.2.2 Aromastoffe, deren Konzentration beim Darren abnimmt

Die zweite große Gruppe entsprechend ihrem Verhalten während des Darrens stellen die in Tabelle 6.35 dargestellten Aromastoffverbindungen dar.

6.2.2.1 Aromastoffe, deren Konzentration während des Schwelkens absinkt

Tabelle 6.35: Aromastoffe, deren Konzentration beim Schwelken abnimmt.

Substanz	Substanz	N-Heterocylen
Pentanal	1-Pentanol	Pyrazol
Hexanal	1-Hexanol	
Heptanal	1-Octanol	
Octanal	Dodecanol	
Nonanal	tr-2-Hexen-1-ol	
tr-2-Hexenal	1-Penten-3-ol	
tr-2-Heptenal	1-Octen-3-ol	
tr-2-Octenal	Furfurylmethanol	
tr, tr-2,4-Heptadienal	Phenylmethanol	
tr, tr-2,4-Nonadienal	Decansäuremethylester	
tr,2-cis,4-Decadienal	γ -Octalacton	
tr, tr-2,4-Decadienal	2-Pentylfuran	
2-Pentanon	Citronellol	
2-Decanon	Caryophyllenoxid	

Diese Substanzen stellen fast ausschließlich Fettabbauprodukte dar, die bei der Keimung der Gerste enzymatisch gebildet werden und somit im Grünmalz in hohen Konzentrationen vorliegen. Die Verbindungen Furfurylmethanol, Phenylmethanol, Citronellol, Caryophyllenoxid und Pyrazol können nicht dem Fettabbau zugeordnet werden. Anhand von Hexanal, des Hauptabbauproduktes der Linolensäure, soll der Verlauf dieser Aromastoffe während des Darrens erläutert werden.

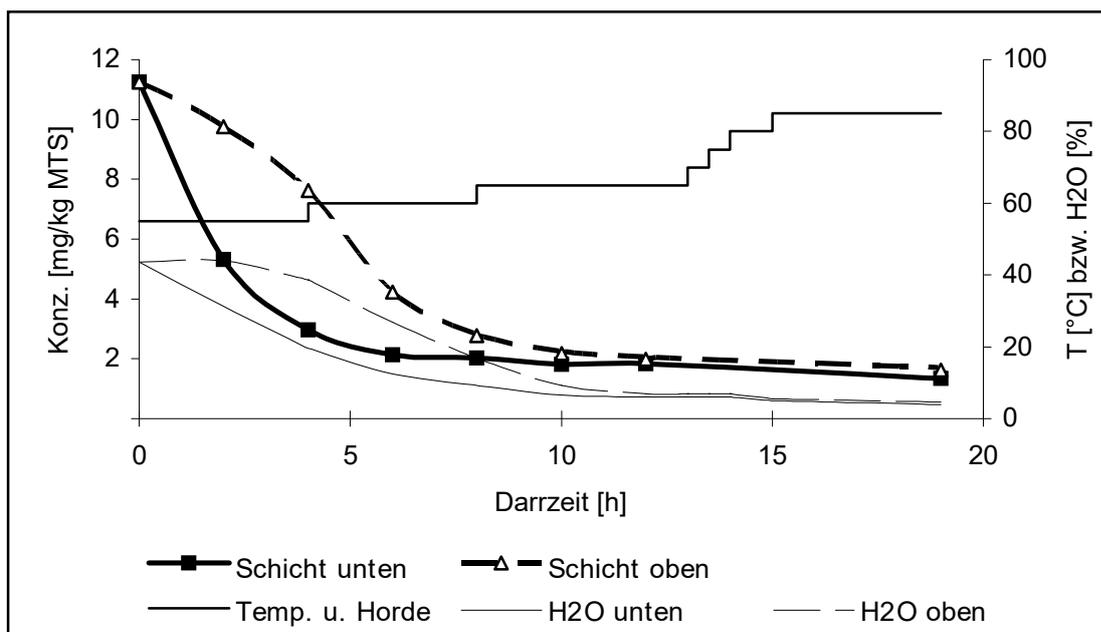


Abbildung 6.9: Veränderung von Hexanal beim Darren (S2)

Hexanal weist im Grünmalz sehr hohe Konzentrationen auf. Die Abnahme der Konzentration geht beim Schwelken mit der Abnahme des Wassergehaltes in der Malzschicht einher. In der unteren Schicht, wo der Trocknungsprozess und Wasserentzug schneller abläuft, sinkt die Konzentration dieser Aromastoffe daher auch schneller ab. Um ca. 4 Stunden zeitverzögert erfolgt die Abnahme in der oberen Malzschicht. Wahrscheinlich werden diese Substanzen mit dem Wasser aus dem Korninneren an die Trocknungsluft abgegeben. Beim Abdarren, wo nur noch ein geringer Wasserentzug von statten geht, ist daher auch nur noch eine schwache Abnahme zu verzeichnen. Im fertigen Darrmalz liegt in der oberen Malzschicht eine etwas höhere Konzentration vor als in der unteren Schicht.

Während des Darrens wurde auch die Veränderung des DMS-Precursors untersucht, die in Abbildung 6.10 dargestellt ist. In der Schwelkphase ist derselbe Verlauf wie bei den Aromastoffen aus dem Fettabbau erkennbar, d.h. DMS wird gleichfalls mit der Trocknungsluft aus dem Malz ausgetrieben. Im Gegensatz zu den Verbindungen aus dem Fettabbau erfolgt beim Abdarren noch eine weitere Reduzierung des DMS-Precursors, der auf die ab Temperaturen von 65 bis 70 °C einsetzende thermische Spaltung des DMS-Precursors in freies DMS zurückzuführen ist. Das freie DMS ist sehr flüchtig und wird zum einen aus dem Malz ausgedampft, zum anderen wird es im Malz zu Dimethylsulfoxid oxidiert. In der unteren Malzschicht liegen niedrigere Konzentrationen des DMS-P im Malz vor.

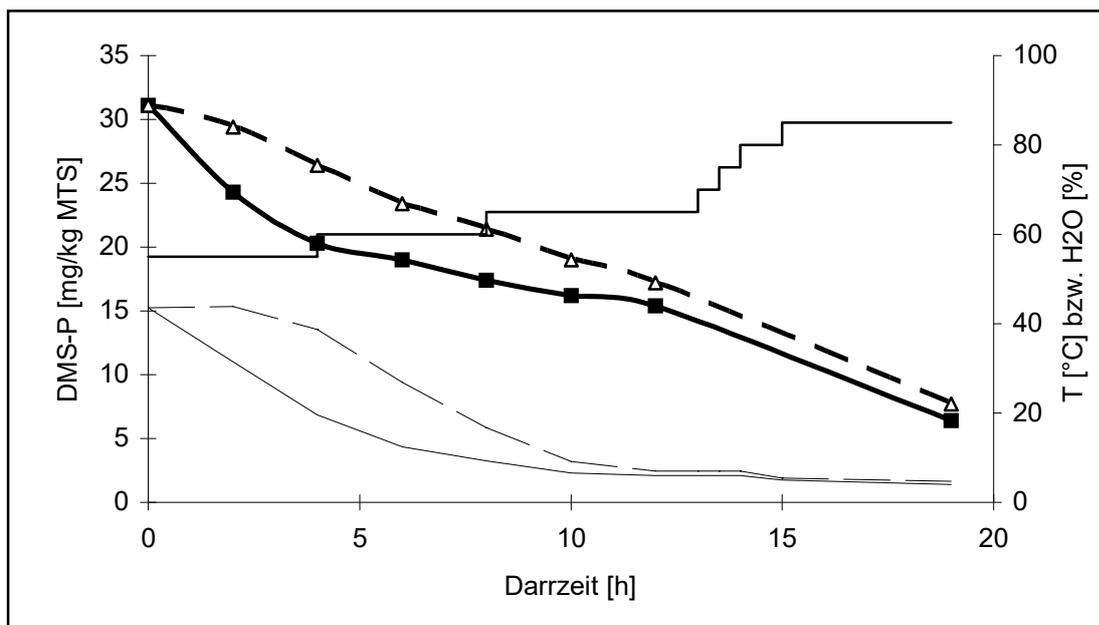


Abbildung 6.10: Veränderung des DMS-Precursors beim Darren (S2)

6.2.2.2 Aromastoffe, deren Gehalt beim Schwelken abnimmt und beim Abdarren einen Anstieg erfährt

Tabelle 6.36: Aromastoffe, die erst beim Abdarren eine Konzentrationszunahme erfahren

Substanz	Substanz	N-Heterocylen
tr,2-cis,6-Nonadienal	3-Octen-2-on	Pyrrol
2-Hexanon	2-Tridecanon	Benzothiazol
2-Heptanon	Dihy-5,5-dime-2(3H)-furanon	2-Methylpyridin

Die zu dieser Gruppe zählenden Verbindungen gehören bis auf die Furane und N-Heterocylen zu den aus dem Fettabbau stammenden Substanzen. Der Verlauf dieser Aromastoffe sei an der Veränderung des 2-Heptanon während des Darrprozesses erklärt.

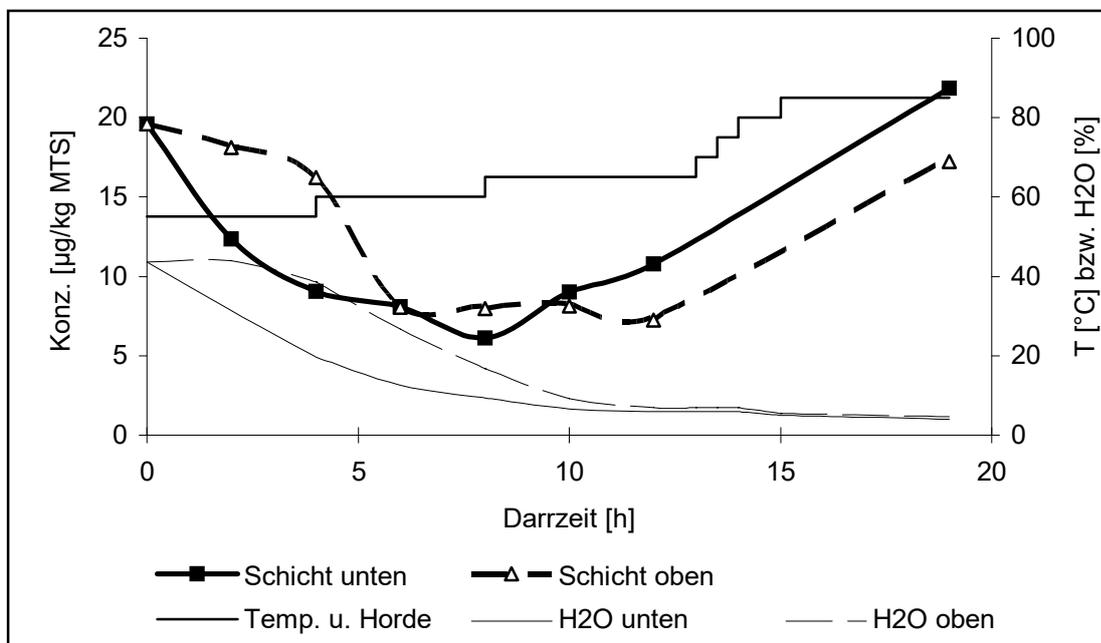


Abbildung 6.11: Veränderung von 2-Heptanon beim Darren (S2)

Beim Schwelken erfolgt die Konzentrationsabnahme mit dem Wassergehalt im Malz, jedoch steigt beim Aufheizen und Abdarren die Konzentration wieder deutlich an. Als Reaktionsmechanismus scheint die bei Aromastoffen aus dem Lipidstoffwechsel häufig anzutreffende thermisch-oxidative Spaltung von Fettsäuren plausibel. Die Konzentration im Darrmalz liegt in der unteren Malzschicht deutlich höher als in der oberen Malzschicht.

6.3 Verschiedene Schwelkverfahren

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Schwelkverfahren auf die Aromabildung beim Darren wurden 8 Schwelkversuche, wie unter 5.3 beschrieben, durchgeführt. Die einzelnen Versuche werden wie folgt abgekürzt:

S1 = Schwelkversuch 1: 4 h 35 °C, 4 h 50 °C, 4 h 65 °C

S2 = Schwelkversuch 2: 4 h 55 °C, 4 h 60 °C, 4 h 65 °C

S3 = Schwelkversuch 3: 12 h isotherm bei 50 °C

S4 = Schwelkversuch 4: 12 h isotherm bei 55 °C

S5 = Schwelkversuch 5: 12 h isotherm bei 60 °C

S6 = Schwelkversuch 6: 12 h isotherm bei 65 °C

S7 = Schwelkversuch 7: 10 h mit 2 °C/h von 50 °C auf 70 °C, 2 h 70 °C

S8 = Schwelkversuch 8: Keimdarrkasten: 20 h 50 °C

6.3.1 Die Veränderungen während des Schwelkens

Während der 12 Stunden dauernden Schwelkphase wurden im Abstand von 2 Stunden Proben entnommen und in eine obere und untere Schicht unterteilt. Die Proben wurden tiefgeforen und auf den Wassergehalt, den DMS-Precursor, die Thiobarbitursäurezahl und die wasserdampf-flüchtigen Aromastoffe untersucht. Auf die Untersuchung der N-Heterocyclen während des Schwelkens wurde verzichtet, weil in Vorversuchen bereits festgestellt worden war, daß diese im Grünmalz nicht vorliegen und erst ab Temperaturen unter der Horde von 70 °C gebildet werden. Bei den Abdarrversuchen wird daher ein besonderes Augenmerk auf diese Substanzen gerichtet.

6.3.1.1 Wassergehalt

In den folgenden Abbildungen sind die Verläufe der Wassergehalte bei den einzelnen Schwelkversuchen dargestellt.

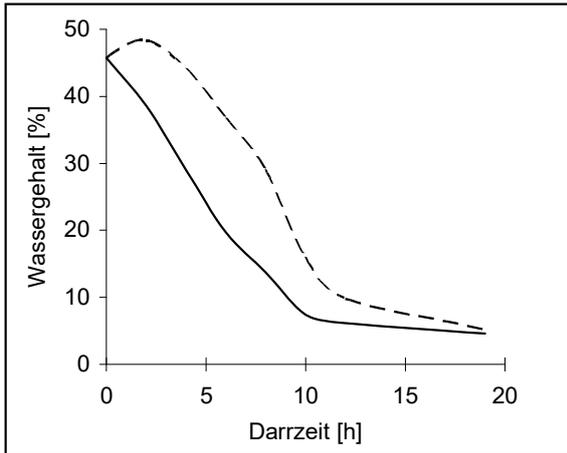


Abbildung 6.12: Schwelkversuch 1

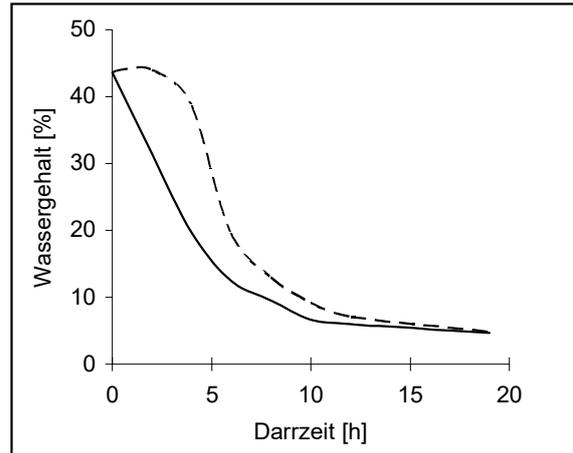


Abbildung 6.13: Schwelkversuch 2

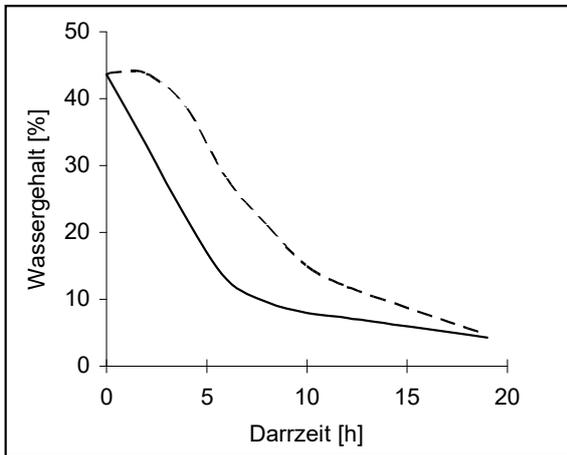


Abbildung 6.14: Schwelkversuch 3

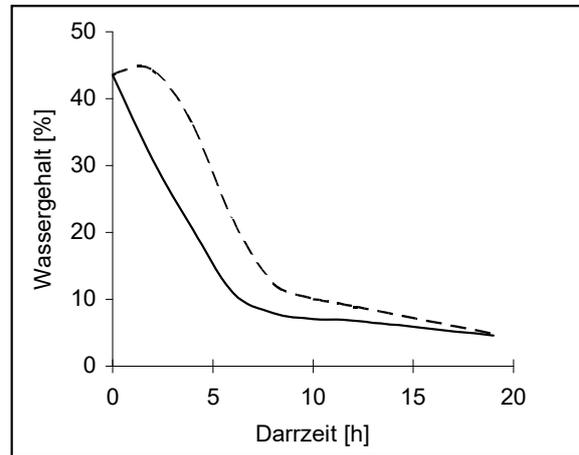


Abbildung 6.15: Schwelkversuch 4

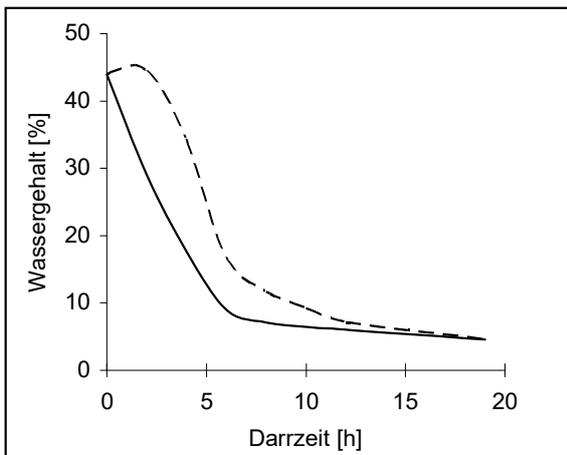


Abbildung 6.16: Schwelkversuch 5

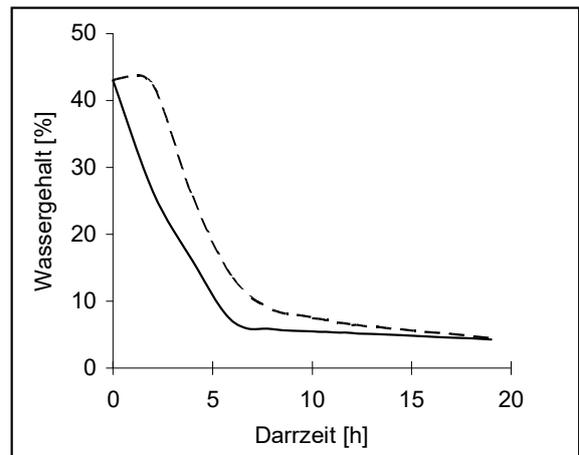


Abbildung 6.17: Schwelkversuch 6

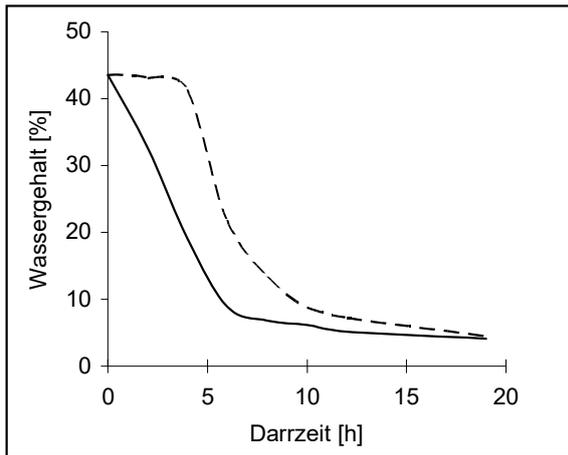


Abbildung 6.18: Schwelkversuch 7

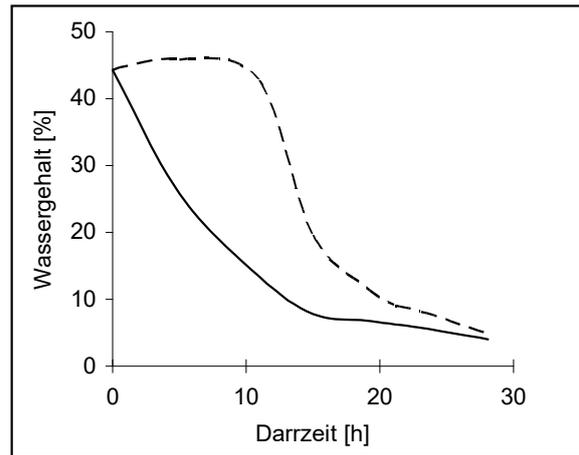


Abbildung 6.19: Schwelkversuch 8

Der Wassergehalt sinkt in der unteren Schicht relativ schnell bis zum Erreichen des Hygroskopizitätspunktes ab und nähert sich in der Abdarrphase langsam dem Endwert an. In der oberen Schicht bleibt in den ersten Stunden des Schwelkens der Wassergehalt zunächst gleich oder steigt bei niedrigen Anfangstemperaturen sogar noch leicht an. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich die Trocknungsluft in der unteren Schicht mit Wasser sättigt und in der oberen Schicht keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen kann bzw. durch Abkühlung an den oberen Schichten den Taupunkt unterschreitet und somit Wasser durch Kondensation an das Grünmalz der oberen Schicht abgibt. Der Wassergehalt in der oberen und unteren Schicht fällt umso schneller ab, je höher die Schwelktemperatur zu dem jeweiligen Zeitpunkt ist. Auch gleichen sich bei höheren Schwelktemperaturen zu Schwelkbeginn, wie bei Schwelkversuch 2 und 6, die Wassergehalte der oberen und unteren Schicht schneller an. Bei Schwelkversuch 8, wo nur mit halber Ventilatorleistung gearbeitet wird, bleibt der Wassergehalt in der oberen Schicht mehr als 10 Stunden konstant und fällt auch in der unteren Schicht deutlich langsamer ab. Die Wassergehalte der Darrmalze mit Keimen liegen im Durchschnitt etwas unter dem Wassergehalt der entkeimten Darrmalze.

Tabelle 6.37: Die Wassergehalte im Malz bei den Schwelkversuchen

Wassergehalt [%]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Grünmalz	45,7	43,6	43,6	43,5	44,0	43,0	43,5	44,3
nach S. unten	6,1	6,0	7,2	6,8	6,0	5,2	5,2	5,7
12 h* S. oben	9,8	7,0	11,8	8,8	7,1	6,4	7,1	8,1
Darr- S. unten	4,6	4,2	4,3	4,6	4,5	4,2	4,1	4,0
malz S. oben	5,1	4,7	4,6	4,7	4,6	4,3	4,4	4,8
Darrmalz	4,8	4,4	4,6	4,7	4,6	4,3	4,2	4,4
Darrmalz m. Keimen	4,4	4,2	4,3	4,5	4,5	4,3	3,9	4,4

* bei S8 nach 21 h

6.3.1.2 DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl

Die Veränderung des DMS-Precursors und der Thiobarbitursäurezahl beim Darren sind in den nachfolgenden Diagrammen dargestellt.

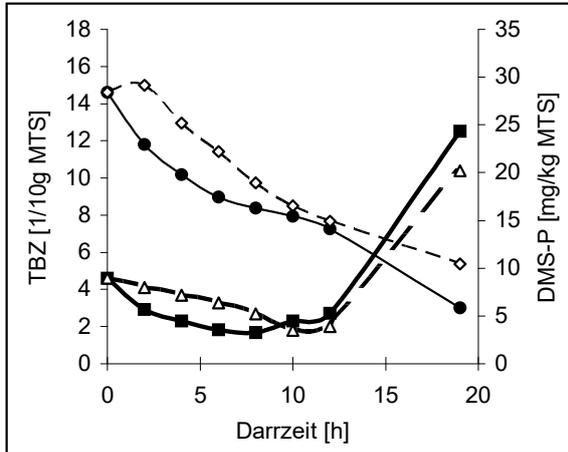


Abbildung 6.20: Schwelkversuch 1

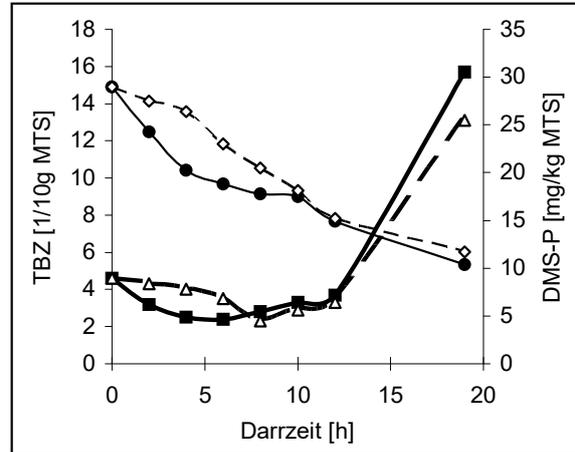


Abbildung 6.21: Schwelkversuch 2

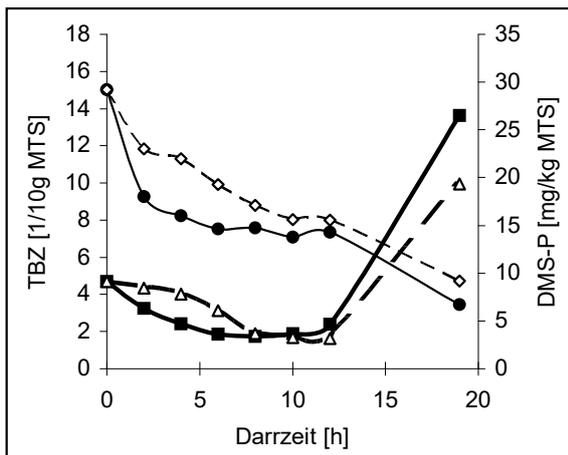


Abbildung 6.22: Schwelkversuch 3

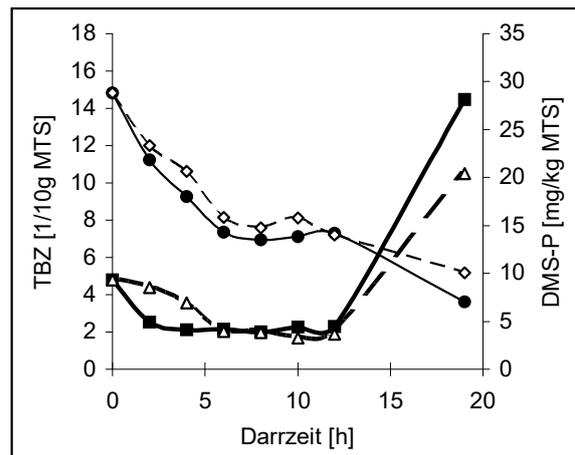


Abbildung 6.23: Schwelkversuch 4

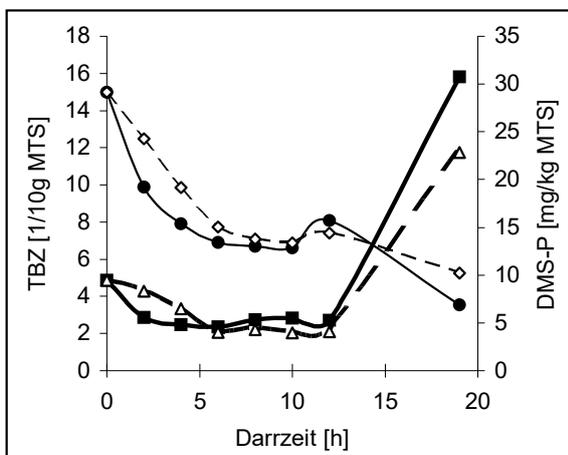


Abbildung 6.24: Schwelkversuch 5

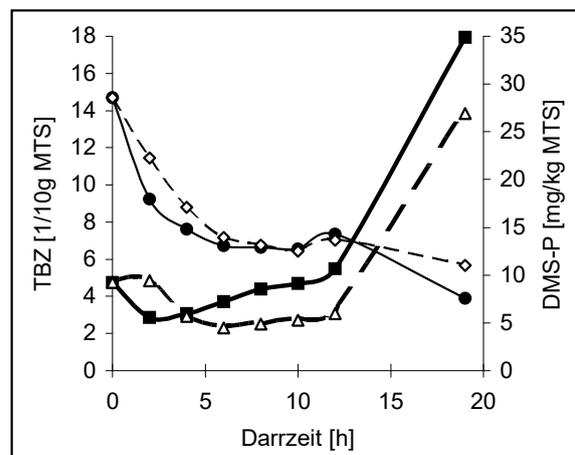


Abbildung 6.25: Schwelkversuch 6

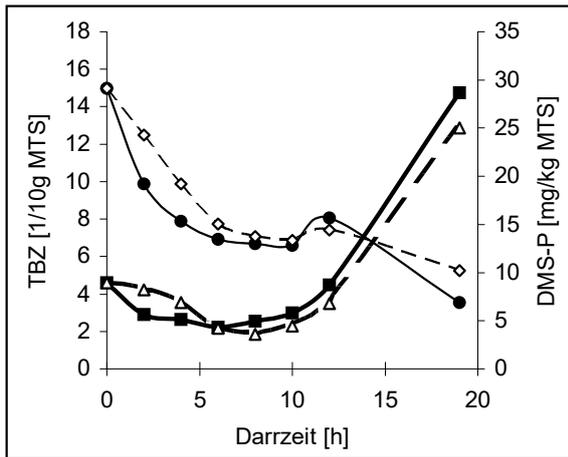


Abbildung 6.26: Schwelkversuch 7

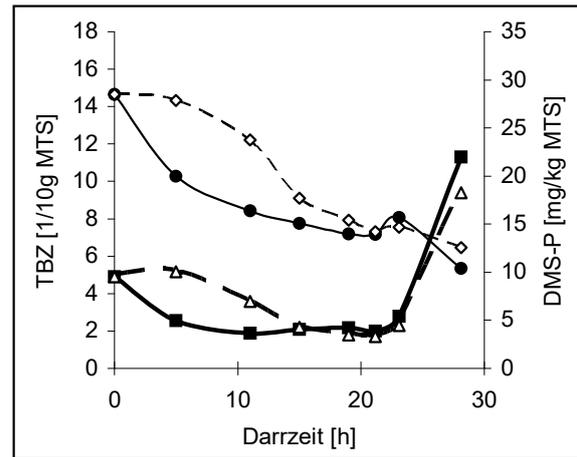
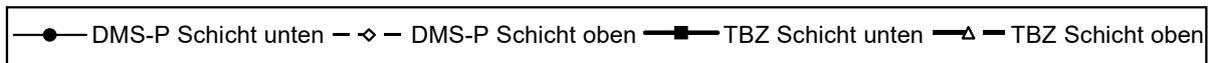


Abbildung 6.27: Schwelkversuch 8



Der DMS-Precursor liegt im Grünmalz in einer Konzentration von durchschnittlich 28,8 mg/kg MTS vor und erfährt beim Schwelken eine starke Abnahme, wobei in der unteren Schicht die Abnahme schneller erfolgt als in der oberen Schicht. Ein Vergleich mit den Veränderungen des Wassergehaltes während des Schwelkens zeigt deutliche Parallelen mit der Abnahme des DMS-Precursors beim Schwelken. Dies deutet darauf hin, daß der DMS-Precursor während des Schwelkens mit dem Wasser aus dem Malzkorn in die vorbeiströmende Trocknungsluft diffundiert. Bei den Schwelkversuchen, wo gegen Ende des Schwelkens bereits höhere Temperaturen unter der Horde vorherrschen, wie bei S5, S6 und S7, erfährt der DMS-P nochmals eine leichte Zunahme und zwar in der unteren Schicht stärker als in der oberen Schicht. Die durchschnittliche Temperatur im Malz beträgt zu diesem Zeitpunkt 60 bis 65 °C. Im Anschluß daran setzt die thermische Spaltung des DMS-P in freies DMS und Homoserin ein. Im Darrmalz besitzt der DMS-P in der unteren Malzschicht signifikant niedrigere Werte als in der oberen Schicht. Insgesamt führen die Schwelkverfahren mit niederen Temperaturen, wie S1, S3, und S4, zu niedrigeren Konzentrationen des DMS-Precursor im Darrmalz. Eine Ausnahme bildet hierbei Schwelkversuch 8, die Simulation der Arbeitsweise des Keimdarrkastens, wo zu Beginn der Abdarrphase noch die höchsten Werte in der oberen und unteren Schicht vorliegen. Die stärkste thermische Spaltung des DMS-Precursors in der Abdarrphase war bei S1 mit einer Abnahme vom Schwelkende bis Darrende von 6,1 ppm, gefolgt von S3 mit 5,6 ppm, S5 mit 5,5 ppm und S4 mit 4,9 ppm, zu verzeichnen. Da bei diesen Schwelkversuchen bei Schwelkende auch noch durchschnittlich die höchsten Wassergehalte vorlagen, scheint die thermische Spaltung des DMS-Precursors bei höheren Wassergehalten in stärkerem Ausmaß zu erfolgen.

Im Darrmalz mit Keimen ist im Vergleich zum entkeimten Darrmalz der DMS-P um durchschnittlich 1,5 mg/kg MTS höher.

Tabelle 6.38: DMS-Precursor bei den Schwelkversuchen

DMS-Precursor [mg/kg MTS]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Grünmalz	28,4	29,0	29,2	28,8	29,1	28,6	28,6	28,5
nach S. unten	14,1	14,9	14,3	14,2	15,7	14,3	12,4	15,7
12 h* S. oben	14,9	15,2	15,5	14,0	14,4	13,6	12,8	14,7
Darr- S. unten	5,9	10,4	6,7	7,0	6,9	7,6	9,8	10,4
malz S. oben	10,4	11,7	9,2	10,0	10,2	11,0	10,4	12,6
Darrmalz	8,4	11,9	8,3	9,2	9,6	10,1	10,5	11,4
Darrmalz m. Keimen	9,6	14,0	9,8	10,4	11,4	11,5	12,3	12,2

* bei S8 nach 21 h

Die Thiobarbitursäurezahl besitzt im Grünmalz einen durchschnittlichen Wert von 4,7 und erfährt zu Beginn des Schwelkens zuerst eine Abnahme, die mit der Abnahme des Wassergehaltes in der Malzschicht einhergeht. Bei Schwelkversuch 6 setzt bereits nach 4 Stunden eine Zunahme der TBZ in der unteren Malzschicht ein, wo die Temperatur im Malz zu diesem Zeitpunkt bereits zwischen 55 und 60 °C liegt. Ein sprunghafter Anstieg der TBZ erfolgt erst beim Abdarren. Die Schwelkverfahren mit hohen Anfangstemperaturen, wie S2, S6 und S7 führen zu den höchsten TBZ-Werten im Darrmalz, da hier die Maillardreaktion schon früher einsetzt. Allgemein kann ein Ansteigen der TBZ ab einer Temperatur von ca. 60 °C im Malz beobachtet werden.

Die Darrmalze mit Keimen weisen im Durchschnitt einen um 2 Einheiten höheren TBZ-Wert auf als die entkeimten Darrmalze.

Tabelle 6.39: TBZ bei den Schwelkversuchen

TBZ [1/10g MTS]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Grünmalz	4,6	4,6	4,7	4,8	4,9	4,8	4,6	4,9
nach S. unten	2,7	3,7	2,4	2,3	2,7	5,5	4,5	2,0
12 h* S. oben	2,0	3,3	1,6	1,9	2,1	3,1	3,5	1,7
Darr- S. unten	12,5	15,7	13,6	14,5	15,8	17,9	14,8	11,3
malz S. oben	10,4	13,1	9,9	10,5	11,7	13,8	12,9	9,4
Darrmalz	10,0	12,4	10,4	10,5	10,9	13,6	12,0	9,0
Darrmalz m. Keimen	11,9	14,4	11,3	11,5	11,8	15,9	15,4	10,9

* bei S8 nach 21 h

6.3.1.3 Aromastoffe

Die Aromastoffe zeigen im Verlauf des Darrens bei den Schwelkversuchen das unter 6.2 beschriebene Verhalten.

Die Veränderung der thermisch gebildeten Aromastoffe sei anhand von 3-Methylbutanal in Tabelle 6.40 aufgezeigt. 3-Methylbutanal liegt im Grünmalz in einer niedrigen Konzentration vor und weist 12 Stunden nach Schwelkbeginn durchschnittlich die doppelte Konzentration im Malz auf, wobei in der unteren Malzschicht höhere Konzentrationen vorliegen. Bei den Schwelkversuchen mit höheren Anfangstemperaturen, wie bei S2, S5 und S6, ist die Konzentration in der unteren Schicht zu diesem Zeitpunkt schon deutlich höher und liegt schließlich auch im Darrmalz in höherer Konzentration vor. Das Darrmalz mit Keimen weist gegenüber dem entkeimten Darrmalz im Durchschnitt um ca. 10 % höhere Werte auf.

Tabelle 6.40: 3-Methylbutanal bei den Schwelkversuchen

3-Methylbutanal [µg/kg MTS]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Grünmalz	168	159	156	161	188	181	145	143
nach S. unten	301	421	323	375	405	841	342	277
12 h* S. oben	227	253	218	287	329	324	261	199
Darr- S. unten	3742	4917	3415	3764	4156	4945	5095	3746
malz S. oben	2781	3583	2741	2847	2936	3489	3745	2305
Darrmalz	3077	3695	2846	2985	3200	3943	3979	2418
Darrmalz m. Keimen	3421	3954	2985	3390	3517	4132	4420	2841

* bei S8 nach 23 h (= 5 Stunden vor Darrende)

Die Veränderung der Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste ist in Tabelle 6.41 anhand von tr, tr-2,4-Decadienal aufgeführt. 12 Stunden nach Schwelkbeginn liegen die Fettabbauprodukte in der unteren Malzschicht in etwas niedrigeren Konzentrationen vor. Zwischen den einzelnen Schwelkversuchen bestehen jedoch keine signifikanten Unterschiede. Im Darrmalz ist lediglich bei S8, dem Keimdarrkasten, ein statistisch abgesicherter höherer Wert festzustellen. Wie Abbildung 6.28 verdeutlicht, erfährt tr, tr-2,4-Decadienal zu Beginn des Schwelkens in der oberen Schicht noch eine leichte Zunahme. Dasselbe gilt für die anderen Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste.

Tabelle 6.41: *tr, tr-2,4-Decadienal bei den Schwelkversuchen*

tr, tr-2,4-Decadienal [µg/kg MTS]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Grünmalz	2593	2533	2478	2458	2898	2783	2645	2372
nach S. unten	467	426	486	497	457	446	389	496
12 h* S. oben	532	446	578	603	538	468	586	516
Darr- S. unten	205	176	189	184	199	185	213	241
malz S. oben	336	301	342	323	321	214	240	418
Darrmalz	203	207	191	212	212	165	186	258
Darrmalz m. Keimen	274	227	315	342	321	207	266	342

* bei S8 nach 23 h (= 5 Stunden vor Darrende)

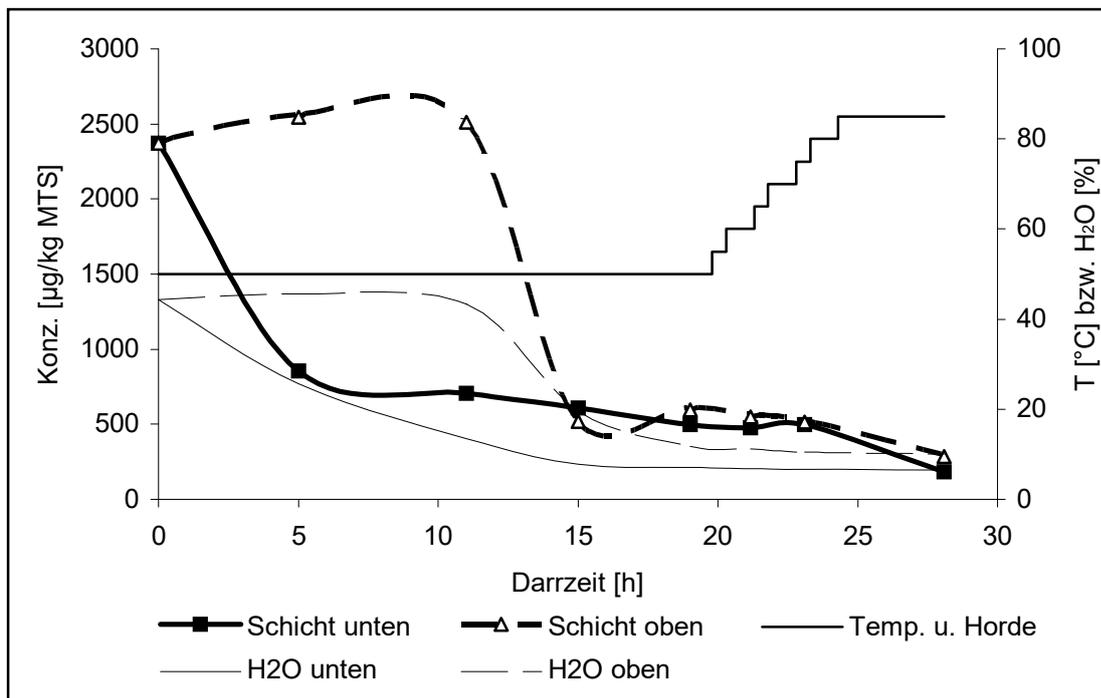


Abbildung 6.28: Veränderung von *tr, tr-2,4-Decadienal* beim Keimdarrkasten (S8)

6.3.2 Die Malze

6.3.2.1 chemisch-technische Analysen

In Tabelle 6.42 sind die Ergebnisse der chemisch-technischen Malzanalysen der Durchschnittsprobe der Darrmalze aufgeführt.

Tabelle 6.42: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Darrmalz

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Wassergehalt [%]	4,8	4,4	4,6	4,7	4,6	4,3	4,2	4,4
Extrakt Feinschrot lftr. [%]	77,3	77,1	77,6	77,3	77,3	77,3	77,5	78,9
Extrakt Feinschrot wfr. [%]	81,2	80,7	81,3	81,1	81,0	80,8	80,9	82,5
MS-Differenz EBC [%]	1,8	2,3	1,6	1,8	1,7	2,1	1,9	2,4
Viskosität [mPa.s]	1,490	1,545	1,560	1,518	1,590	1,528	1,550	1,527
(bez. auf 8,6 %)								
Friabilimeter [%]	78	77	76	76	70	81	75	76
Friabilimeter teilglasig [%]	22	23	24	24	30	19	25	24
Friabilimeter ganzglasig [%]	1,0	0,9	1,1	0,9	1,2	1,0	1,2	1,3
Verzuckerungszeit [min]	10	10	10	10	10	10	10	10
Ablauf der Würze	norm.							
Farbe [EBC]	3,3	3,4	3,2	3,1	2,9	3,4	3,2	2,8
Kochfarbe [EBC]	5,0	5,2	4,9	4,9	4,9	5,4	5,1	4,5
Eiweiß wfr. [%]	11,0	10,8	11,0	11,1	11,1	11,1	11,0	11,2
löslicher Stickstoff	808	794	789	804	766	813	800	774
[mg/100g MTS]								
Eiweißlösungsgrad [%]	45,9	45,8	44,8	45,3	43,1	45,8	45,5	43,2
FAN [mg/100g MTS]	186	182	174	185	168	188	185	162
VZ 45 °C [%]	46,1	48,1	46,5	47,1	43,5	48,3	47,8	45,5
pH der Kongreßwürze	5,96	5,94	5,97	5,96	5,96	5,95	5,94	5,95
TBZ (Kaltauszug)	10,0	12,4	10,4	10,5	10,9	13,6	12,0	9,0
TBZ (Kongreßwürze)	13,9	14,9	13,5	14,2	14,4	17,5	15,2	10,2

Die Extraktwerte der Malze nehmen mit höheren Schwelktemperaturen ab, sodaß S2, S6 und S7 die niedrigsten Werte aufweisen. Durch die hohen Temperaturen wird die Enzymaktivität, vor allem der Exo- β -Glucanase geschädigt, sodaß weniger Gerüstsubstanzen abgebaut werden und somit die Stärke für die Enzyme schwerer angreifbar ist¹¹⁶. Beim Keimdarrkasten kann dagegen die deutlich höhere Extraktausbeute auf einen Wiederaufbau hochmolekularer Verbindungen bedingt durch die im Bereich niedrigerer Temperaturen lange andauernde Wachstumsphase zurückgeführt werden. Diese Tatsache wird auch durch den niedrigeren Eiweißlösungsgrad und FAN-Gehalt des Malzes aus dem Keimdarrkasten bestätigt.

Die cytolytische Auflösung fiel ebenfalls bei den Schwelkversuchen mit niedrigen Anfangstemperaturen am besten aus. Schwelkversuch 8 mit halber Ventilatorleistung erbrachte die höchste Mehl-Schrot-Differenz. Die allgemein schlechte cytolytische Lösung ist jedoch auch auf die verwendete Gerstensorte Sissy zurückzuführen.

¹¹⁶Stippler, K.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1975; S. 121

Die VZ 45 °C nach Hartong-Kretschmer, ein Indikator für die Auflösung und die Enzymkapazität eines Malzes, zeigte bei den schonenden Schwelkverfahren mit Ausnahme von Schwelkversuch 5, 12 Stunden bei 60 °C, die niedrigsten Werte.

Die Farbe und Kochfarbe lagen bei den Schwelkverfahren mit hohen Temperaturen, S2, S6 und S7 am höchsten, was darauf hindeutet, daß hier schon beim Schwelken mehr Vorläufer für die Maillardreaktion gebildet werden.

Der pH der Kongreßwürzen unterscheidet sich zwar nicht signifikant voneinander, tendenziell läßt sich aber bei Schwelkverfahren mit höheren Temperaturen ein niedrigerer Wert feststellen, was auf einen intensiveren Ablauf der Maillardreaktion hindeutet.

Die Unterschiede der Schwelkverfahren in Bezug auf die Maillardreaktion werden bei der Betrachtung der Thiobarbitursäurezahl deutlicher, wie in Abbildung 6.29 dargestellt.

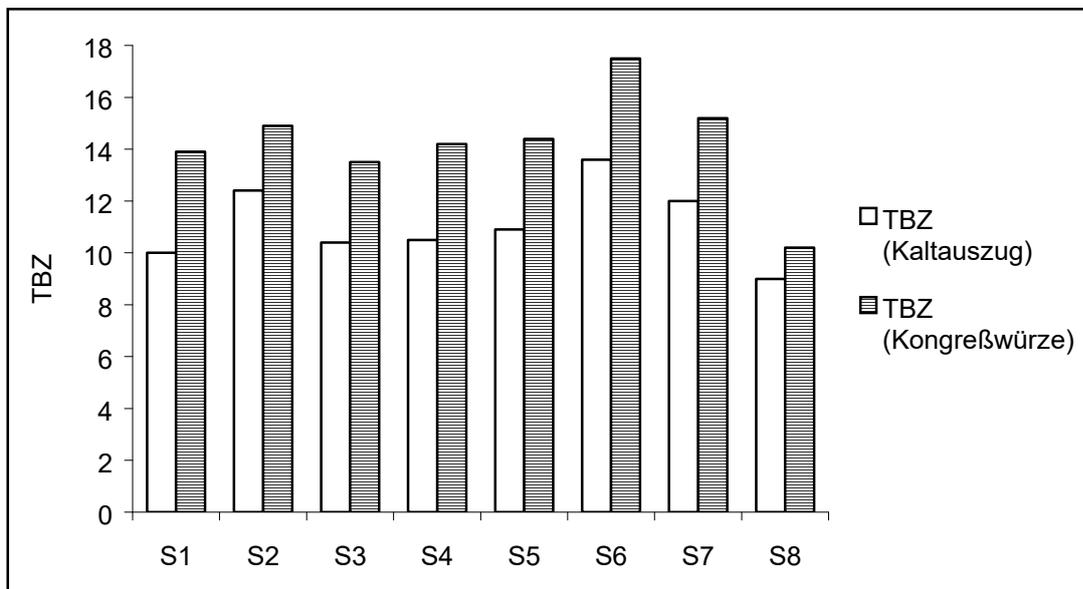


Abbildung 6.29: Die Thiobarbitursäurezahl im Darrmalz bei den Schwelkversuchen

Sowohl im Kaltauszug als auch in der Kongreßwürze zeigen die Schwelkverfahren S2, S6 und S7 mit höheren Temperaturen die höchsten Thiobarbitursäurezahlen. Der Schwelkversuch 8 mit halber Ventilatorleistung und 50 °C Schwelktemperatur weist die niedrigste TBZ im Darrmalz auf. In der Kongreßwürze liegt bedingt durch die einstündige thermische Belastung bei 70 °C die TBZ um durchschnittlich 3 Einheiten höher als im Kaltauszug des Malzes.

6.3.2.2 gaschromatographische Analysen

6.3.2.2.1 DMS-Precursor

Die Konzentration des DMS-Precursors im Darmmalz ist in Abbildung 6.30 dargestellt. Die schonenden Schwelkverfahren mit niedrigen Anfangstemperaturen, wie S1, S3 und S4, führen zu den niedrigsten DMS-P-Gehalten im Darmmalz. Der langsame Trocknungsprozeß bei 50 °C mit halber Ventilatorleistung wirkt sich jedoch negativ auf den Endgehalt des DMS-P im Darmmalz aus.

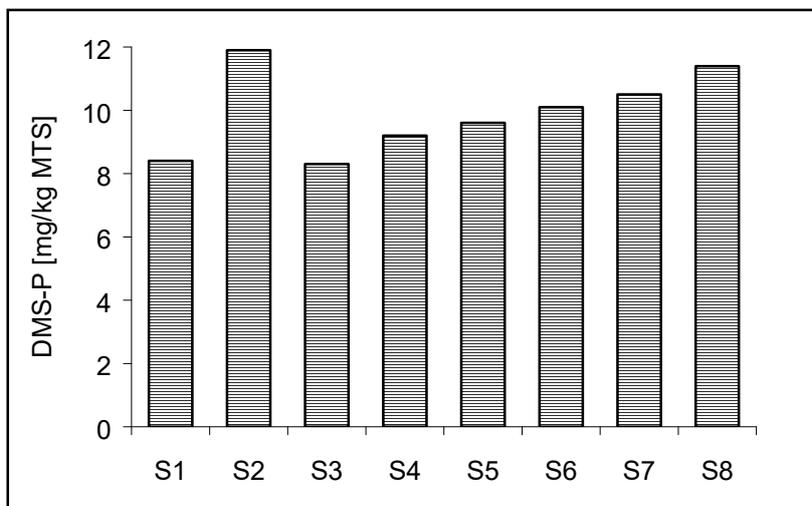


Abbildung 6.30: Der DMS-Precursor im Darmmalz bei den Schwelkversuchen

6.3.2.2.2 Aromastoffe im Darmmalz

In Tabelle AH 5 im Anhang sind die Konzentrationen aller im Darmmalz analysierten Aromastoffe der Schwelkversuche wiedergegeben. Um die analysierten Aromastoffe übersichtlicher darzustellen, wurden Summenzahlen von Aromastoffen ermittelt, die einen ähnlichen Bildungsmechanismus (vgl. Kapitel 3) und dasselbe Verhalten während des Darrens (vgl. 6.2) aufweisen. So wurde die Summe der Streckeraldehyde und die Summe der Fettabbauprodukte gebildet. Die Übereinstimmung der Summenzahlen mit den Konzentrationen der einzelnen Aromastoffe wurde mit der Varianzanalyse überprüft. In der nachfolgenden Tabelle sind die Aromastoffe, welche in die Summe der Streckeraldehyde eingehen, aufgeführt und die Korrelationskoeffizienten der einzelnen Substanzen mit der Summenzahl.

Tabelle 6.43: Definition der Summe der Streckeraldehyde

Summe der Streckeraldehyde	r
3-Methylbutanal	0,86
2-Methylbutanal	0,81
Benzaldehyd	0,61
Phenylethanal	0,86
Methional	0,45

Benzaldehyd und Methional weisen in den Darrrmalzen der Schwelkversuche eine schlechte Korrelation mit der Summe der Streckeraldehyde auf. Folgende thermisch gebildete Aromastoffe weisen eine hohe Korrelation mit der Summe der Streckeraldehyde auf: 2-Furfural ($r=0,96$), 2-Methylbutanol ($r=0,86$) und 2-Heptanon ($r=0,90$). Die TBZ im Kaltauszug besitzt mit der Summe der Streckeraldehyde einen Korrelationskoeffizienten von $r=0,86$.

Die zweite Summenzahl bilden die Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste. Hier wurden die Komponenten zusammengefaßt, die dasselbe Verhalten während des Darrens bei den einzelnen Schwelkversuchen zeigten und eine hohe Korrelation zur gebildeten Summenzahl aufweisen.

Tabelle 6.44: Definition der Summe der Fettabbauprodukte

Summe der Fettabbauprodukte	r
Hexanal	0,93
tr-2-Hexenal	0,97
tr-2-Heptenal	0,97
tr-2-Octenal	0,96
tr,2-cis,4-Decadienal	0,82
tr,tr-2,4-Decadienal	0,92
1-Penten-3-ol	0,95
γ -Octalacton	0,90

Tabelle 6.45: Aromastoffe im Darrrmalz bei den Schwelkversuchen

Substanz	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
[$\mu\text{g}/\text{kg MTS}$]								
Σ Streckeraldehyde	9601	12146	8424	8452	9200	11682	10806	8662
2-Furfural	518	707	488	506	558	750	684	506
Σ Fettabbauprodukte	2262	2590	2414	2652	2676	2265	2340	3556
tr-2-Hexenal	445	584	558	545	536	432	386	1034
tr-2-Nonenal	997	1143	1046	1212	1124	1308	1075	1520
tr,tr-2,4-Decadienal	203	207	191	212	212	165	186	258

Die Streckeraldehyde nehmen entsprechend der thermischen Belastung beim Schwelken zu. Bei den Schwelkverfahren mit hohen Anfangstemperaturen wie S2, S6 und S7 liegen die Streckeraldehyde in deutlich höheren Konzentrationen vor. Die Schwelkverfahren mit niedriger, isothermer Temperaturführung, S3, S4 und S8, führen zu den niedrigsten Konzentrationen der Streckeraldehyde im Darmmalz. Dieselbe Tendenz wie die Streckeraldehyde zeigt 2-Furfural, das bei Schwelkverfahren 6 mit der höchsten thermischen Belastung die höchste Konzentration erreicht.

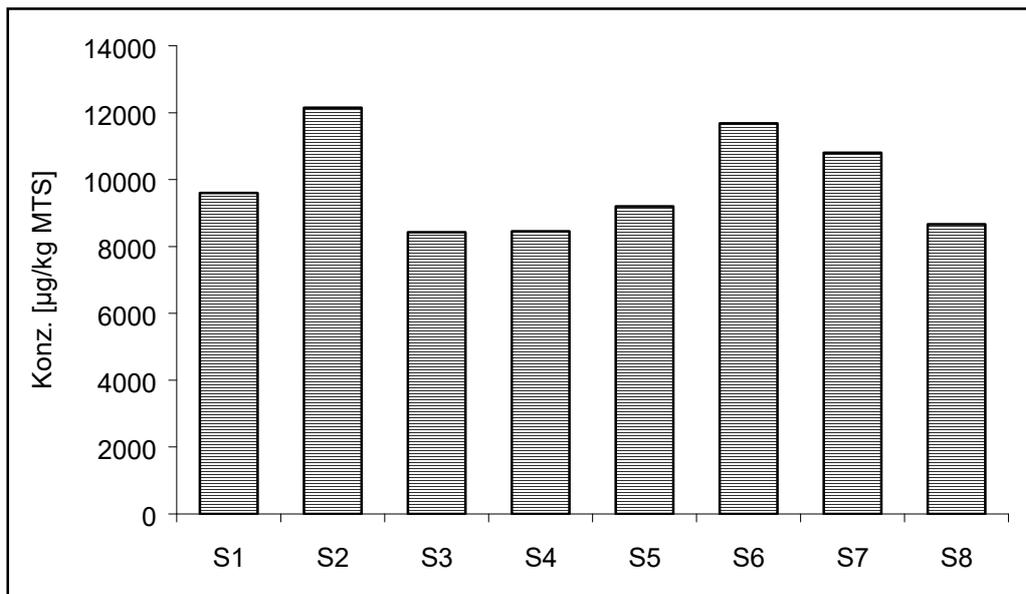


Abbildung 6.31: Summe der Streckeraldehyde im Darmmalz bei den Schwelkversuchen

Bei der Summe der Fettabbauprodukte ist bei den Schwelkverfahren S1 bis S7 kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Nur Schwelkverfahren 8, der Keimdarrkasten, weist einen deutlich höheren Wert auf. Bei der über 20 Stunden dauernden Schwelkzeit mit 50 °C unter der Horde und halber Ventilatorleistung sind die Enzyme des Lipidabbaus noch aktiv und bilden weiterhin Fettabbauprodukte. Tr-2-Hexenal besitzt beim Keimdarrkasten gegenüber den anderen Schwelkverfahren sogar die doppelte Konzentration im Darmmalz und auch tr-2-Nonenal weist hier den höchsten Wert auf.

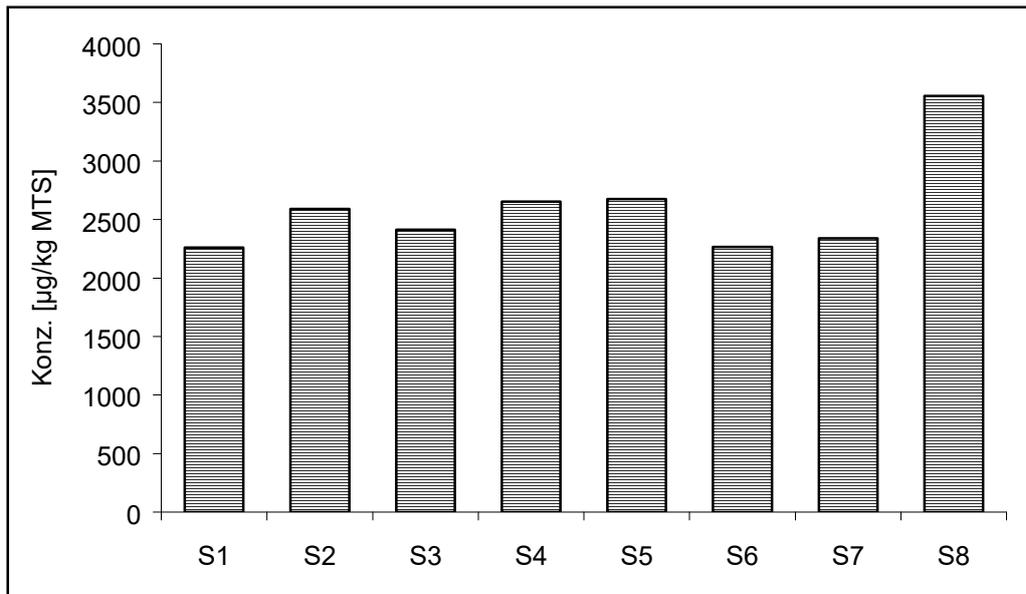


Abbildung 6.32: Summe der Fettabbauprodukte im Darmmalz bei den Schwelkversuchen

6.3.2.2.3 N-Heterocyclen im Darmmalz

Die N-Heterocyclen zeigen sowohl während des Darrens als auch in ihrer Konzentration im Darmmalz ein ähnliches Verhalten wie die thermisch gebildeten Aromastoffe Furfural und die Streckeraldehyde. Da die Pyrazine im Darmmalz zum Teil nur in sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden sind und sie während des Darrens denselben Verlauf zeigen, wird zur übersichtlicheren Darstellung die Summe der Pyrazine gebildet. Die nachfolgende Tabelle zeigt, welche Substanzen in diese Summe eingehen und wie hoch die Korrelation der einzelnen Komponenten mit der gebildeten Summenzahl ist.

Tabelle 6.46: Definition der Summe der Pyrazine

Summe der Pyrazine	r
Pyrazin	n.a.
2-Methylpyrazin	0,64
2,5-Dimethylpyrazin	0,86
2,6-Dimethylpyrazin	0,66
2,3-Dimethylpyrazin	0,60
2-Ethylpyrazin	0,68
Trimethylpyrazin	0,70
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	0,83
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	0,81
Dime-6,7-dihy-cyclopentapyrazin	0,64

n.a. = keine Werte vorhanden

Tabelle 6.47: N-Heterocyclen im Darmmalz bei den Schwelkversuchen

Substanz [µg/kg MTS]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
2-Acetylpyrrol	42	56	28	42	47	88	64	30
2-Acetylthiazol	10,0	11,8	8,8	9,1	7,3	14,8	13,0	7,8
Σ Pyrazine	11,3	11,1	10,4	9,6	8,8	15,1	9,6	10,6

2-Acetylpyrrol besitzt von den untersuchten N-Heterocyclen die höchste Konzentration im Darmmalz, weist einen niedrigen analytischen Fehler (5 %) auf und besitzt daher als Indikator für die thermische Belastung beim Darren eine hohe Aussagekraft. Wie Abbildung 6.33 zeigt, erreicht 2-Acetylpyrrol bei den Schwelkverfahren mit höheren Temperaturen, S2, S6 und S7, die höchsten Konzentrationen im Darmmalz. Die isothermen Schwelkverfahren mit einer Anfangstemperatur von 50 °C, S3 und S8, führen zu den niedrigsten Konzentrationen im Darmmalz. Trägt man die Konzentration von 2-Acetylpyrrol im Darmmalz gegen die über die Schwelkzeit von 12 Stunden gemittelte Temperatur der einzelnen Schwelkversuche auf, so läßt sich ein exponentieller Zusammenhang mit hoher Korrelation zwischen den beiden Variablen (Abbildung 6.34) feststellen.

Der Großteil der anderen untersuchten N-Heterocyclen, die in Tabelle AH 6 im Anhang aufgelistet sind, zeigen ein ähnliches Verhalten in den Darmmalzen der Schwelkversuche wie 2-Acetylpyrrol.

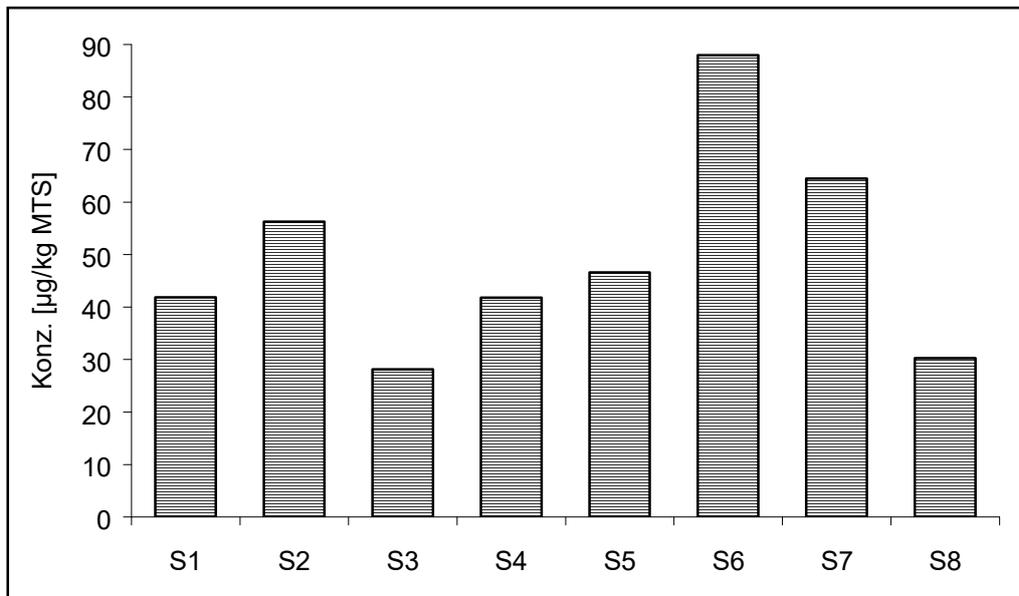


Abbildung 6.33: 2-Acetylpyrrol im Darmmalz bei den Schwelkversuchen

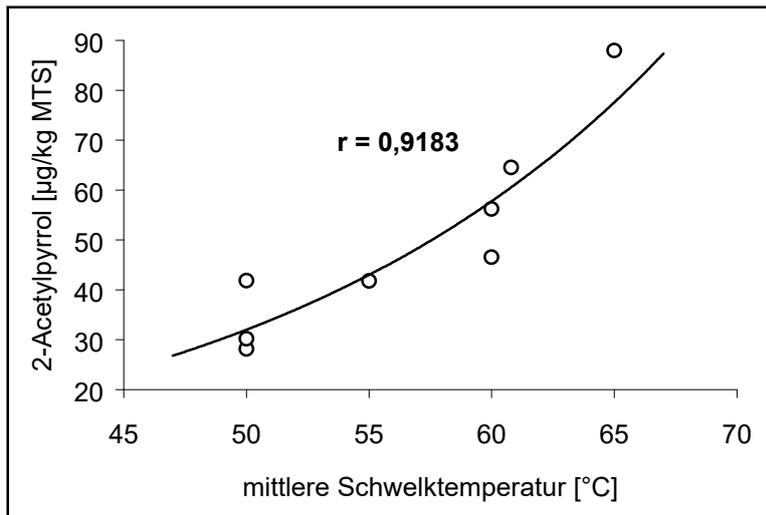


Abbildung 6.34: Zusammenhang zwischen mittlerer Schwelktemperatur und 2-Acetylpyrrol

6.3.3 Die Würzen

6.3.3.1 chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der Pfannevollwürzen und der Ausschlagwürzen sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt. Die Schwankungen bei den Extraktgehalten sind auf das schwierige Handling des Pilotsudwerkes zurückzuführen. Die Werte der Pfannevollwürze-Farben zeigen die gleiche Tendenz wie die Kochfarben der Kongreßwürzen, liegen aber etwa um 25 % höher. Bei den Schwelkverfahren S2 und S6 findet der erhöhte Temperatureintrag beim Schwelken seinen Niederschlag in den Farben der Pfannevollwürze. Der Keimdarrkasten (S8) weist sowohl im Malz als auch in der Pfannevoll- und Ausschlagwürze die niedrigste Farbe auf. Die TBZ zeigt in der Pfannevoll- und Ausschlagwürze eine gute Übereinstimmung mit den TBZ-Werten der Malze. Das Bestimmtheitsmaß liegt zwischen TBZ des Malzes in der Kongreßwürze und TBZ in Pfannevoll- und Ausschlagwürze jedoch höher ($r=0,92$) als zwischen TBZ des Malzes im Kaltauszug und Pfannevollwürze ($r=0,76$) bzw. Ausschlagwürze ($r=0,90$). Insgesamt erfolgt durch die thermische Belastung beim Kochen und die damit einhergehende Maillardreaktion eine Zunahme der TBZ um durchschnittlich 65 %. Aufgrund derselben Reaktionen erfährt der pH-Wert eine Absenkung beim Würzekochen und zwar am stärksten bei den Schwelkverfahren S2, S6 und S7.

Die Stickstoffverhältnisse der Ausschlagwürzen lassen wie in den Malzen keine eindeutige Tendenz erkennen.

Tabelle 6.48: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Pfannevollwürzen

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Extrakt [GG-%]	10,28	10,65	9,69	9,65	10,25	10,50	10,63	10,69
Extrakt [GV-%]	10,68	11,09	10,05	10,00	10,65	10,92	11,06	11,13
Farbe [EBC]*	6,1	6,6	6,3	6,4	6,1	6,6	6,2	5,7
pH	5,85	5,85	5,92	5,90	5,88	5,87	5,85	5,88
TBZ*	22,6	24,5	22,2	22,5	21,9	25,8	22,8	16,4

*Die Werte für Farbe und TBZ sind auf 11,5 GG-% berechnet

Tabelle 6.49: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Ausschlagwürzen

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Extrakt [GG-%]	10,98	12,26	10,05	10,61	10,30	11,92	11,56	11,73
Extrakt [GV-%]	11,45	12,84	10,39	11,04	10,70	12,07	12,27	12,27
Farbe [EBC]*	8,8	9,1	9,0	9,4	8,7	9,4	8,7	8,2
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1261	1234	1225	1256	1175	1232	1265	1180
FAN [mg/l]*	239	287	262	294	267	280	285	263
pH	5,71	5,68	5,74	5,72	5,70	5,65	5,67	5,73
TBZ*	35,7	38,6	36,0	36,1	34,7	39,2	38,0	31,3

*Die Werte für Farbe, Gesamt-Stickstoff, FAN und TBZ sind auf 11,5 GG-% berechnet

6.3.3.2 gaschromatographische Analysen

6.3.3.2.1 DMS-Bestimmung

Die Tendenz des DMS-Precursors der Darrrmalze ist in den Ausschlagwürzen nicht mehr eindeutig wiederzuerkennen. Die große Schwankungsbreite der DMS-Werte dürfte an der ungleichmäßigen Kochung der Pilotsudanlage liegen.

Tabelle 6.50: DMS-Gehalte in den Ausschlagwürzen (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
freies DMS [$\mu\text{g/l}$]	35	30	30	29	23	37	56	57
DMS-P [$\mu\text{g/l}$]	75	81	74	83	74	86	94	82
Gesamt-DMS [$\mu\text{g/l}$]	110	111	104	112	97	123	150	139

6.3.3.2.2 Aromastoffe in den Würzen

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse einiger Aromastoffe in Pfannevoll- und Ausschlagwürze wiedergegeben.

Tabelle 51: Aromastoffe in den Pfannevollwürzen bei den Schwelkversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Substanz [µg/l]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Σ Strecker-aldehyde	1001	1139	1065	898	995	1003	1075	788
2-Furfural	132	130	119	106	94	106	121	66
Σ Fettabbauprodukte	104	104	93	104	105	97	103	102

In den Pfannevollwürzen liegt bei den thermisch gebildeten Aromastoffen dieselbe Tendenz vor wie in den Malzen mit der Ausnahme von Schwelkversuch S3, wo die Konzentrationen der Summe der Strecker-aldehyde und von 2-Furfural im Vergleich zum Malz höher sind. Schwelkversuch S8, der Keimdarrkasten weist signifikant die niedrigsten Konzentrationen dieser beiden Aromastoffe auf. Die Summe der Fettabbauprodukte läßt keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Schwelkversuchen in den Pfannevollwürzen mehr erkennen.

Tabelle 6.52: Aromastoffe in den Ausschlagwürzen bei den Schwelkversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Substanz [µg/l]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Σ Strecker-aldehyde	339	385	392	295	318	339	430	364
2-Furfural	169	181	181	124	152	158	202	146
Σ Fettabbauprodukte	11,1	9,2	11,2	13,8	8,3	12,8	12,9	13,6

Die Höhe der Konzentration der flüchtigen Aromastoffe in der Ausschlagwürze ergibt sich aus dem dynamischen Wechselspiel zwischen Neubildung der Aromastoffe und ihrer Ausdampfung. Von den analysierten Aromastoffen erfahren lediglich 2-Furfural und 2-Acetylfuran eine Konzentrationszunahme während des Würzekochens, d.h. daß hier die Nachbildung aus Vorläufern der Maillardreaktion die Ausdampfung überwiegt. Alle anderen Aromastoffe, wie die Strecker-aldehyde und die Fettabbauprodukte, nehmen von der Pfannevollwürze zur Ausschlagwürze hin ab. Im Falle der Strecker-aldehyde beträgt die Ausdampfung während des Würzekochens durchschnittlich 65%, bei der Summe der Fettabbauprodukte ca. 90%.

Aufgrund der ungleichmäßigen Kochung, worauf auch die unterschiedlichen Extraktwerte der Ausschlagwürzen hinweisen, ist die in den Malzen vorliegende Tendenz bei den Strecker-aldehyden in den Ausschlagwürzen nicht mehr so eindeutig wiederzufinden.

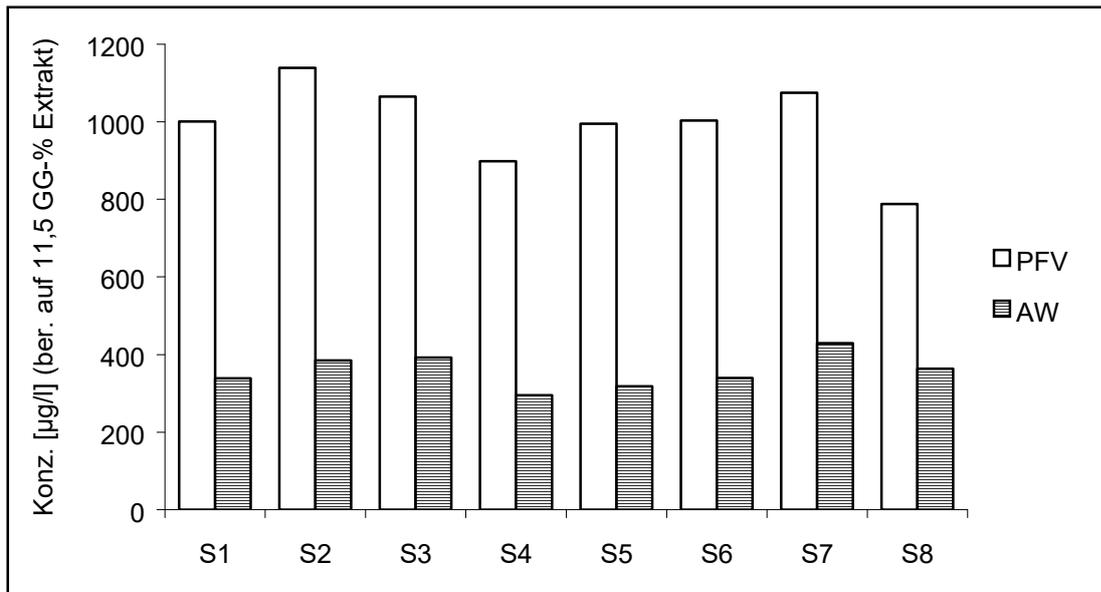


Abbildung 6.35: Summe der Streckeraldehyde in den Würzen der Schwelkversuche

2-Furfural zeigt in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen ein ähnliches Profil wie die Streckeraldehyde. Durch die ungleichmäßigen Kochbedingungen sind auch hier die Verhältnisse der entsprechenden Malzanalysen nicht mehr nachvollziehbar.

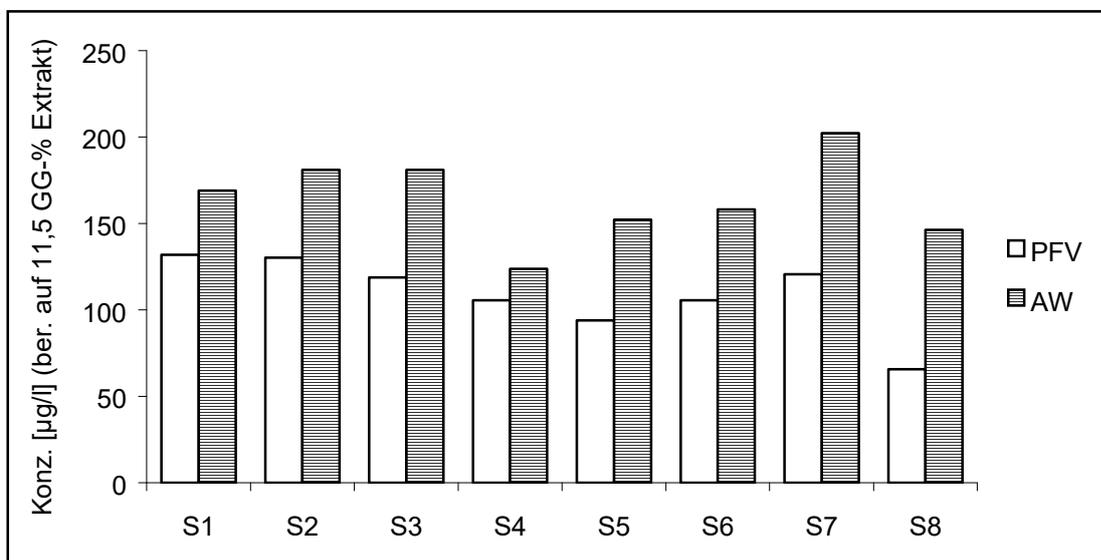


Abbildung 6.36: 2-Furfural in den Würzen der Schwelkversuche

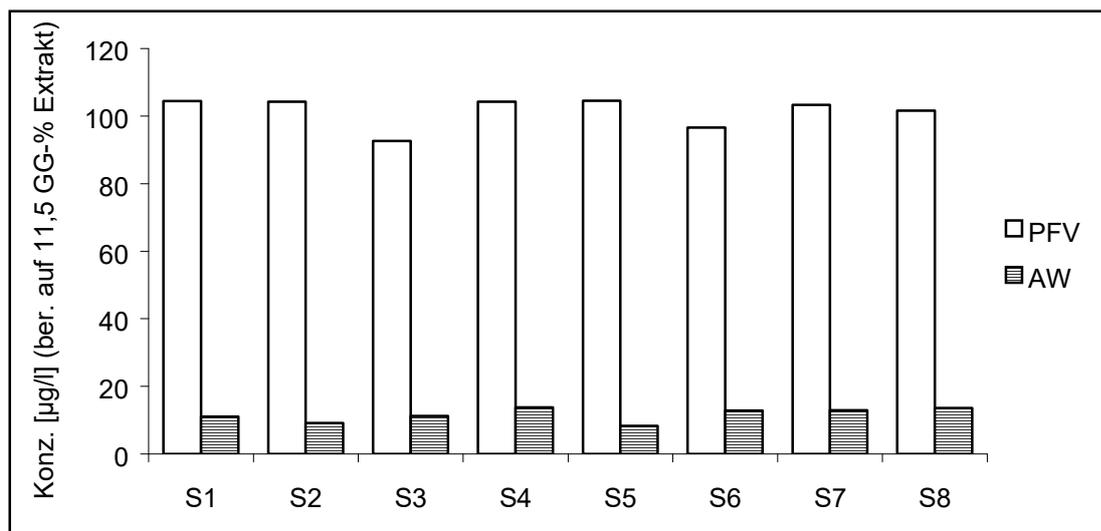


Abbildung 6.37: Summe der Fettabbauprodukte in den Würzen der Schwelkversuche

6.3.3.2.3 N-Heterocyclen in den Würzen

Die bei der Maillardreaktion gebildeten N-Heterocyclen erfahren fast durchwegs eine Konzentrationssteigerung während des Würzekochens, vor allem 2-Acetylpyrrol und 2-Acetylthiazol. Wie aus Abbildung 6.38 hervorgeht, weisen die Pfannevollwürzen dieselben Konzentrationsverhältnisse auf wie die Malze, was in den Ausschlagwürzen aufgrund der ungleichmäßigen Kochung nicht mehr der Fall ist.

Tabelle 6.53: N-Heterocyclen in den Pfannevollwürzen der Schwelkversuche (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Substanz [µg/l]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
2-Acetylpyrrol	9,3	10,8	8,3	10,0	8,3	14,6	9,8	5,6
2-Acetylthiazol	8,7	9,3	9,3	9,7	7,2	9,5	8,1	7,4
Σ Pyrazine	4,2	4,1	3,4	5,1	3,2	4,7	4,3	3,4

Tabelle 6.54: N-Heterocyclen in den Ausschlagwürzen der Schwelkversuche (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Substanz [µg/l]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
2-Acetylpyrrol	16	21	17	15	26	30	38	15
2-Acetylthiazol	10	13	14	10	19	14	26	17
Σ Pyrazine	5,7	4,8	6,2	6,0	6,8	5,4	10,3	6,3

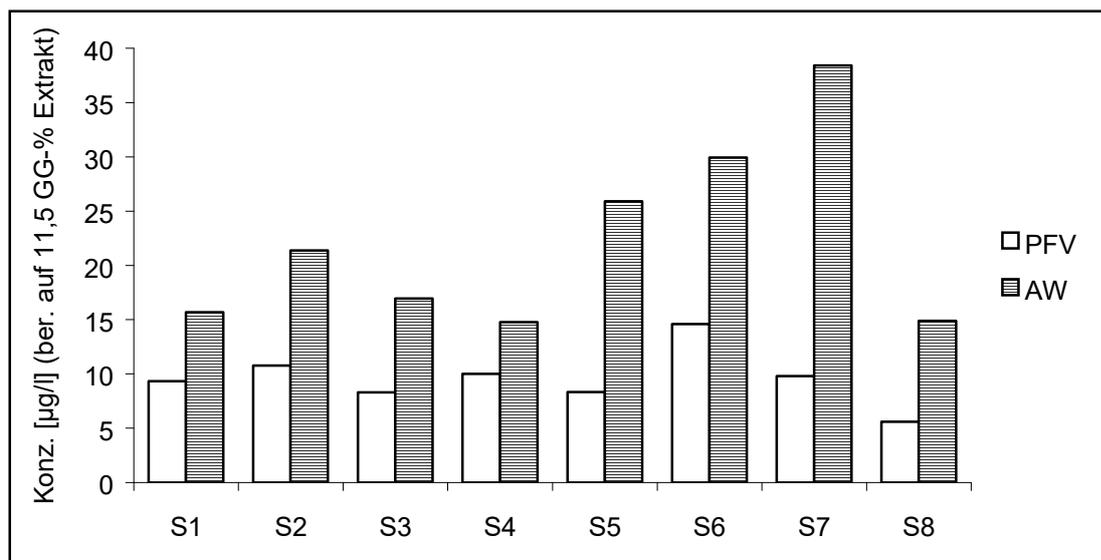


Abbildung 6.38: 2-Acetylpyrrol in den Würzen der Schwelkversuche

Zusammenfassend kann zu den Ergebnissen der Würzeanalysen gesagt werden, daß die in den Malzen vorliegenden Unterschiede der Aromastoffkonzentrationen in den Pannevollwürzen noch erkennbar sind, in den Ausschlagwürzen jedoch aufgrund der ungleichmäßigen Kochung und damit einhergehender ungleichmäßiger Verdampfungsrate nicht mehr nachvollziehbar sind.

6.3.4 Die Biere

Die aus obigen Würzen hergestellten Biere wurden im frischen und forciert gealterten Zustand chemisch-technischen, gaschromatographischen und sensorischen Analysen unterzogen.

6.3.4.1 chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analyse der Biere S1 bis S8 sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 6.55: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der frischen Biere

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Stammwürze [GG-%]	11,30	10,13	9,84	11,18	10,36	11,27	11,22	11,18
Stammwürze [GV-%]	11,79	10,52	10,20	11,66	10,77	11,76	11,70	11,66
Alkohol [GG-%]	4,04	4,56	4,58	4,02	3,94	3,93	4,04	4,04
Alkohol [GV-%]	5,14	5,78	5,81	5,12	50,2	5,01	5,15	5,15
Extrakt scheinb. [GV-%]	1,77	0,40	0,32	1,78	1,79	2,02	1,74	1,72
Extrakt wirkl. [GG-%]	3,58	2,26	2,14	3,56	3,42	3,78	3,54	3,51
Vergärungsg. scheinb. [%]	85,0	96,2	96,8	84,7	83,4	82,8	85,2	85,3
Vergärungsg. wirkl. [%]	69,5	78,5	79,0	69,3	68,1	67,7	69,6	69,7
Farbe [EBC]*	6,9	8,1	7,6	7,0	6,3	7,5	6,5	5,9
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	986	1062	1119	991	889	989	953	876
pH	4,77	4,71	4,73	4,75	4,73	4,69	4,70	4,73

*Die Werte für Farbe und Gesamt-Stickstoff sind auf 11,5 GG-% berechnet.

Wie bereits aus den Malzen und den Pfannevollwürzen ersichtlich ist, weisen die Biere aus den Schwelkversuchen S2 und S6 mit die höchsten Farben auf, wohingegen der Keimdarrkasten S8 die niedrigste Farbe besitzt. Bei den pH-Werten der Biere hat sich die bereits in den Malzen abzeichnende Tendenz noch verstärkt, wonach die Malze und Biere mit einem erhöhten thermischen Eintrag beim Schwelken niedrigere pH-Werte aufweisen. Dies trifft vor allem für die Biere S2, S6 und S7 zu.

Die TBZ-Werte in den Bieren spiegeln die Verhältnisse in den Malzen und Würzen wider. Zwischen den Werten der frischen und forciert gealterten Biere ist kein signifikanter Unterschied feststellbar.

Tabelle 6.56: TBZ-Werte in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

TBZ	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
frisches Bier	26,6	31,9	28,3	27,8	26,3	31,8	28,2	24,7
forciert gealtertes Bier	26,9	31,7	27,5	27,7	25,2	31,4	28,9	23,4

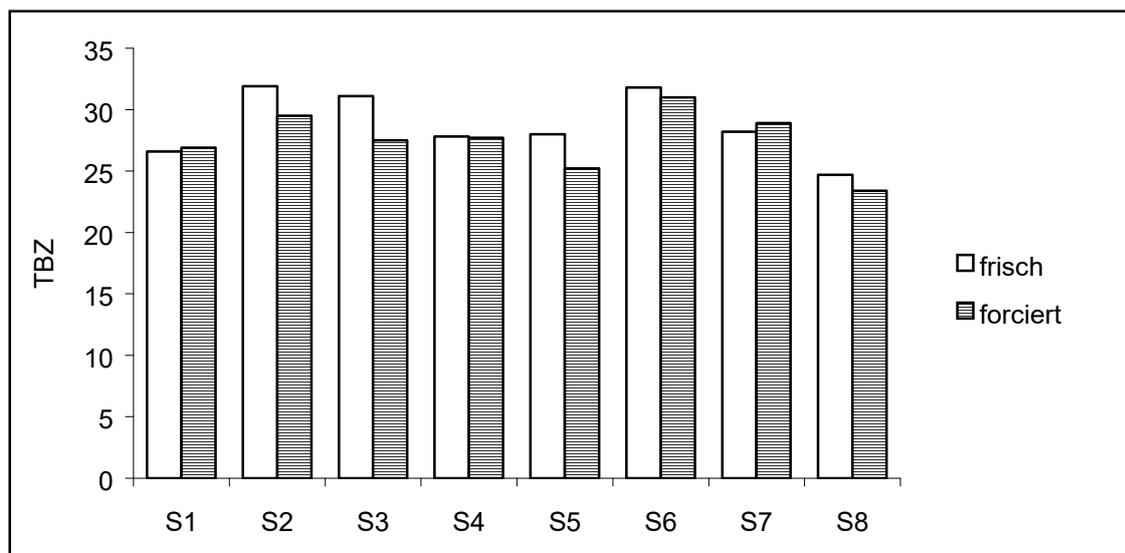


Abbildung 6.39: TBZ in den frischen und forciert gealterten Bieren

6.3.4.2 gaschromatographische Analysen

In Tabelle 6.57 sind die Konzentrationen einiger Gärungsnebenprodukte wiedergegeben. Diacetyl, dessen Schwellenwert mit 0,10 - 0,12 mg/l angegeben wird, liegt mit Ausnahme von Bier S6 und S8 jeweils über diesem Schwellenwert¹¹⁷. Bei den höheren Alkoholen und Estern fällt auf, daß Bier S8, der Keimdarrkasten, hier insgesamt die niedrigsten Konzentrationen aufweist, was mit dem niedrigeren FAN-Gehalt des Malzes zusammenhängen kann.

Tabelle 6.57: Gesamtdiacetyl, höhere Alkohole und Ester im frischen Bier

Substanz [mg/l]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Gesamtdiacetyl	0,15	0,21	0,17	0,13	0,14	0,08	0,13	0,07
Propanol	10	12	10	10	9	9	10	9
2-Methyl-Propanol	9	10	8	10	8	9	10	9
2-Methyl-Butanol	9	10	9	10	8	9	10	9
3-Methyl-Butanol	37	38	35	37	33	33	34	32
Essigsäure-ethylester	23	25	21	27	18	20	21	20
Essigsäure-isopentylester	2,0	2,2	1,8	2,3	1,4	1,5	1,4	1,3

Das freie DMS, das in Konzentrationen über 100 µg/l ein Fehl aroma im Bier verursachen kann, liegt in allen Bieren deutlich über diesem Wert.

¹¹⁷Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei. Stuttgart: Enke, 6. Auflage, 1995

Tabelle 6.58: freies DMS im frischen Bier bei den Schwelkversuchen

Substanz [$\mu\text{g/l}$]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
freies DMS	125	113	111	133	96	158	112	115

In den nachfolgenden Tabellen sind die alterungsrelevanten Aromastoffe in den frischen und forciert gealterten Bieren aufgeführt. Im frischen Zustand sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Bieren feststellbar. Nach Durchführung der forcierten Alterung mit einem Tag Schütteln und 4 Tagen Lagerung bei 40 °C zeigen die alterungsrelevanten Aromastoffe eine signifikante Zunahme, am meisten 2-Furfural. Jedoch lassen die geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Schwelkversuchen in den forciert gealterten Bieren keine eindeutige Aussage über Unterschiede bezüglich der Geschmacksstabilität zu.

Tabelle 6.59: alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen Bieren bei den Schwelkversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [$\mu\text{g/l}$]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
3-Methylbutanal	12	14	17	13	14	14	17	15
2-Methylbutanal	4,6	5,6	6,9	4,8	5,1	5,2	4,9	5,0
2-Furfural	5,9	6,5	6,4	5,8	5,5	5,9	5,6	6,5
Phenylethanal	22	28	27	23	25	20	24	21
γ -Nonalacton	16	15	16	14	15	15	15	13
Σ Wärmeindikatoren	22	22	22	20	20	21	20	20
Σ Sauerstoffindikatoren	40	48	53	41	45	39	47	42
Σ Alterungskomponenten	78	81	87	71	74	70	78	71

Tabelle 6.60: alterungsrelevante Aromastoffe im forciert gealterten Bier bei den Schwelkversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [$\mu\text{g/l}$]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
3-Methylbutanal	22	23	27	20	20	23	23	20
2-Methylbutanal	8,9	10,0	11,3	7,8	7,6	8,8	7,4	6,2
2-Furfural	76	89	83	92	79	80	94	93
Phenylethanal	46	50	49	42	40	38	40	34
γ -Nonalacton	19	19	20	18	17	19	18	17
Σ Wärmeindikatoren	95	108	102	110	98	99	111	110
Σ Sauerstoffindikatoren	78	84	89	71	96	72	72	61
Σ Alterungskomponenten	185	202	204	191	176	185	196	183

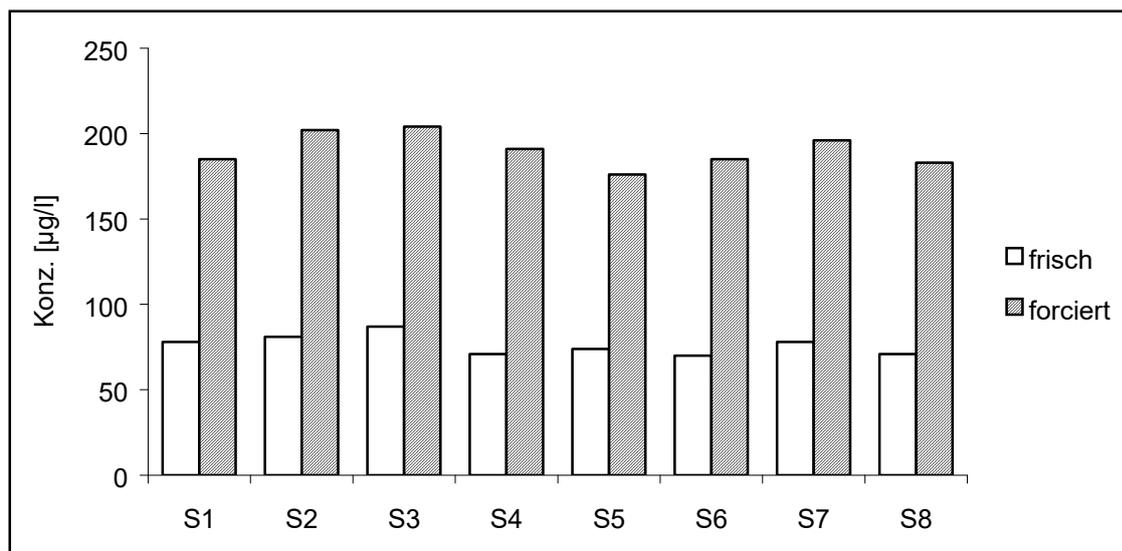


Abbildung 6.40: Summe der Alterungskomponenten in den frischen und forciert gealterten Bieren

Anders dagegen sehen die Verhältnisse bei den N-Heterocyclen aus, im besonderen bei 2-Acetylpyrrol, wie aus Abbildung 6.41 hervorgeht. Hier ist dieselbe Tendenz wie in den Malzen wiederzufinden, wenn auch die in den Malzen stärker hervortretenden Konzentrationsunterschiede zwischen den Schwelkversuchen S3, S4 und S5 in den Bieren nicht mehr zu finden sind. 2-Acetylpyrrol erfährt bei der forcierten Alterung keine Erhöhung der Konzentration im Bier.

Tabelle 6.61: N-Heterocyclen im frischen Bier bei den Schwelkversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
2-Acetylpyrrol	60	75	66	62	61	85	67	46
Σ Pyrazine	7,6	8,7	10,8	7,5	7,6	7,3	8,1	7,5

Tabelle 6.62: N-Heterocyclen im forciert gealterten Bier bei den Schwelkversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
2-Acetylpyrrol	60	75	66	62	61	85	67	44
Σ Pyrazine	7,5	8,4	10,9	8,6	6,9	8,8	6,7	8,1

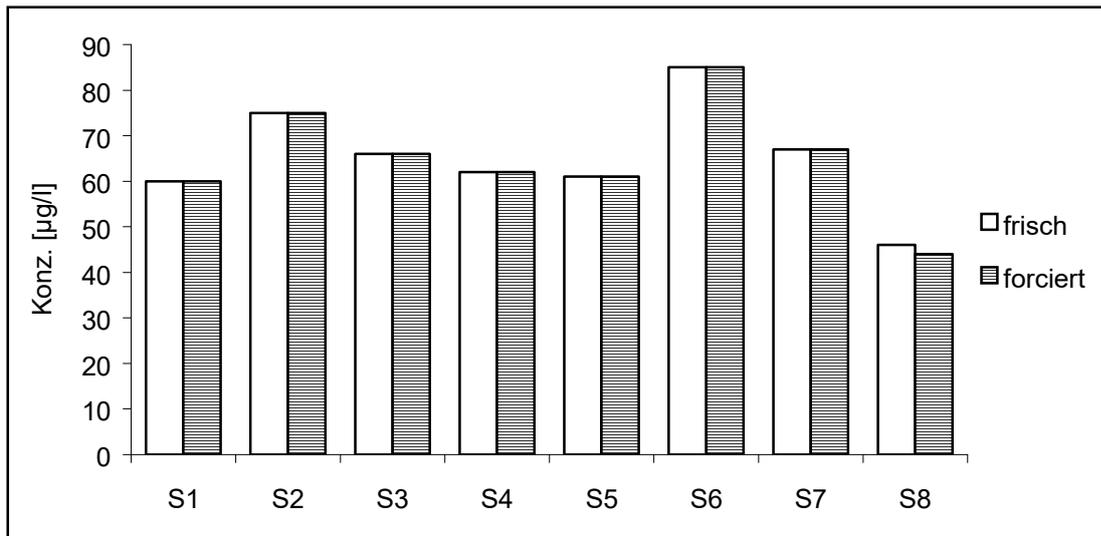


Abbildung 6.41: 2-Acetylpyrrol in den frischen und forciert gealterten Bieren

6.3.4.3 sensorische Analysen

Die Ergebnisse der sensorischen Analysen nach dem DLG-Schema und nach dem Alterungsschema nach Eichhorn sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die beste Bewertung im frischen Zustand erhielt das Bier aus dem Schwelkversuch S7 mit 4,1 DLG-Punkten, gefolgt von Bier S6 und S8 mit jeweils 4,0 Punkten. Genannte Biere waren in Geruch und Trunk rein und besaßen keinen Diacetylgeschmack. Bier S1 wies in Geruch und Trunk Diacetyl auf und ein Aroma nach Grünmalz. Bei Bier S2 war Diacetyl in Geruch und Trunk deutlich wahrnehmbar und außerdem eine unangenehm malzige Note. Die Biere S3, S4 und S5 besaßen ein leichtes Diacetylaroma und waren etwas malzig im Trunk.

Bei der Alterungsverkostung nach Eichhorn wurden alle 8 Biere im frischen Zustand als trinkbar in Bezug auf einen Alterungsgeschmack bewertet. Lediglich Bier S1, S2 und S5 wiesen im frischen Zustand bereits einen leichten Oxidationsgeschmack auf.

Tabelle 6.63: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
S1	3,8	3,0	4,0	4,0	3,7	3,6
S2	3,0	3,0	4,0	4,0	3,3	3,3
S3	3,7	3,7	4,0	4,0	3,7	3,8
S4	3,8	3,8	4,0	4,0	3,8	3,9
S5	3,5	3,3	4,0	4,0	3,7	3,6
S6	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
S7	4,0	4,5	4,0	4,0	4,0	4,1
S8	4,0	4,0	4,0	4,0	3,8	4,0

Nach der forcierten Alterung erhielt das Bier aus dem Schwelkversuch S7 sowohl nach der DLG-Bewertung als auch nach dem Alterungsschema die beste Bewertung und 100 % Akzeptanz. Bier S8, der Keimdarrkasten, erhielt die zweitbeste Wertung, gefolgt von S4, S1, S5, S2 und S3. Am schlechtesten wurde Bier S6 nach beiden Verkostungsschemen bewertet, das in Geruch und Trunk deutlich oxidiert war und zudem eine breite Bittere besaß.

Tabelle 6.64: Ergebnisse der DLG-Verkostung im forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
S1	3,0	3,0	4,0	4,0	3,0	3,3
S2	3,0	2,8	4,0	4,0	3,2	3,3
S3	3,0	3,0	4,0	4,0	3,0	3,3
S4	3,4	3,0	4,0	4,0	3,4	3,4
S5	3,0	3,0	4,0	4,0	3,0	3,3
S6	2,8	3,0	4,0	4,0	3,0	3,2
S7	3,8	3,4	4,0	4,0	3,8	3,8
S8	3,2	3,2	4,0	4,0	3,2	3,4

Tabelle 6.65: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
S1	1,1	100	2,3	60
S2	1,1	100	2,4	40
S3	1,0	100	2,4	20
S4	1,0	100	2,2	40
S5	1,2	100	2,6	20
S6	1,0	100	2,6	20
S7	1,0	100	1,8	100
S8	1,0	100	2,1	60

6.3.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung der Schwelkversuche

Um die Auswirkungen unterschiedlicher Schwelkverfahren auf die Malzbeschaffenheit allgemein und auf eine Reihe von Aromastoffen zu untersuchen, wurden 8 verschiedene Schwelkverfahren durchgeführt. Dabei interessierte die Veränderung der schon im Grünmalz vorhandenen während der Keimung gebildeten Aromastoffe, die Veränderung des Vorläufers für Dimethylsulfid und die Entstehung von thermisch gebildeten Aromastoffen im Zuge der Mailardreaktion. Begleitend zu den Aromastoffanalysen wurde die Thiobarbitursäurezahl (TBZ)

bestimmt, die als relativ einfach durchzuführende Analysenmethode ohne hohen instrumentellen Aufwand (Spektralphotometer genügt) dem Praktiker einen Anhaltspunkt über die Veränderungen der Aromastoffe beim Darren geben soll.

Um die Versuche Praxisbedingungen anzupassen, gelangte eine extra für diesen Zweck als Einhordenhochleistungsdarre konstruierte Pilotdarre im 20 kg Maßstab zum Einsatz, mit der die verschiedenen Darrparameter computergesteuert vorgegeben wurden und die Meßdaten erfaßt werden konnten. Während der Schwelkphase erfolgte eine Probenahme in zweistündigem Abstand, die in eine obere und untere Schicht unterteilt wurde.

Es kamen 7 Schwelkverfahren mit 12-stündiger Schwelkzeit zur Anwendung. Ein Versuch wurde in Anlehnung an die Arbeitsweise des Keimdarrkastens auf eine Schwelkzeit von 20 Stunden bei halber Ventilatorleistung ausgedehnt.

Die Versuchsanstellung war somit folgende:

Schwelkversuch 1 (S1):	jeweils 4 h bei 35, 50, 65 °C schwelken
Schwelkversuch 2 (S2):	jeweils 4 h bei 55, 60, 65 °C schwelken
Schwelkversuch 3 (S3):	12 h bei 50 °C schwelken
Schwelkversuch 4 (S4):	12 h bei 55 °C schwelken
Schwelkversuch 5 (S5):	12 h bei 60 °C schwelken
Schwelkversuch 6 (S6):	12 h bei 65 °C schwelken
Schwelkversuch 7 (S7):	10 h mit 2 °C/h von 50 auf 70 °C, 2 h bei 70 °C schwelken
Schwelkversuch 8 (S8):	20 h bei 50 °C mit halber Ventilatorleistung schwelken

Das Aufheizen zum Abdarren und das Abdarren mit 85 °C von 4 Stunden wurden bei allen Schwelkversuchen einheitlich durchgeführt.

Die Malze der 8 Schwelkversuche wurden anschließend in der Pilotsudanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I verbraut. Bei den verschiedenen Stadien des Bierherstellungsprozesses wurden Proben entnommen und die schon im Malz bestimmten chemisch-technischen Analysenparameter sowie die wasserdampfflüchtigen Aromastoffe bis ins forciert gälterte Bier verfolgt. Somit konnte auch eine Aussage über die Geschmacksstabilität der Biere getroffen werden.

Die Veränderungen während des Schwelkens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Der Wasserentzug in der oberen Schicht erfolgt zeitlich verzögert zur unteren Schicht. In der oberen Schicht bleibt der Wassergehalt in den ersten Stunden konstant oder steigt sogar noch leicht an. Der Wassergehalt in der oberen und unteren Schicht fällt umso schneller ab, je höher die anfängliche Schwelktemperatur ist. Ebenfalls tritt bei höheren Schwelktemperaturen ein schnellerer Angleich des Wassergehaltes der oberen und unteren Schicht ein.

Der DMS-Precursor liegt im Grünmalz in Konzentrationen von durchschnittlich 29 mg/kg MTS vor und erfährt während des Schwelkens eine Reduzierung um ca. 50 %, wobei die Abnahme in der unteren Schicht zeitlich früher erfolgt als in der oberen Schicht. Nach 12 Stunden Schwelkzeit haben sich die Gehalte des DMS-Precursors in der unteren und oberen Schicht weitgehend angeglichen. Die Abnahme des DMS-Precursors beim Schwelken geht mit der Abnahme des Wassergehaltes im Malz einher, was darauf hinweist, daß der DMS-Precursor mit dem Wasser aus dem Malzkorn in die vorbeiströmende Trocknungsluft diffundiert. Während der Abdarrphase nimmt der DMS-Precursor durch die thermische Spaltung in freies DMS und Homoserin noch einmal um ca. 30 % auf durchschnittlich 10 mg/kg MTS ab. Im Darmmalz besitzt der DMS-Precursor in der oberen Schicht einen um ca. 30 % signifikant höheren Wert als in der unteren Malzschicht.

Die Thiobarbitursäurezahl (TBZ) besitzt im Grünmalz einen durchschnittlichen Wert von 4,7 und nimmt zu Beginn des Schwelkens ab, um dann während des Abdarrens einen sprunghaften Anstieg zu erfahren. Die Abnahme beim Schwelken geht mit der Abnahme des Wassergehaltes im Malz einher. Das Ansteigen der Thiobarbitursäurezahl kann ab einer Temperatur von ca. 60 °C im Malz beobachtet werden. Die TBZ besitzt im Darmmalz in der unteren Schicht durchschnittlich einen um 3 Einheiten höheren Wert als in der oberen Schicht.

Bei der Verfolgung des Verlaufs der wasserdampfvlüchtigen Aromastoffe beim Schwelken spiegelt sich der Bildungsmechanismus der einzelnen Aromastoffe deutlich wider. Die Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste, wie Aldehyde, Ketone und Alkohole, liegen im Grünmalz in Konzentrationen von mehreren ppm vor und werden während des Schwelkens mit der Trocknungsluft aus dem Malz ausgetrieben. Die Reduzierung der Fettabbauprodukte geht wie beim DMS-Precursor mit der Abnahme des Wassergehaltes im Malz einher. Dadurch erfolgt die Abnahme in der unteren Schicht zeitlich früher als in der oberen Malzschicht, was bewirkt, daß bei Schwelkende mehr Fettabbauprodukte in der oberen Schicht vorliegen als in der unteren. Lediglich bei Schwelkversuch 8 nimmt die Konzentration der Fettabbauprodukte in der oberen Schicht aufgrund der 20 stündigen Schwelkzeit bei

50 °C zu. Im Darrmalz liegen die Fettabbauprodukte in der oberen Schicht durchschnittlich in einer um 50 % höheren Konzentration vor als in der unteren Schicht.

Die im Zuge der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffe wie Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen sind im Grünmalz zum Großteil nicht nachweisbar bzw. liegen in niedrigen Konzentrationen vor. Während des Schwelkens weisen diese Aromastoffe, verglichen mit der Konzentrationserhöhung beim Abdarren, nur einen geringen Anstieg auf, maximal eine Verdoppelung der Grünmalzkonzentration. Bei Schwelkverfahren mit höheren Anfangstemperaturen, wie bei S2, S5 und S6, vollzieht sich bereits beim Schwelken ein stärkerer Konzentrationsanstieg. Beim Abdarren erfolgt aufgrund der vorherrschenden hohen Temperaturen eine Konzentrationszunahme dieser Aromastoffe auf bis das 30-fache ihrer Ausgangskonzentration im Grünmalz. Die Konzentration in der unteren Schicht des Darrmalzes liegt signifikant über den Werten der oberen Malzschicht.

Die Darrmalze lassen folgende Unterschiede bei den unterschiedlichen Schwelkverfahren erkennen:

Schwelkverfahren mit höheren Anfangstemperaturen bzw. höheren Aufheizraten führen zu niedrigeren Wassergehalten im Malz.

Die Extraktwerte der Kongreßwürzen weisen bei den Schwelkverfahren S2, S6 und S7 die niedrigsten Werte auf. Die Arbeitsweise des Keimdarrkastens erbringt bedingt durch die längere Wachstumsphase die höchste Extraktausbeute und den niedrigsten Eiweißlösungsgrad und FAN-Gehalt.

Die cytolytische Lösung fällt bei den Schwelkverfahren mit niedrigen Temperaturen am besten aus.

Hohe Schwelktemperaturen wirken sich günstig auf die Entwicklung der VZ 45 °C aus.

Die Farbe und Kochfarbe sind bei den Schwelkverfahren mit hohen Schwelktemperaturen am höchsten, die pH-Werte in den Kongreßwürzen dagegen tendenziell am niedrigsten.

Die Schwelkverfahren mit hohen Temperaturen führen zu den höchsten TBZ-Werten im Malz. Die Arbeitsweise des Keimdarrkastens (S8) resultiert in der niedrigsten TBZ.

Die schonenden Schwelkverfahren mit niedrigen Schwelktemperaturen wie S1, S3 und S4 zeigen die niedrigsten Gehalte des DMS-Precursors im Malz. Der langsame Trocknungsprozess beim Keimdarrkasten wirkt sich negativ auf den Gehalt des DMS-Precursors im Darrmalz aus.

Die thermisch gebildeten Aromastoffe wie Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen nehmen entsprechend der thermischen Belastung beim Schwelken zu. Hohe Schwelktemperaturen wie bei Versuch 2, 6 und 7 resultieren in den höchsten Konzentrationen dieser Aromastoffe im Darmmalz. Die isothermen Schwelkverfahren mit niedrigen Schwelktemperaturen und der Keimdarrkasten zeigen die niedrigsten Konzentrationen der thermisch gebildeten Aromastoffe. Die N-Heterocyclen, die auf thermische Belastung stark ansprechen, liegen bei Versuch 6, dem Schwelkversuch mit der höchsten thermischen Belastung, in den höchsten Konzentrationen vor. Der Gehalt von 2-Acetylpyrrol im Darmmalz zeigt eine hohe Korrelation mit der über die Schwelkzeit gemittelten Temperatur und eignet sich somit sehr gut als Indikator für die thermische Belastung beim Schwelken.

Die Fettabbauprodukte unterscheiden sich bei den Schwelkverfahren 1 bis 7 in ihren Konzentrationen im Darmmalz nicht signifikant voneinander. Bei der Arbeitsweise des Keimdarrkastens, Schwelkverfahren 8, liegen diese Aromastoffe zum Teil bis zur doppelten Konzentration vor wie bei den anderen Schwelkverfahren, was auf eine weitere lipolytische Aktivität durch die 20 stündige Schwelkzeit zurückzuführen ist.

In den Pfannevollwürzen liegen die in den Malzen festgestellten Tendenzen vor. Die Farbe, die TBZ, sowie die im Zuge der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffe zeigen bei den Versuchen mit hohen Schwelktemperaturen die höchsten Gehalte in den Pfannevollwürzen. Der Keimdarrkasten besitzt wie im Malz die niedrigste Konzentration dieser Aromastoffe. Die Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste lassen keinen signifikanten Unterschied in ihrer Konzentration in den Pfannevollwürzen erkennen.

Die Höhe der Konzentration der Aromastoffe in der Ausschlagwürze ist die Folge ihrer Neubildung und Ausdampfung während des Würzekochens. 2-Furfural, 2-Acetylfuran und der Großteil der N-Heterocyclen erfahren eine Zunahme während der Kochung. Schwelkversuch 7 weist den höchsten Gehalt dieser Aromastoffe auf. Bei den anderen Aromastoffen wie auch beim DMS-Precursor sind die in den Malzen vorliegenden Konzentrationsverhältnisse in den Ausschlagwürzen nicht mehr eindeutig nachvollziehbar.

Die verschiedenen Schwelkverfahren wirken sich auf die Biere in folgender Weise aus:

Wie in den Malzen und Pfannevollwürzen bereits festgestellt, weisen die Biere aus den Schwelkversuchen 2 und 6 die höchsten Farben auf. Das Malz aus dem Keimdarrkasten ergibt die hellste Bierfarbe.

Die Biere aus den Schwelkversuchen mit hohen Schwelktemperaturen besitzen die niedrigsten pH-Werte.

Die TBZ-Werte in den Bieren spiegeln die Verhältnisse in den Malzen wider. Zwischen den frischen und forciert gealterten Bieren ist kein signifikanter Unterschied feststellbar.

Die in den Malzen dargestellte Tendenz beim DMS-Precursor läßt sich beim freien DMS im Bier nicht mehr feststellen.

Die alterungsrelevanten Aromastoffe unterscheiden sich in den Bieren der verschiedenen Schwelkversuche weder im frischen noch im forciert gealterten Zustand signifikant voneinander. Nach Durchführung der forcierten Alterung ist jedoch bei allen Schwelkverfahren ein deutlicher Anstieg der Alterungskomponenten feststellbar.

Die N-Heterocyclusen, insbesondere 2-Acetylpyrrol, zeigen in den frischen und forciert gealterten Bieren denselben Trend wie in den Malzen. Die Schwelkverfahren mit hohen Schwelktemperaturen, S2 und S6 haben die höchsten Gehalte an 2-Acetylpyrrol in den Bieren, der Keimdarrkasten dagegen die niedrigste Konzentration.

Bei der sensorischen Analyse der Biere erhält Schwelkversuch 7 mit einer Aufheizrate von 2 °C/h sowohl im frischen als auch forciert gealterten Zustand die beste Bewertung, gefolgt vom Bier aus Schwelkversuch 8, der Arbeitsweise des Keimdarrkastens. Diese beiden Biere können auch die beste Geschmacksstabilität aufweisen. Das Schwelkverfahren mit der höchsten thermischen Belastung beim Schwelken, Schwelkversuch 6 mit 12 Stunden Schwelkzeit bei 65 °C, resultiert in dem Bier mit der niedrigsten Geschmacksstabilität.

Schwelkverfahren mit hohen Temperaturen bzw. einer hohen thermischen Belastung beim Schwelken wirken sich negativ auf die Malz- und Bierqualität aus. Diesem Effekt kann durch ein stufenweise ansteigendes Schwelkverfahren von 50 auf 70 °C mit einer Aufheizrate von 2 °C/h entgegengewirkt werden, welches sich in Bieren mit einer hohen Geschmacksstabilität äußert. Die Arbeitsweise des Keimdarrkastens resultiert in einer guten Malzqualität, sehr hellen und geschmacklich guten Bieren.

6.4 Unterschiedliche Abdarrtemperaturen

Um die Auswirkung der maximalen Abdarrtemperatur auf die Bildung und Veränderung von Aromastoffen im Malz zu untersuchen, wurden 10 Darrversuche, wie unter 5.4 beschrieben durchgeführt. Die einzelnen Darrversuche werden mit der jeweils angewendeten maximalen Abdarrtemperatur abgekürzt:

- 70 = max. Abdarrtemperatur 70 °C
- 75 = max. Abdarrtemperatur 75 °C
- 80 = max. Abdarrtemperatur 80 °C
- 81,5 = max. Abdarrtemperatur 81,5 °C
- 83 = max. Abdarrtemperatur 83 °C
- 85 = max. Abdarrtemperatur 85 °C
- 86 = max. Abdarrtemperatur 86 °C
- 88 = max. Abdarrtemperatur 88 °C
- 90 = max. Abdarrtemperatur 90 °C
- 95 = max. Abdarrtemperatur 95 °C

6.4.1 Die Veränderungen während der Abdarrphase

Da bei den Abdarrversuchen das Schwelken jeweils nach demselben Schema durchgeführt wurde, erfolgte die Probenahme während des Darrens nur in der Aufheiz- und Abdarrphase, beginnend mit dem Durchbruch als ersten Probenahmezeitpunkt.

6.4.1.1 Wassergehalt

Im Darmmalz nimmt der Wassergehalt mit zunehmender maximaler Abdarrtemperatur ab. Je höher die maximale Abdarrtemperatur ist, desto weniger unterscheiden sich die Wassergehalte der unteren und oberen Schicht im Darmmalz voneinander.

Tabelle 6.66: Die Wassergehalte bei den Abdarrversuchen

Wassergehalt [%]	70	75	80	81,5	83	85	86	88	90	95
Grünmalz	45,3	45,1	44,8	45,1	45,3	45,3	44,9	45,0	45,2	45,3
Darr- S. unten	5,3	4,9	4,7	4,4	4,5	4,6	4,5	4,5	4,4	3,8
malz S. oben	6,0	5,5	5,3	5,0	5,0	4,9	4,9	4,8	4,6	3,9
Darrmalz	5,5	5,1	5,0	4,7	4,8	4,7	4,7	4,6	4,5	3,9
Darrmalz m. Keimen	5,7	5,4	5,0	5,0	5,0	4,9	5,2	5,2	4,9	4,5

6.4.1.2 Thiobarbitursäurezahl

Die Veränderung der Thiobarbitursäurezahl während der Abdarrphase wurde beim Abdarrversuch mit 85 °C maximaler Abdarrtemperatur verfolgt. Wie aus Abbildung 6.42 zu sehen ist, steigt mit zunehmender Abdarrzeit- und temperatur die TBZ an. Dies ist auf die im Laufe des Abdarrrens vermehrte Bildung von Carbonylverbindungen und anderen Substanzen zurückzuführen, welche mit der Thiobarbitursäure zu einem Methinfarbstoff reagieren. Die Werte in der unteren Malzschicht erfahren naturgemäß durch die höhere Temperatur in dieser Schicht eine verstärkte Zunahme, was dazu führt, daß die TBZ im Darrmalz in der unteren Schicht einen um 20 % höheren Wert aufweist als in der oberen Malzschicht.

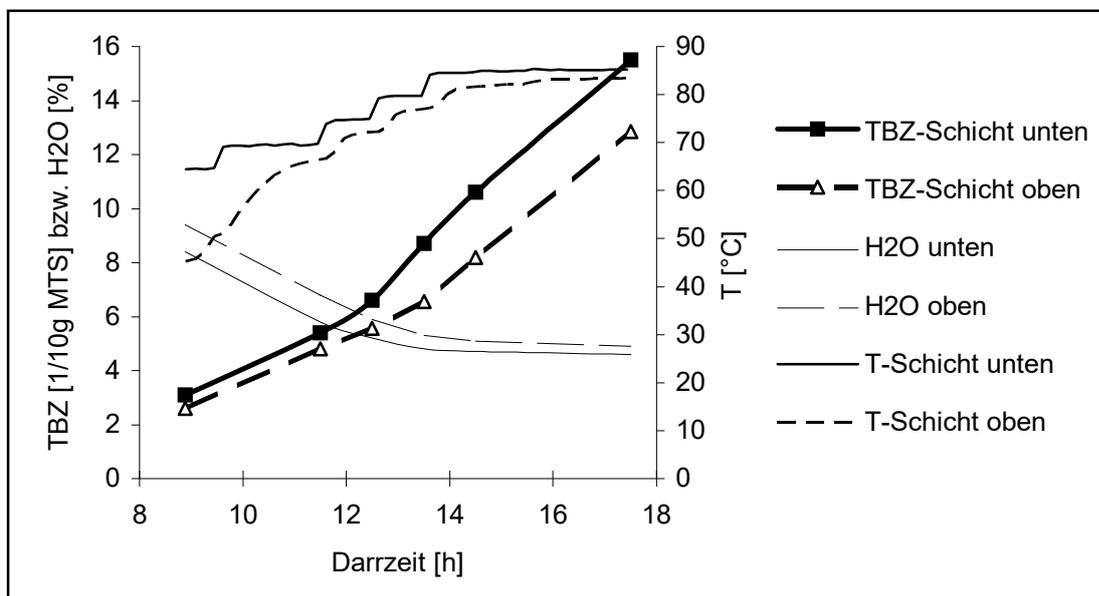


Abbildung 6.42: Veränderung der TBZ beim Abdarrversuch 85 °C

6.4.1.3 DMS-Precursor

Der DMS-Precursor erfährt in der Abdarrphase ab einer Temperatur im Malz von 75 °C eine starke Abnahme, wobei die thermische Spaltung aufgrund der niedrigeren Temperatur in der oberen Schicht der unteren Schicht zeitlich hinterherläuft. Daraus resultiert beim Abdarrversuch mit 90 °C Abdarrtemperatur eine Differenz des DMS-Precursors zwischen unterer und oberer Schicht im Darmmalz von 2,5 mg/kg. Dies bedeutet einen um 64 % höheren DMS-P-Gehalt in der oberen Malzschicht.

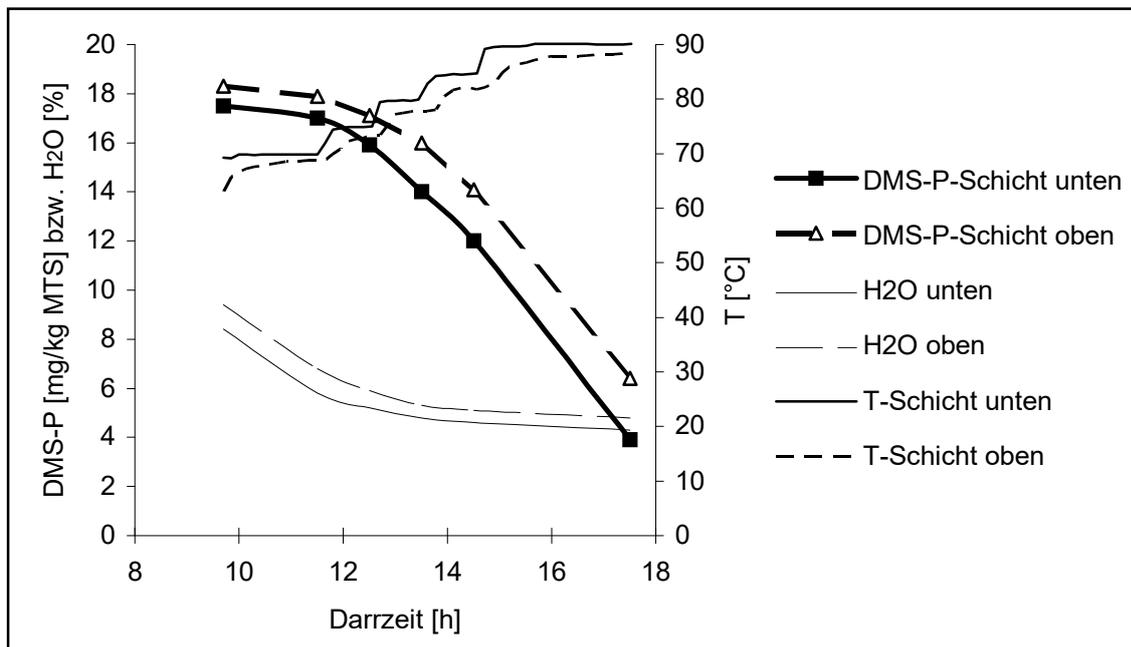


Abbildung 6.43: Veränderung des DMS-Precursors beim Abdarrversuch 90 °C

6.4.1.4 Aromastoffe

Die thermisch gebildeten Aromastoffe, wie Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen, zeigen in der Abdarrphase in Abhängigkeit von der Abdarrtemperatur eine vermehrte Bildung. In Abbildung 6.44 ist die Summe der Streckeraldehyde (Mittelwert aus oberer und unterer Schicht) bei den verschiedenen Abdarrversuchen dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß der Gehalt der Streckeraldehyde bei den niedrigen Abdarrtemperaturen von 70 und 75 °C nur eine geringfügige Bildung verzeichnet und mit zunehmender Abdarrtemperatur einen exponentiellen Anstieg erfährt.

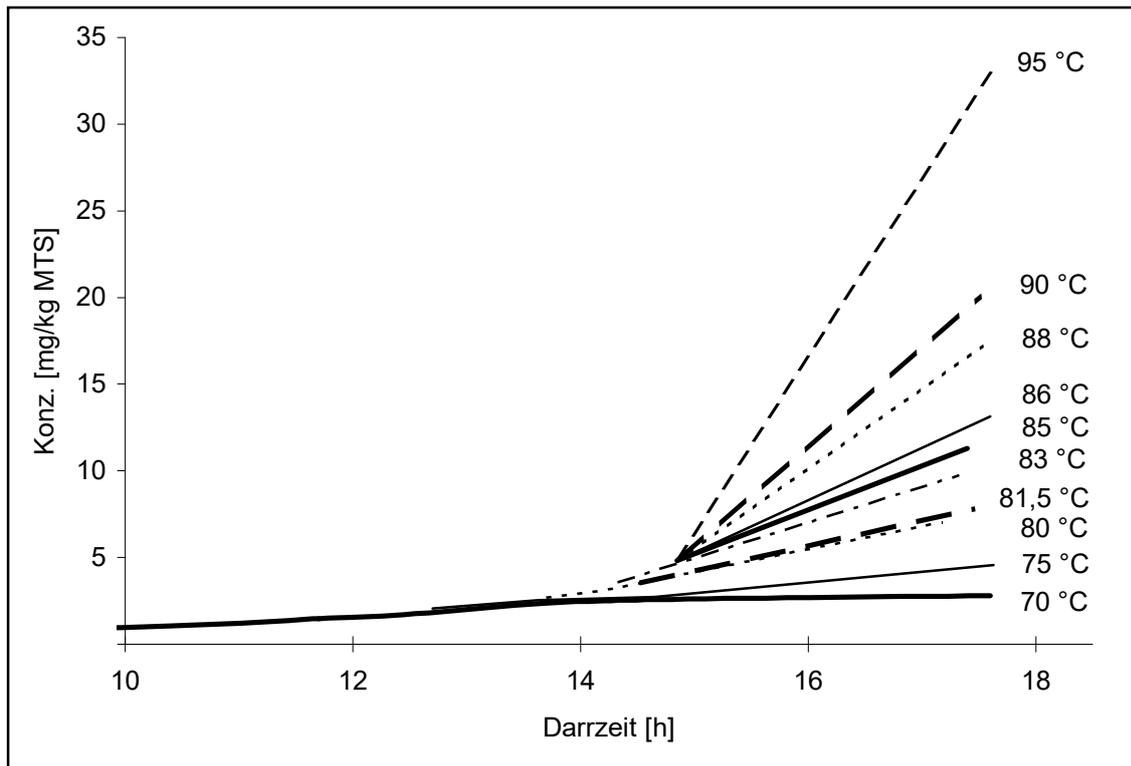


Abbildung 6.44: Bildung der Streckeraldehyde bei den Abdarrversuchen

Wie in Kapitel 6.2.2 bereits erwähnt, verändert sich der Gehalt der meisten Fettabbauprodukte während des Abdarrens nur in geringem Ausmaß. In Abbildung 6.45 ist die Veränderung von Hexanal beim Abdarrversuch mit der maximalen Abdarrtemperatur von 86 °C dargestellt. Es ist hierbei deutlich zu erkennen, daß in der unteren Malzschicht eine stärkere Abnahme erfolgt als in der oberen Schicht. Betrachtet man aber die Gehalte von Hexanal im Grünmalz, die ca. bei 10 mg/kg MTS liegen, so macht die Abnahme während der Abdarrphase nur einen geringfügigen Anteil im Vergleich zur Ausdampfung von Hexanal während des Schwelkprozesses aus.

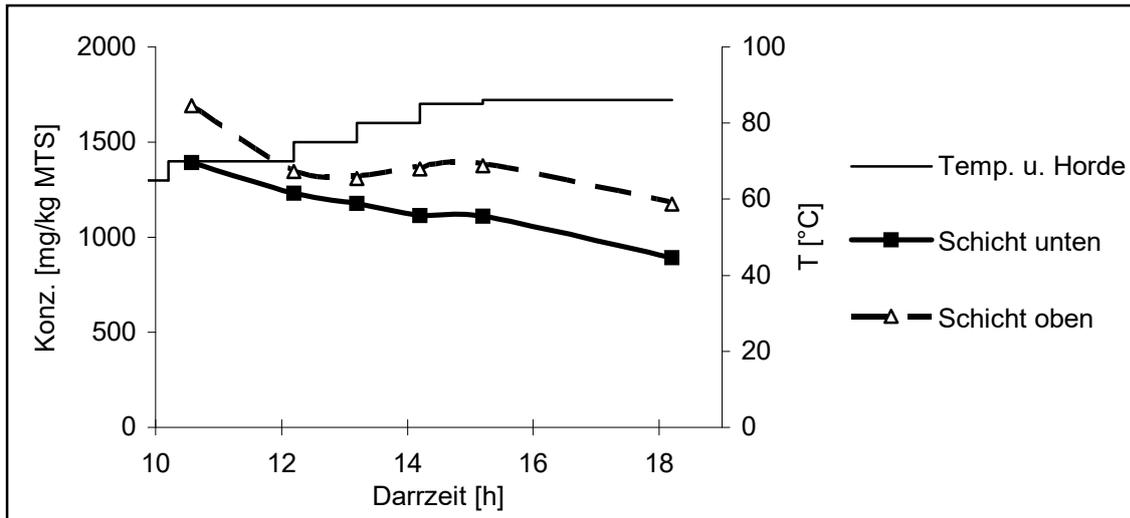


Abbildung 6.45: Veränderung von Hexanal beim Abdarrversuch 86 °C

6.4.2 Die Malze

Aus den Malzen der Abdarrversuche wurde eine Durchschnittsprobe gezogen und diese chemisch-technischen und gaschromatographischen Analysen unterzogen.

6.4.2.1 chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Durchschnittsprobe der Darrmalze sind in Tabelle 6.67 zusammengestellt.

Tabelle 6.67: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Darrmalz

	70	75	80	81,5	83	85	86	88	90	95
Wassergehalt [%]	5,5	5,1	5,0	4,7	4,8	4,7	4,7	4,6	4,5	3,9
Extrakt Feinschrot lfr. [%]	77,6	77,4	77,5	77,6	77,5	78,0	77,8	77,4	77,9	77,5
Extrakt Feinschrot wfr. [%]	82,1	81,6	81,6	81,4	81,4	81,8	81,6	81,1	81,6	80,6
MS-Differenz EBC [%]	1,5	1,7	1,7	1,9	1,8	2,1	2,1	1,9	1,9	2,3
Viskosität [mPa.s] (bez. auf 8,6 %)	1,549	1,549	1,556	1,564	1,571	1,561	1,558	1,580	1,578	1,587
Friabilimeter [%]	74,4	72,8	75,0	72,5	76,3	73,3	73,6	75,8	72,7	74,7
Friabilimeter teilglasig [%]	24,6	26,4	24,0	26,6	22,8	25,7	25,6	23,6	26,4	24,6
Friabilimeter ganzglasig [%]	1,0	0,8	1,0	0,9	0,9	1,0	0,8	0,6	0,9	0,9
Verzuckerungszeit [min]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15
Ablauf der Würze	norm.									
Farbe [EBC]	3,2	3,4	3,5	3,6	3,8	3,9	4,0	4,2	4,5	5,4
Kochfarbe [EBC]	4,2	4,6	4,8	4,8	5,1	5,2	5,4	5,5	6,1	7,3
Eiweiß wfr. [%]	11,0	10,9	11,1	11,3	11,3	11,2	10,8	11,1	11,4	11,3
löslicher Stickstoff [mg/100g MTS]	802	795	792	787	791	790	769	775	795	774
Eiweißlösungsgrad [%]	45,6	45,6	44,6	43,5	43,8	44,1	44,5	43,6	43,6	42,8
FAN [mg/100g MTS]	173	170	173	170	170	171	169	164	166	163
VZ 45 °C [%]	46,7	47,8	48,6	45,6	47,3	45,1	47,1	45,1	45,4	43,6
pH der Kongreßwürze	5,98	5,96	5,94	5,96	5,93	5,95	5,93	5,93	5,93	5,92
TBZ (Kaltauszug)	6,1	8,0	10,1	11,2	12,7	12,4	16,3	16,4	18,1	24,2
TBZ (Kongreßwürze)	11,2	12,4	14,4	14,6	17,9	18,6	19,4	20,2	21,9	29,8

Der Wassergehalt im Darrmalz erfährt mit zunehmender Abdarrtemperatur eine Erniedrigung, wobei die Erhöhung der Abdarrtemperatur von 70 auf 80 °C eine deutliche Senkung mit sich bringt. Im Bereich von 80 bis 90 °C bewirkt eine Erhöhung der Abdarrtemperatur nur eine geringfügig stärkere Trocknung. Erst bei einer Abdarrtemperatur über 90 °C vollzieht sich eine noch weitergehende Trocknung, die bei der maximalen Abdarrtemperatur von 95 °C noch eine Absenkung gegenüber 90 °C von 0,6 % mit sich hervorruft.

Beim Extraktgehalt der Kongreßwürzen, der insgesamt hohe Werte erbrachte, ist kein Einfluß der Abdarrtemperatur auszumachen.

Die cytolytische Lösung der Malze wird mit steigender maximaler Abdarrtemperatur beeinträchtigt, was der tendenzielle Anstieg der Mehlschrotdifferenz und der Viskosität belegen.

Die Friabilimeterwerte deuten auf eine mangelhafte Mürbigkeit der Malze hin, was auch auf die verwendete Gerstensorte Sissy des Jahrgangs 1993 zurückzuführen ist. Zwischen den unterschiedlichen Abdarrtemperaturen ist kein signifikanter Unterschied festzustellen.

Abdarrtemperaturen bis 90 °C haben auf die Verzuckerungszeit der Darmmalze keinen negativen Einfluß. Erst bei 95 °C Abdarrtemperatur macht sich eine Schädigung der Amylasenaktivität in Form einer längeren Veruckerungszeit bemerkbar.

Entsprechend der hinlänglich bekannten Auswirkungen einer Erhöhung der Abdarrtemperatur nehmen die Kongreßwürzelfarbe und die Kochfarbe aufgrund verstärkter Bildung von Maillardprodukten mit steigender Abdarrtemperatur zu. Aus Abbildung 6.46 geht hervor, daß sowohl die Farbe als auch die Kochfarbe einen exponentiellen Anstieg mit der Abdarrtemperatur erfahren. Die Farbwerte bei den Abdarrtemperaturen von 83 bis 86 °C stimmen mit den Normwerten für helles Malz sehr gut überein.

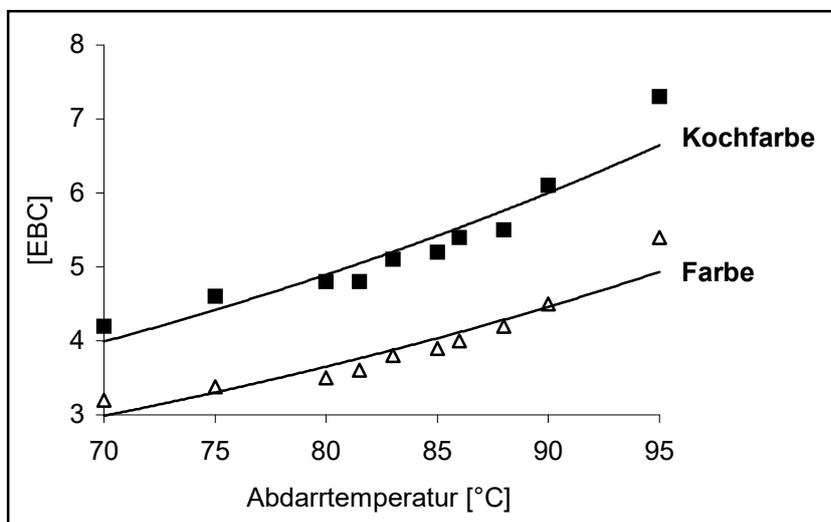


Abbildung 6.46: Farbe und Kochfarbe bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen

Beim wasserfreien Eiweiß kann zwischen den einzelnen Versuchen kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Werte liegen um den Normwert von 11 %. Der lösliche Stickstoff und damit der Eiweißlösungsgrad liegen bedingt durch die gute proteolytische Lösung wesentlich über den Normwerten für helles Malz. Der freie Aminostickstoff liegt ebenfalls auf relativ hohem Niveau, sinkt jedoch bei Abdarrtemperaturen über 88 °C ab, was auf eine Reaktion der Aminosäuren zu Maillardprodukten zurückzuführen ist.

Die VZ 45 °C-Werte sind alle deutlich über dem Normwert von 33-39 %, was auf eine hohe Enzymaktivität und eine gute Eiweißlösung schließen läßt. Wie bei Stippler (loc.cit.) bereits festgestellt, steigt die VZ 45 °C bis zu einer Abdarrtemperatur von 80 °C an und fällt darüber hinaus wieder ab. Bei einer Abdarrtemperatur von 95 °C erfolgt ein deutlicher Abfall der VZ 45 °C.

Wie zu erwarten, fällt der pH-Wert wegen der sauer reagierenden Melanoidine und der Wirkung der Phosphatasen mit steigender Abdarrtemperatur ab.

Die Thiobarbitursäurezahl wurde sowohl vom Kaltauszug als auch von der Kongreßwürze bestimmt. Ähnlich wie die Werte der Farben zeigen die TBZ des Kaltauszuges und der Kongreßwürze eine exponentielle Zunahme mit steigender Abdarrtemperatur. Die Werte der Kongreßwürzen liegen jedoch naturgemäß über denen der Kaltwasserauszüge, da hier noch die thermische Belastung der Maischarbeit hinzukommt.

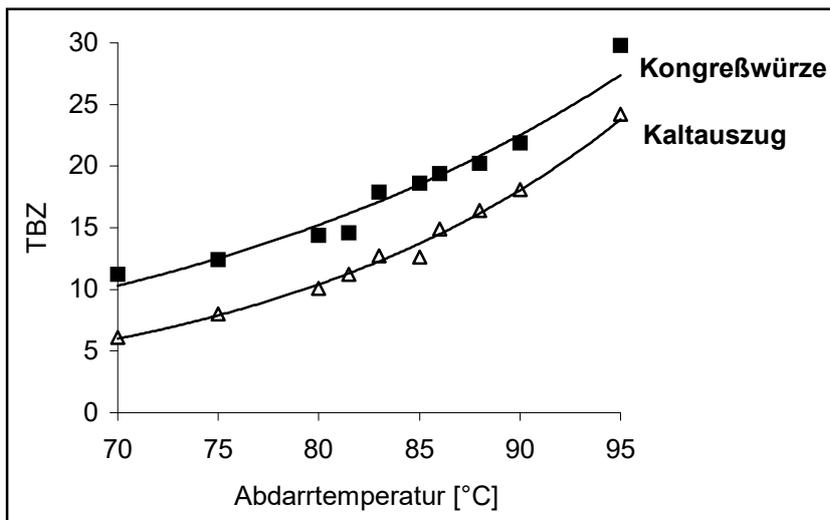


Abbildung 6.47: Thiobarbitursäurezahl bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen

6.4.2.2 gaschromatographische Analysen

6.4.2.2.1 DMS-Precursor

Die Veränderung des DMS-Precursors bei den unterschiedlichen Malzen ist in Abbildung 6.48 aufgezeigt. Mit steigender Abdarrtemperatur erfolgt eine vermehrte Spaltung des DMS-Precursors in freies DMS, wodurch eine annähernd lineare Abnahme des DMS-Precursors mit der Abdarrtemperatur resultiert.

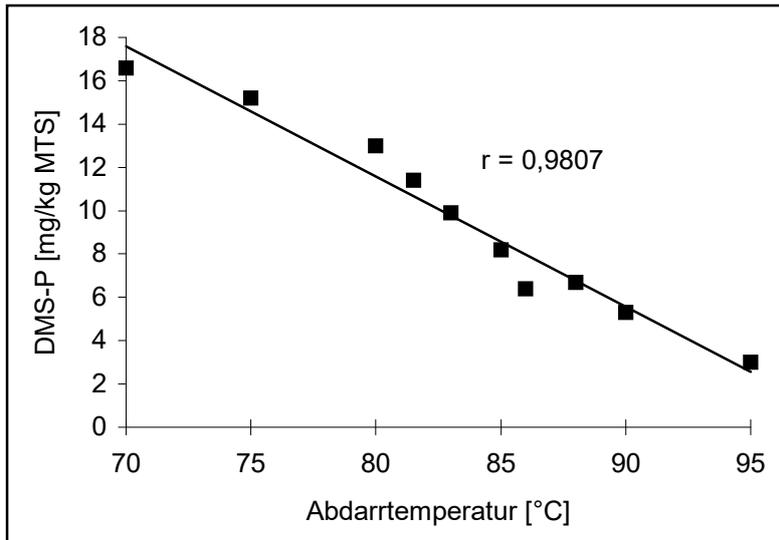


Abbildung 6.48: DMS-Precursor im Darrrmalz bei verschiedenen Abdarrrtemperaturen

6.4.2.2.2 Aromastoffe im Darrrmalz

Die vollständige Liste der Ergebnisse aller untersuchten Aromastoffe befindet sich im Anhang in Tabelle AH 15.

Bei der Betrachtung der Konzentrationen der Aromastoffe im Darrrmalz bei den verschiedenen Abdarrrtemperaturen spiegelt sich der Bildungsmechanismus der einzelnen Substanzen deutlich wider:

Die im Verlaufe der Maillardreaktion entstehenden Aromastoffe zeigen einen exponentiellen Anstieg mit der Abdarrrtemperatur im Darrrmalz und sind in Tabelle 6.68 aufgeführt. Die zu den Streckeraldehyden korrespondierenden Akohole zeigen einen ähnlichen Verlauf, da sie wahrscheinlich durch Reduktion aus den Aldehyden gebildet werden. In Abbildung 6.49 ist als Beispiel für die exponentielle Zunahme mit steigender Abdarrrtemperatur die Summe der Streckeraldehyde graphisch dargestellt. Dimethyldisulfid kann erst ab einer Abdarrrtemperatur von 83 °C im Darrrmalz nachgewiesen werden und entsteht durch eine verstärkte Umwandlung des DMS-Precursors in freies DMS und der Bildung von Disulfid-Brücken durch die Dimerisierung des DMS zu Dimethyldisulfid.

Tabelle 6.68: Aromastoffe im Darrmalz, die mit steigender Abdarrtemperatur exponentiell zunehmen

Aldehyde	Furane	Alkohole	sonstige
3-Methylbutanal	2-Furfural	3-Methylbutanol	Dimethyldisulfid
2-Methylbutanal	2-Acetylfuran	2-Methylbutanol	5,5-Dime-2(3H)-furanon
Benzaldehyd		Phenylethanol	
Phenylethanal			
Methional			

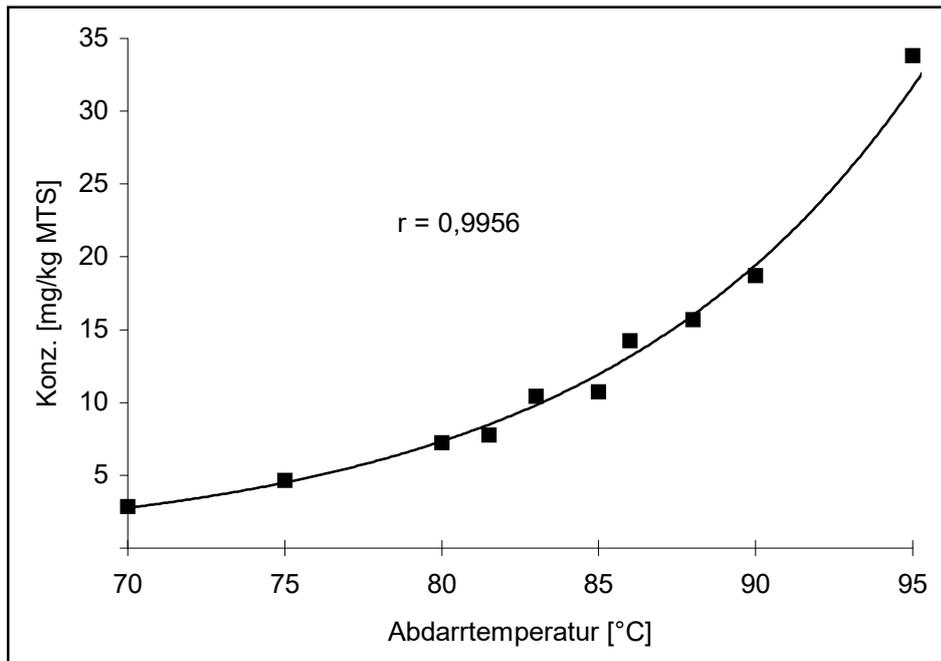


Abbildung 6.49: Summe der Streckeraldehyde im Darrmalz bei verschiedenen Abdarrtemperaturen

Die aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste stammenden Aromakomponenten zeigen kein einheitliches Verhalten mit zunehmender Abdarrtemperatur. Die in Tabelle 6.69 aufgeführten Aromastoffe nehmen ab einer Abdarrtemperatur von 85 °C im Darrmalz weiter zu. Als Beispiel dafür ist 2-Pentanon in Abbildung 6.50 graphisch dargestellt. Die verstärkte Bildung von diesen Aromastoffen bei höheren Abdarrtemperaturen ist auf eine thermisch-oxidative oder autoxidative Spaltung von Fettabbauprodukten zurückzuführen.

Tabelle 6.69: Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste, die mit steigender Abdarrtemperatur eine Zunahme erfahren

Aldehyde	Ketone	Ketone
Pentanal	2-Pentanon	2-Heptanon
Octanal	2-Hexanon	2-Decanon
tr, tr-2,4-Octadienal		

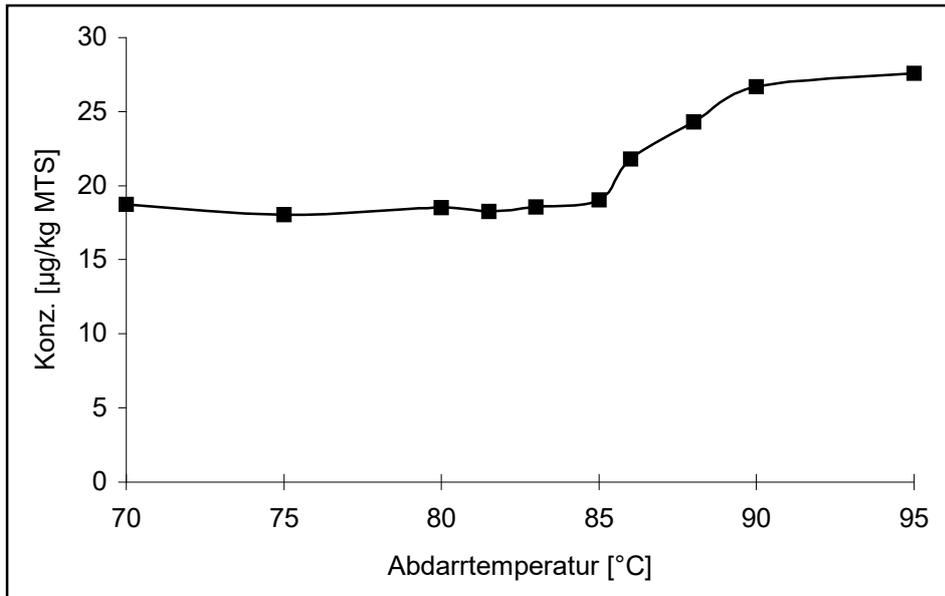


Abbildung 6.50: 2-Pentanone im Darrmalz bei den Abdarrversuchen

Die meisten anderen Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste werden bei höheren Abdarrtemperaturen verstärkt aus dem Malz ausgetrieben, wodurch sich der in Abbildung 6.51 dargestellte Verlauf ergibt.

Tabelle 6.70: Aromastoffe, die mit steigender Abdarrtemperatur im Darrmalz abnehmen

Aldehyde	ungesättigte Aldehyde	Alkohole	sonstige
Heptanal	tr-2-Hexenal	1-Hexanol	γ -Nonalacton
Nonanal	tr-2-Heptenal	tr-2-Hexen-1-ol	Pentylfuran
	tr-2-Octenal	Furfurylalkohol	
	tr, tr-2,4-Nonadienal	Phenylmethanol	
	tr,2-cis,4-Decadienal		
	tr, tr-2,4-Decadienal		

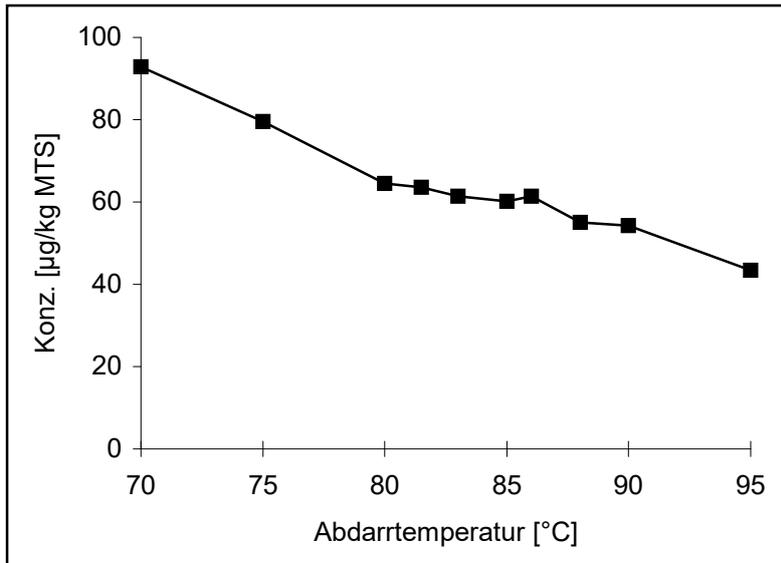


Abbildung 6.51: γ -Nonalacton im Darmmalz bei den Abdarrversuchen

6.4.2.2.3 N-Heterocyclen im Darmmalz

Bei den N-Heterocyclen läßt sich allgemein eine exponentielle Zunahme mit steigender Abdarrtemperatur feststellen. Als Beispiel ist der Verlauf von 2-Acetylpyrrol im Darmmalz in der nachfolgenden Abbildung dargestellt, das den stärksten Anstieg mit der Abdarrtemperatur verzeichnet, gefolgt von 5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrolizin, Trimethylpyrazin, und 2,5-dime-Pyrazin. Die Ergebnisse aller untersuchten N-Heterocyclen befinden sich im Anhang in Tabelle AH 16.

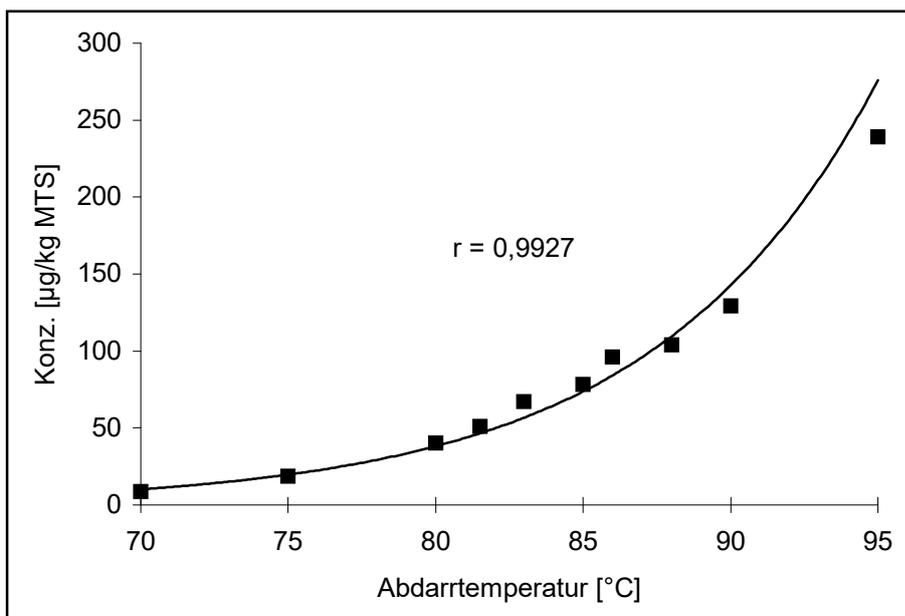


Abbildung 6.52: 2-Acetylpyrrol im Darmmalz bei den Abdarrversuchen

6.4.3 Die Würzen

Aus den bei verschiedenen maximalen Abdarrtemperaturen hergestellten Malzen wurden Würzen und Biere hergestellt. Beim Malz mit 81,5 °C und 86 °C maximaler Abdarrtemperatur wurde auf eine weitere Verarbeitung verzichtet, da hier kein statistisch abgesicherter Unterschied in den Aromastoffkonzentrationen zu den bei 80 und 83 °C bzw. 85 und 88 °C abgedarrten Malzen bestand.

6.4.3.1 chemisch-technische Analysen

In den Pfannevollwürzen als auch den Ausschlagwürzen zeigen die Werte der Farben die gleiche exponentiell ansteigende Tendenz wie die Kochfarben der Kongreßwürzen, liegen aber um etwa 30 % bzw. 100 % höher. Die pH-Werte liegen alle etwas über dem Normbereich, nehmen aber mit steigender Abdarrtemperatur durch die vermehrte Bildung von Melanoidinen ab. Bei der Thiobarbitursäurezahl findet sich ein exponentieller Anstieg mit zunehmender Abdarrtemperatur und damit ein ähnlicher Verlauf wie in den Malzen. Beim Kochen erfolgt eine Zunahme der TBZ von der Pfannevoll- zur Ausschlagwürze von durchschnittlich 60 %. Der Gesamtstickstoff liegt bei allen Versuchen über den Normwerten von 900-1100 mg/l, ebenso der freie Amino stickstoff.

Tabelle 6.71: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Pfannevollwürzen

	70	75	80	83	85	88	90	95
Extrakt [GG-%]	11,53	10,66	10,10	10,94	10,72	10,66	11,17	10,94
Extrakt [GV-%]	12,05	11,09	10,49	11,40	11,16	11,10	11,65	11,40
Farbe [EBC]*	5,8	6,1	6,1	6,8	7,1	7,2	7,7	9,5
pH	5,93	5,90	5,93	5,93	5,90	5,86	5,87	5,77
TBZ*	13,4	17,9	19,4	22,4	25,0	27,7	28,5	43,2

*Die Werte für Farbe und TBZ sind auf 11,5 GG-% berechnet

Tabelle 6.72: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Ausschlagwürzen

	70	75	80	83	85	88	90	95
Extrakt [GG-%]	11,98	12,29	11,77	12,44	12,62	12,48	12,27	12,98
Extrakt [GV-%]	12,53	12,88	12,30	13,04	13,24	13,09	12,85	13,64
Farbe [EBC]*	7,7	8,7	8,8	9,4	9,3	9,5	9,8	13,0
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1164	1177	1132	1134	1227	1114	1202	1250
FAN [mg/l]*	280	280	272	283	275	262	252	283
pH	5,89	5,83	5,84	5,75	5,72	5,70	5,66	5,56
TBZ*	24,0	26,8	30,4	35,7	39,1	41,1	47,0	60,5

*Die Werte für Farbe, Gesamt-Stickstoff, FAN und TBZ sind auf 11,5 GG-% berechnet

6.4.3.2 gaschromatographische Analysen

6.4.3.2.1 DMS-Bestimmung

Beim DMS-Precursor kann die in den Malzen festgestellte Tendenz wiedergefunden werden, wonach bei den höheren Abdarrtemperaturen niedrigere Gehalte des DMS-Precursors in den Ausschlagwürzen vorliegen.

Tabelle 6.73: DMS-Gehalte in den Ausschlagwürzen der Abdarrversuche (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

	70	75	80	83	85	88	90	95
freies DMS [$\mu\text{g/l}$]	28	31	32	28	31	24	26	20
DMS-P [$\mu\text{g/l}$]	165	156	144	132	119	94	75	69
Gesamt-DMS [$\mu\text{g/l}$]	194	187	176	160	150	118	101	89

6.4.3.2.2 Aromastoffe in den Würzen

Die Ergebnisse einer Auswahl der untersuchten Aromastoffe sind in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet, die vollständige Liste befindet sich im Anhang in den Tabellen AH 17 bis AH 20.

Bei den durch die Maillardreaktion gebildeten Aromastoffen, wie Streckeraldehyden und 2-Furfural, erfolgt parallel zu den Malzen mit zunehmender Abdarrtemperatur ein Anstieg in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen. Zu diesem Ergebnis tragen sowohl der Gehalt dieser Substanzen im Malz als auch die beim Maischen neu gebildeten Maillardprodukte bei.

Die aus dem Fettabbau gebildeten Aldehyde zeigen mit steigender Abdarrtemperatur nicht mehr die im Malz noch deutliche Abnahme, sondern sie steigen wie die Ketone an. Das bedeutet, daß beim Darren bei höheren Abdarrtemperaturen bereits Vorläufer gebildet werden, die

dann beim Maischen durch Autoxidation und thermisch-oxidative Reaktionen weiter zu Aromastoffen umgesetzt werden.

Tabelle 6.74: Aromastoffe in den Pfannevollwürzen bei den Abdarrdarrversuchen

Substanz [$\mu\text{g/l}$]	70	75	80	83	85	88	90	95
Σ Streckeraldehyde	156	255	358	730	924	1339	1661	2117
2-Furfural	7,7	18	21	44	64	87	103	134
2-Pentanon	1,3	1,5	1,6	1,7	2,2	1,8	2,0	2,1
Pentanal	5,5	6,4	7,3	8,9	11,0	13,9	11,2	11,5

Beim Würzekochen erfolgt eine weitgehende Ausdampfung der beim Fettabbau gebildeten Aromastoffe, sodaß die Konzentrationen dieser Aromastoffe bei den verschiedenen Abdarrtemperaturen in etwa auf gleichem Niveau zu liegen kommen. 2-Furfural erfährt als einziger Aromastoff eine deutliche Konzentrationszunahme beim Würzekochen, womit es als Indikator für die thermische Belastung beim Würzekochen geeignet ist. Interessanterweise erfolgt die Zunahme von 2-Furfural beim Würzekochen aber nur bei Abdarrtemperaturen bis 85 °C, darüber hinaus sinkt die Konzentration von der Pfannevoll- zur Ausschlagwürze wieder leicht ab. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, daß bei höheren Abdarrtemperaturen bereits mehr Vorläufer für die Aromastoffe aus der Maillardreaktion im Malz vorliegen, die bei den beim Würzekochen vorherrschenden Reaktionsbedingungen sofort zu den entsprechenden Aromastoffen umgewandelt und gleich wieder ausgedampft werden.

Tabelle 6.75: Aromastoffe in den Ausschlagwürzen bei den Abdarrversuchen

Substanz [$\mu\text{g/l}$]	70	75	80	83	85	88	90	95
Σ Streckeraldehyde	178	210	208	289	282	300	309	327
2-Furfural	47	61	52	71	83	81	93	111
2-Pentanon	0,9	0,7	0,8	1,4	1,0	1,1	0,8	0,8
Pentanal	1,2	1,0	1,2	1,2	0,9	1,1	0,8	0,9

6.4.3.2.3 N-Heterocyclen in den Würzen

Die N-Heterocyclen zeigen in der Pfannevollwürze gleichfalls den in den Malzen vorliegenden exponentiellen Anstieg mit der Abdarrtemperatur, wie anhand von 2-Acetylpyrrol und der Summe der Pyrazine in Tabelle 6.76 dargestellt ist.

Tabelle 6.76 N-Heterocyclen in den Pfannevollwürzen bei den Abdarrversuchen

Substanz [µg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
2-Acetylpyrrol	1,2	2,1	3,9	9,7	12	14	17	26
Σ Pyrazine	0,4	1,2	1,6	3,0	4,1	4,1	6,2	7,0

Beim Würzekochen überwiegt die Neubildung der N-Heterocyclen deren Ausdampfung, wodurch die N-Heterocyclen in den Ausschlagwürzen in höheren Konzentrationen vorliegen. Die in den Malzen und Pfannevollwürzen vorliegende exponentielle Zunahme mit steigender Abdarrtemperatur kann nur noch bei 2,5-dime-Pyrazin, 2-Acetylpyrrol, 5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrolizin und Maltoxazin festgestellt werden.

Tabelle 6.77: N-Heterocyclen in den Ausschlagwürzen bei den Abdarrversuchen

Substanz [µg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
2-Acetylpyrrol	13	12	14	20	22	26	35	56
Σ Pyrazine	8,4	5,9	6,4	4,7	6,0	5,2	5,0	6,0

6.4.4 Die Biere

6.4.4.1 chemisch-technische Analysen

Tabelle 6.78 gibt die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Biere aus den Abdarrversuchen wieder. Stammwürze, Alkoholgehalt und Extrakt liegen im normalen Bereich für ein Vollbier. Beim Ausstoßvergärungsgrad fällt auf, daß dieser mit steigender Abdarrtemperatur deutlich abfällt, was darauf schließen läßt, daß bei höheren Abdarrtemperaturen durch die Enzymschädigung weniger für die Hefe vergärbare Kohlenhydrate in den Würzen vorgelegen haben.

Die in den Malzen und Würzen vorliegende Tendenz ist bei der Bierfarbe ebenfalls wiederzufinden. Die Farben der Biere entsprechen fast exakt denjenigen der entsprechenden Pfannevollwürzen. Die Biere aus den Malzen mit Abdarrtemperaturen von 70 bis 83 °C ergeben hellere Biere als dem Normwert für helles Bier entspricht.

Die pH-Werte liegen etwas über den Normwerten von 4,3-4,6. Der bei den Malzen und Würzen feststellbare Abfall mit steigender Abdarrtemperatur kann in den Bieren - mit Ausnahme des 95 °C-Bieres - nicht mehr festgestellt werden.

Die Thiobarbitursäurezahl im Bier weist wie in den Malzen und Würzen eine exponentielle Zunahme mit der Abdarrtemperatur auf. In Abbildung 6.53 ist der Verlauf der TBZ in den Malzen, Würzen und Bieren der Abdarrversuche dargestellt. Der höchste relative Zuwachs der TBZ findet demnach während des Maischprozesses statt, wo die TBZ eine Zunahme gegenüber dem Kaltauszug des Malzes von durchschnittlich 83 % erfährt. Dagegen findet beim Würzekochen die größte absolute Zunahme von durchschnittlich 14 Einheiten statt, was einer relativen Erhöhung der TBZ während des Würzekochens von ca. 54 % entspricht. Die Abnahme der TBZ bei der Gärung aufgrund der Reduktion der Carbonyle durch die Hefe und der Farbaufhellung beläuft sich auf durchschnittlich 12 % bezogen auf die Ausschlagwürze, was einer Reduktion um 4,6 TBZ-Einheiten entspricht.

Tabelle 6.78: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der frischen Biere

	70	75	80	83	85	88	90	95
Stammwürze [GG-%]	11,17	11,58	10,99	11,22	11,37	11,37	11,38	11,52
Stammwürze [GV-%]	11,65	12,10	11,45	11,71	11,86	11,87	11,87	12,04
Alkohol [GG-%]	3,92	4,02	3,81	3,89	3,89	3,87	3,84	3,86
Alkohol [GV-%]	4,99	5,12	4,85	4,96	4,96	4,93	4,90	4,93
Extrakt scheinb. [GV-%]	1,74	1,93	1,80	1,85	2,01	2,06	2,13	2,24
Extrakt wirkl. [GG-%]	3,54	3,77	3,56	3,64	3,80	3,85	3,91	4,02
Vergärungsg. scheinb. [%]	85,0	84,6	84,2	84,1	83,0	82,5	81,9	81,3
Vergärungsg. wirkl. [%]	69,5	68,6	68,8	68,7	67,8	67,4	66,9	66,4
Farbe [EBC]*	5,8	6,1	6,3	6,7	7,2	7,3	7,8	10,0
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	894	959	879	983	920	935	948	1034
pH	4,74	4,75	4,75	4,74	4,75	4,75	4,73	4,69
TBZ*	22,6	27,1	28,3	31,9	33,5	34,6	38,7	51,1

*Die Werte für Farbe, Gesamt-Stickstoff und TBZ sind auf 11,5 GG-% berechnet.

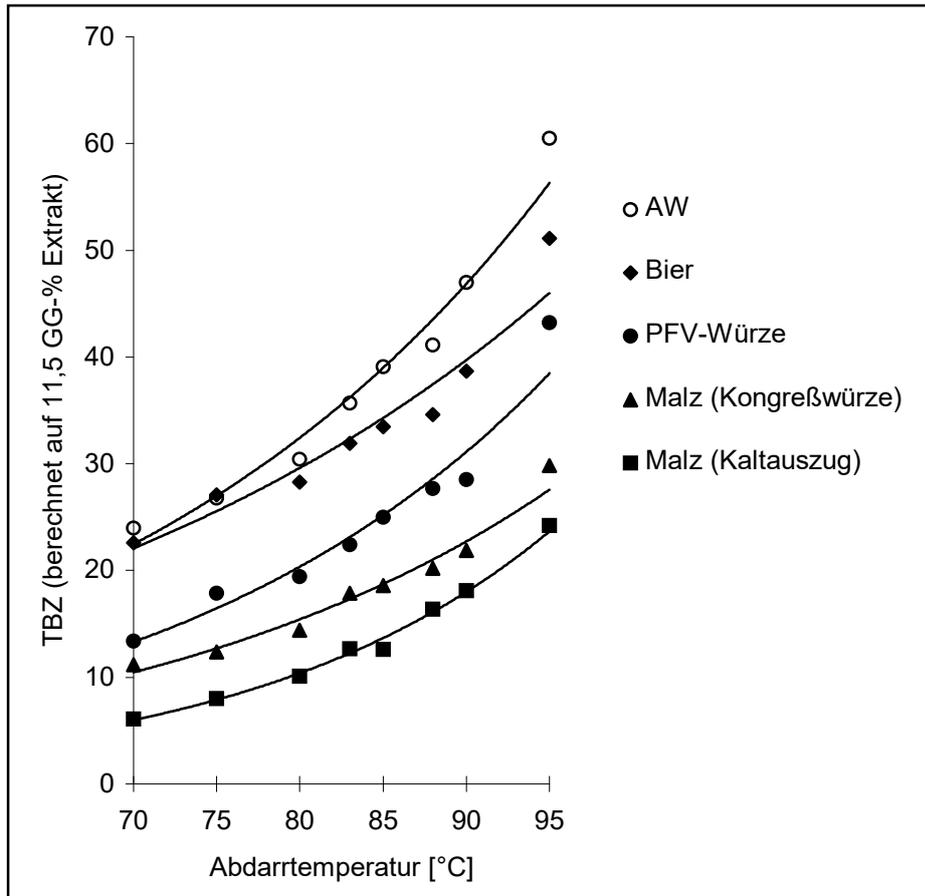


Abbildung 6.53: TBZ in den Malzen, Würzen und Bieren der Abdarrversuche

6.4.4.2 gaschromatographische Analysen

Die Gärungsnebenprodukte der frischen Biere der Abdarrversuche unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die Werte für Gesamtdiacetyl liegen bei allen Bieren unter dem Geschmacksschwellenwert von 0,1 mg/l. Bei höheren Abdarrtemperaturen ist tendenziell eine steigende Konzentration an höheren Alkoholen feststellbar. Dies kann auf die schlechtere Ausstattung mit Aminosäuren bei höheren Abdarrtemperaturen zurückzuführen sein, die sich in einem niedrigeren FAN-Wert im Malz ausdrückt. Die Essigsäure-Ester unterscheiden sich in ihren Konzentrationen nicht voneinander. Die Biere aus den Malzen mit 80 bis 85 °C Abdarrtemperatur weisen die höchsten Werte an Ethylestern auf.

Tabelle 6.79: Gesamtdiacetyl, höhere Alkohole und Ester im frischen Bier

Substanz [mg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
Gesamtdiacetyl	0,08	0,07	0,05	0,08	0,08	0,08	0,05	0,09
Σ höheren Alkohole	91	93	96	97	97	96	100	100
Σ Essigsäure-Ester	26	25	25	25	25	24	28	26
Σ Ethylester	0,7	1,0	1,4	1,4	1,4	1,1	1,0	1,0

Das freie DMS liegt bedingt durch den höheren Gehalt des DMS-Precursors im Malz bei niedrigeren Abdarrtemperaturen im frischen Bier ebenfalls in höheren Konzentrationen vor, wie Tabelle 6.80 wiedergibt. In Abbildung 6.54 ist die Veränderung von DMS und seines Vorläufers in den einzelnen Stadien der Bierbereitung dargestellt. So erfolgt im Verlauf der Würzebereitung vom Malz bis zur Ausschlagwürze eine Reduzierung des DMS-Precursors um ca. den Faktor 10, wohingegen die Veränderungen nach dem Kochen der Würze nur noch geringen Einfluß auf den späteren DMS-Gehalt des Bieres ausüben. Auffallend ist jedoch die geringe Schwankungsbreite des freien DMS im Bier von nur 52 ppb zwischen Minimal- und Maximalwert, wenn man berücksichtigt, daß die Schwankungsbreite im Malz 13,3 ppm beträgt.

Tabelle 6.80: freies DMS im frischen Bier bei den Abdarrversuchen

Substanz [µg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
freies DMS	131	123	114	108	105	98	93	79

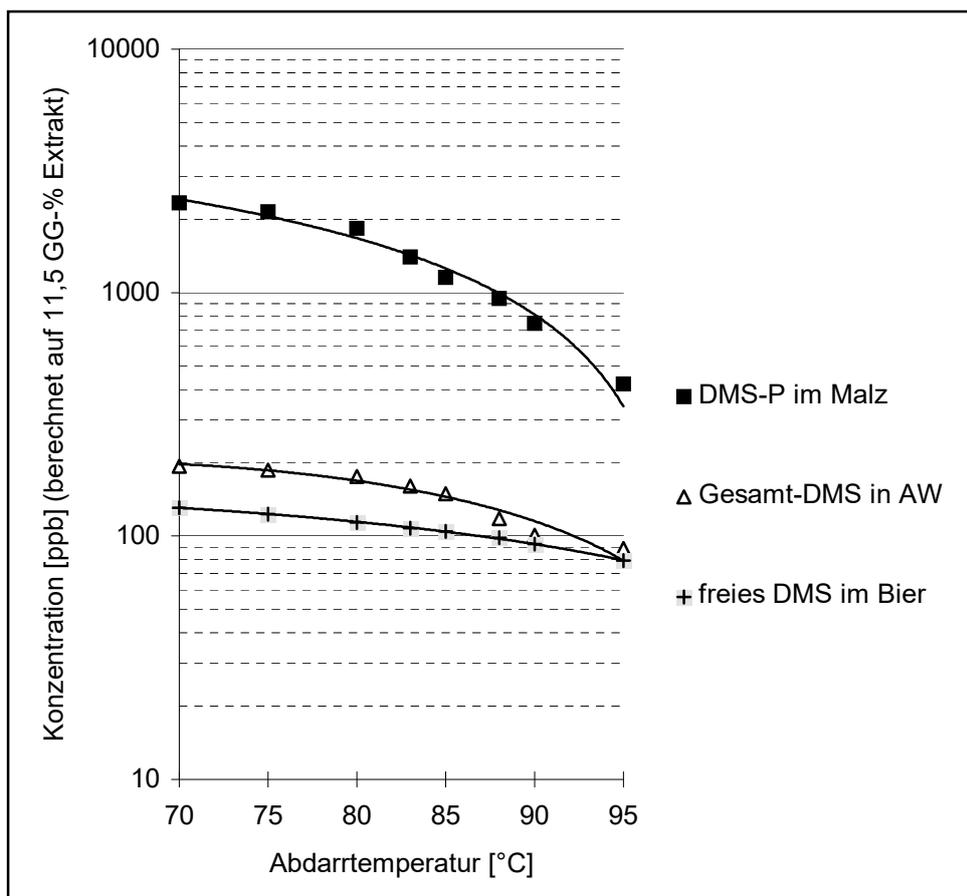


Abbildung 6.54: DMS in den Malzen, Würzen und Bieren der Abdarrversuche

In den nachfolgenden Tabelle 6.81 und Tabelle 6.82 sind einige alterungsrelevante Aromastoffe und Indikatoren für Wärme, Sauerstoff und Alterung im frischen und forciert gealterten Bier bei den Abdarrversuchen aufgeführt. Die vollständige Liste aller analysierten Aromastoffe im Bier befindet sich im Anhang in den Tabellen AH 21 bis AH 24.

Die Veränderung der Streckeraldehyde in den unterschiedlichen Stadien der Bierbereitung ist in Abbildung 6.55 aufgezeigt. Die höchste Konzentration an Streckeraldehyden liegt im Malz vor. Beim Maischprozeß erfahren sie eine durchschnittliche Ausdampfung um ungefähr die Hälfte. Während des Würzekochens überwiegt die Ausdampfung deutlich der Neubildung der Streckeraldehyde, wodurch die Konzentration der Streckeraldehyde in der Ausschlagwürze gegenüber der Pfannevollwürze um ca. 70 % abnimmt. Der sowohl im Malz als auch der Pfannevollwürze starke Anstieg der Streckeraldehyde mit steigender Abdarrtemperatur ist in der Ausschlagwürze deutlich abgeschwächt. Durch die reduzierende Wirkung der Hefe während der Gärung sinkt der Gehalt der Streckeraldehyde auf ca. ein fünftel des Gehaltes der Ausschlagwürze im frischen Bier. Die Auswirkung der unterschiedlichen Abdarrtemperaturen ist bei den Streckeraldehyden in den frischen Bieren nur gering. Erst durch die Bedingungen der forcierten

Alterung vollzieht sich eine Zunahme der Streckeraldehyde, und zwar umso stärker, je höher die Abdarrtemperatur des Malzes gewesen ist. Die Steigung der Trendkurve im forciert gealterten Bier beträgt ca. die Hälfte der Steigung der Trendkurve des Malzes, jedoch das doppelte der Trendkurve der Ausschlagwürze.

Anders verhält sich dagegen 2-Furfural, ein Indikator für die thermische Belastung beim Darren und Würzekochen, wie in Abbildung 6.56 dargestellt. Malz und Würze zeigen denselben steilen Anstieg mit zunehmender Abdarrtemperatur. Beim Würzekochen erfolgt eine Konzentrationszunahme bei Malzen mit niedrigen Abdarrtemperaturen, wohingegen bei hohen Abdarrtemperaturen die Konzentration der Pfannevollwürze höher liegt als die der Ausschlagwürze. Im frischen Bier liegen aufgrund der Reduktion durch die Hefe während der Gärung sehr niedrige Konzentrationen vor, die die Tendenz der Malze und Würzen nicht erkennen lassen. Die mit der Abdarrtemperatur stark zunehmende Konzentration im forciert gealterten Bier übersteigt sogar die in den Ausschlagwürzen vorgelegene Konzentration.

γ -Nonalacton, der ebenfalls zu den Wärmeindikatoren zählt, zeigt keine Zunahme bei der forcierten Alterung und keinen Anstieg mit zunehmender Abdarrtemperatur.

Tabelle 6.81: alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen Bieren bei den Abdarrversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
3-Methylbutanal	13	17	13	16	17	17	17	18
2-Methylbutanal	8,3	5,4	5,1	6,2	6,3	6,9	5,5	5,8
2-Furfural	4,6	5,1	3,6	5,3	4,8	5,5	6,0	5,2
Phenylethanal	17	18	17	21	21	21	24	26
γ -Nonalacton	14	12	13	11	12	11	10	10
Σ Wärmeindikatoren	18	17	16	16	17	17	16	15
Σ Sauerstoffindikatoren	41	45	38	46	47	49	50	53
Σ Alterungskomponenten	62	64	58	62	66	69	70	75

Tabelle 6.82: alterungsrelevante Aromastoffe in den forciert gealterten Bieren bei den Abdarrversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
3-Methylbutanal	22	21	19	21	34	24	40	29
2-Methylbutanal	7,8	6,3	6,3	7,4	12	8,2	14	8,8
2-Furfural	67	69	72	81	92	105	124	153
Phenylethanal	34	32	27	36	58	76	81	339
γ-Nonalacton	17	17	17	16	16	17	15	16
Σ Wärmeindikatoren	84	86	89	97	108	122	139	168
Σ Sauerstoffindikatoren	65	60	54	66	107	109	140	383
Σ Alterungskomponenten	155	152	150	169	223	240	289	566

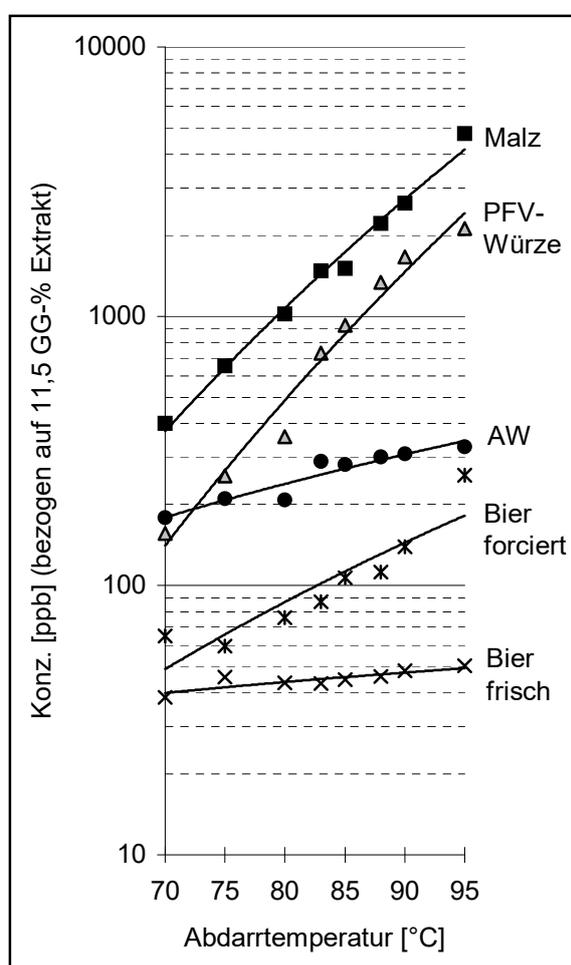


Abbildung 6.55: Σ Streckeraldehyde

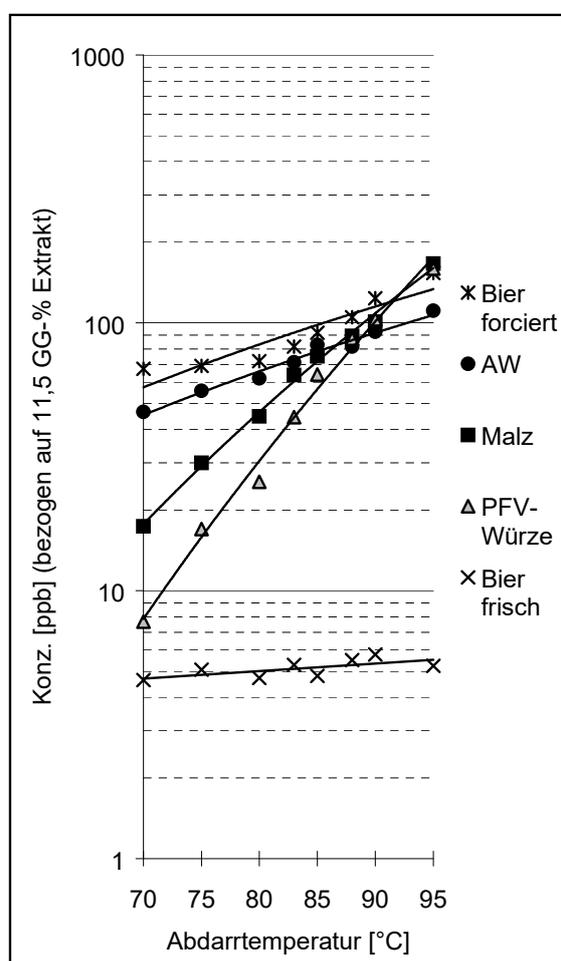


Abbildung 6.56: 2-Furfural

Die Konzentrationen einiger N-Heterocyclen sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt. Die meisten N-Heterocyclen erfahren während der forcierten Alterung keine Konzentrationszunahme, wie in Abbildung 6.57 anhand von 2-Acetylpyrrol dargestellt ist. Bei diesem Aro-

mastoff ist in allen Stadien des Brauprozesses ein starker exponentieller Anstieg mit zunehmender Abdarrtemperatur feststellbar. Darum eignet sich 2-Acetylpyrrol besonders gut als Indikator für die thermische Belastung beim Darrprozeß. Aufgrund welcher Reaktionsmechanismen 2-Acetylpyrrol die starke Zunahme von der Ausschlagwürze zum fertigen Bier erfährt, ist nicht bekannt. Dies könnte entweder auf die Nachbildung während der Heißhaltezeit im Whirlpool oder auf eine Bildung bei der Gärung zurückzuführen sein. Die Pyrazine zeigen in den Bieren nicht mehr den in den Malzen vorliegenden Anstieg mit der Abdarrtemperatur. Einige N-Heterocyclen, wie Pyrrol, Dime-6,7-dihy-cyclopentapyrazin, Nicotinsäure-ethylester und Indol erfahren im Verlauf der forcierten Alterung der Biere einen Konzentrationsanstieg um das zwei- bis dreifache der Ausgangskonzentration der frischen Biere. Die Aromastoffe 2-Methylbenzoxazol und Maltoxazin zeigen eine Reduktion ihres Gehaltes während der Alterung um ca. 30 %.

Tabelle 6.83: N-Heterocyclen im frischen Bier bei den Abdarrversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
2-Acetylpyrrol	25	37	49	74	80	86	105	168
Σ Pyrazine	8,7	5,8	8,0	7,4	7,9	7,9	7,0	8,3
Pyrrol	0,6	0,4	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	1,0
Maltoxazin	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0	1,8

Tabelle 6.84: N-Heterocyclen im forciert gealterten Bier bei den Abdarrversuchen (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	70	75	80	83	85	88	90	95
2-Acetylpyrrol	24	38	48	73	78	84	103	165
Σ Pyrazine	11,1	9,6	9,2	9,4	9,7	9,0	9,1	9,6
Pyrrol	1,1	1,1	1,2	1,5	1,6	1,7	1,3	2,3
Maltoxazin	0,1	0,2	0,3	0,5	0,5	0,6	0,9	1,1

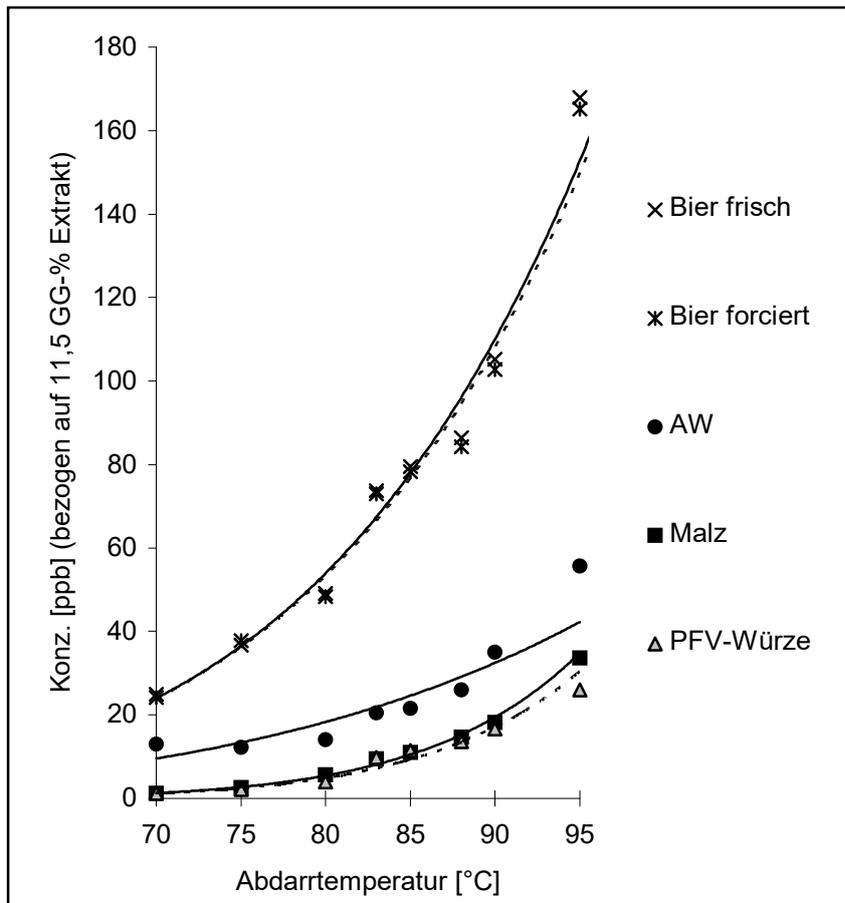


Abbildung 6.57: 2-Actylpyrrol in den Malzen, Würzen und Bieren der Abdarrversuche

6.4.4.3 sensorische Analysen

Die verschiedenen Biere der Abdarrversuche wurden sowohl im frischen als auch im forciert gealterten Zustand einer sensorischen Prüfung unterzogen, an der 5 Prüfer teilnahmen. Die Ergebnisse der Verkostung sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Die DLG-Verkostung ergab, daß die Biere aus den Versuchen mit Abdarrtemperaturen von 80 bis 88 °C die besten Bewertungen erhielten, wobei das Bier aus dem bei 85 °C abgedarrten Malz an der Spitze stand. Diese Biere waren im Geruch und Trunk rein, angenehm voll und rezent und hatten mit Ausnahme von dem Bier mit 83 °C Abdarrtemperatur eine gute Bittere. Das Bier aus dem 70 °C Abdarrversuch und in abgeschwächter Form auch das aus dem 75 °C Abdarrversuch fielen in der Bewertung deutlich gegenüber vorhingenannten ab, da sie sowohl im Geruch als auch im Trunk ein unangenehmes "schwelkmalzartiges" Aroma aufwiesen. Dieses Aroma kann auf die bei Abdarrtemperaturen von 70 bis 75 °C ungenügend starke Ausdampfung von Aromastoffen aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste (Fettabbauprodukte) zurückgeführt werden bzw. auch auf die weniger starke Inaktivierung der am Bildungsmechanismus

dieser Aromastoffe beteiligten Enzyme, wodurch ein vermehrter Fettabbau beim Maischen gegeben sein kann. Eine andere Erklärung kann darin liegen, daß durch die bei niedrigeren Abdarrtemperaturen in vermindertem Maße gebildeten Aromastoffe aus der Maillardreaktion, wie Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen, bei den Bieren mit 70 und 75 °C Abdarrtemperatur die schwelk- bzw. grünmalzarige Note stärker hervortritt. Das Bier aus dem Abdarrversuch mit 95 °C wies im Geruch und Trunk eine stark malzige Note auf, die dem Charakter eines hellen untergärigen Bieres nicht entspricht. Dasselbe galt für das Bier aus dem Abdarrversuch mit 90 °C, jedoch in abgeschwächter Form. Diese beiden Biere besaßen zudem eine breite, etwas nachhängende Bittere.

Bei der Alterungsverkostung (siehe Tabelle 6.87) wurde bei keinem dieser Biere ein Alterungsgeschmack festgestellt und die Akzeptanz bei den Verkostern betrug 100 %.

Tabelle 6.85: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
70	3,4	3,3	4,0	4,0	4,0	3,7
75	3,9	3,7	4,0	4,0	3,6	3,8
80	4,0	4,0	4,0	4,1	4,1	4,0
83	4,0	4,0	4,0	4,0	3,6	3,9
85	4,0	4,3	4,1	4,0	4,0	4,1
88	4,0	4,0	4,0	4,0	3,9	4,0
90	4,0	3,9	4,0	4,0	3,4	3,8
95	3,4	3,0	4,0	4,0	3,7	3,5

Nach Durchführung der forcierten Alterung, mit einem Tag Schütteln und vier Tagen Lagerung bei 40 °C, war bei allen Bieren eine Veränderung im Aroma festzustellen. Die Biere mit 90 und 95 °C Abdarrtemperatur erhielten die schlechteste Bewertung nach dem DLG-Schema als auch nach dem Alterungsschema nach Eichhorn. Beide Biere waren in Geruch und Trunk deutlich oxidiert und wiesen eine breite Bittere auf. Dieses Ergebnis wird noch durch die Akzeptanz der Biere unterstrichen, die beim 90 °C-Bier bei 0 % und beim 95 °C-Bier bei 20 % lag, was bedeutet, daß kein Verkoster bzw. beim Bier mit 95 °C Abdarrtemperatur nur ein Verkoster das Bier in diesem Alterungszustand für trinkbar hielt. Die beste Alterungsstabilität konnte das Bier aus dem Abdarrversuch mit 80 °C aufweisen, bei dem im Geruch fast kein Alterungsaroma und im Trunk nur ein leichter Oxidationsgeschmack feststellbar war. Bei den Bieren mit 70 und 75 °C war zwar nur ein leichtes Alterungsaroma feststellbar, doch brachte die schon im frischen Zustand vorhandene Schwelkmalznote auch im forciert gealterten Zustand eine schlechtere Beurteilung mit sich. Insgesamt führten die Malze bis 88 °C Abdarrtemperatur in Bezug auf die Geschmacksstabilität zu durchwegs akzeptablen Bieren.

Tabelle 6.86: Ergebnisse der DLG-Verkostung im forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
70	3,2	3,6	4,0	4,0	3,6	3,6
75	3,2	3,0	4,0	4,0	3,6	3,5
80	4,0	3,4	4,0	4,0	3,8	3,8
83	3,2	2,8	4,0	4,0	3,6	3,4
85	3,6	3,0	4,0	4,0	3,0	3,4
88	3,4	3,2	4,0	4,0	3,6	3,6
90	2,4	2,8	4,0	4,0	3,2	3,1
95	2,4	2,8	4,0	4,0	3,2	3,1

Tabelle 6.87: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
70	1,0	100	1,7	100
75	1,0	100	2,0	100
80	1,0	100	1,5	100
83	1,0	100	2,1	80
85	1,0	100	2,1	100
88	1,0	100	1,8	100
90	1,0	100	2,8	0
95	1,0	100	2,8	20

6.4.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung der Abdarrversuche

Bei den Abdarrversuchen wurde ein einheitliches Schwelkverfahren angewendet und nur die maximale Abdarrtemperatur wurde bei den Versuchen variiert. Um die Enzymaktivitäten der Malze zu schonen und in Anbetracht der Tatsache, daß möglichst helle Malze hergestellt werden sollten, wurde auf lange Abdarrzeiten bei hohen Temperaturen verzichtet. Die maximale Abdarrtemperatur wurde im Bereich von 70 bis 95 °C variiert, in dem für die Praxis relevanten Bereich zwischen 80 und 90 °C wurden kleinere Temperaturabstufungen gewählt.

Folgende Abdarrversuche wurden durchgeführt.

- Abdarrversuch 1: 8 h 70 °C
- Abdarrversuch 2: 2 h 70 °C, 6 h 75 °C
- Abdarrversuch 3: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 5 h 80 °C
- Abdarrversuch 4: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 1 h 80 °C, 4 h 81,5 °C
- Abdarrversuch 5: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 1 h 80 °C, 4 h 83 °C

Abdarrversuch 6: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 1 h 80 °C, 4 h 85 °C

Abdarrversuch 7: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 1 h 80 °C, 1 h 85 °C, 3 h 86 °C

Abdarrversuch 8: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 1 h 80 °C, 1 h 85 °C, 3 h 88 °C

Abdarrversuch 9: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 1 h 80 °C, 1 h 85 °C, 3 h 90 °C

Abdarrversuch 10: 2 h 70 °C, 1 h 75 °C, 1 h 80 °C, 1 h 85 °C, 1 h 90 °C, 2 h 95 °C

8 Malze, bei denen sich im Aromastoffgehalt signifikante Unterschiede zeigten, wurden in der Pilotsudanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I verbraucht. Die Aromastoffe im Malz wurden über die Würze bis ins forciert gealterte Bier verfolgt.

Während des Abdarrrens konnten folgende Veränderungen festgestellt werden:

Mit steigender Abdarrtemperatur nimmt der Wassergehalt im Darmmalz ab. Bei höheren Abdarrtemperaturen gleichen sich die Wassergehalte der oberen und unteren Malzschicht stärker an.

Die Thiobarbitursäurezahl steigt mit zunehmender Abdarrzeit- und temperatur an. Im Darmmalz besitzt sie in der unteren Schicht durchschnittlich einen um 20 % höheren Wert als in der oberen Malzschicht.

Der DMS-Precursor erfährt beim Abdarren ab einer Temperatur von 75 °C eine starke Abnahme, welche in der unteren Schicht früher eintritt und in dieser zu niedrigeren Werten führt.

Die im Zuge der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffe, wie Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen, zeigen mit zunehmender Abdarrtemperatur einen exponentiellen Anstieg. Die Konzentration der unteren Malzschicht liegt deutlich über der der oberen.

Der Gehalt der Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste verändert sich in der Abdarrphase nur geringfügig. In der unteren Schicht ist eine etwas stärkere Abnahme als in der oberen Schicht festzustellen.

Die fertigen Malze zeigten folgende Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Abdarrtemperaturen:

Im Bereich von 80 bis 90 °C bewirkte eine Temperaturerhöhung nur eine geringfügig stärkere Trocknung. Erst bei 95 °C war eine weitergehende Trocknung zu beobachten.

Die cytolytische Lösung der Malze wird bei höheren Abdarrtemperaturen beeinträchtigt.

Die maximale Abdarrtemperatur von 95 °C wirkte sich negativ auf die Verzuckerungszeit aus.

Die Farbe der Kongreßwürze und die Kochfarbe zeigen einen exponentiellen Anstieg mit der Abdarrtemperatur.

Bei Abdarrtemperaturen über 88 °C ist ein niedrigerer FAN-Gehalt in den Malzen festzustellen, was auf die verstärkte Bildung von Maillardprodukten zurückzuführen ist.

Die VZ 45 °C steigt bis zu einer Abdarrtemperatur von 80 °C an und fällt bei höheren Temperaturen wieder ab.

Aufgrund der sauer reagierenden Melanoidine und der Wirkung der Phosphatasen fällt der pH-Wert mit steigenden Abdarrtemperaturen ab.

Die TBZ im Kaltauszug als auch in der Kongreßwürze erfährt eine exponentielle Zunahme mit der Abdarrtemperatur.

Durch die thermische Spaltung des DMS-Precursors beim Abdarren ergibt sich eine lineare Abnahme desselben mit zunehmenden Abdarrtemperaturen.

Mit ansteigender maximaler Abdarrtemperatur erfahren die thermisch gebildeten Aromastoffe, wie Strecker-aldehyde, die zu den Strecker-aldehyden korrespondierenden Alkohole, Furane und N-Heterocyclen, einen exponentiellen Konzentrationsanstieg im Darrmalz. Die Fettabbauprodukte zeigen kein einheitliches Verhalten bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen. Heptanal, Nonanal, die meisten Alkohole und ungesättigten Aldehyde, sowie γ -Nonalacton und Pentylfuran werden bei höheren Abdarrtemperaturen stärker aus dem Malz ausgetrieben. Einige Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste, wie Pentanal, Octanal, tr, tr-2,4 Octadienal und die meisten Ketone nehmen ab einer Abdarrtemperatur von 85 °C aufgrund thermisch-oxidativer Reaktionen beim Abdarren weiter zu, und zwar in stärkerem Ausmaß in der unteren Malzschicht.

Die in Malzen vorliegenden Tendenzen bei Farbe, pH-Wert, Thiobarbitursäurezahl, DMS-Precursor und den durch die Maillardreaktion gebildete Aromastoffen sind auch bei den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen der Abdarrversuche gegeben. Die im Zuge des Fettabbaus gebildeten Aldehyde zeigen in den Pfannevollwürzen wie die Ketone im Malz einen Anstieg mit höheren Abdarrtemperaturen, was auf die Bildung von Zwischenprodukten durch Autoxidation beim Abdarren schließen läßt, die beim Maischen in die entsprechenden Aromastoffe umgewandelt werden.

In den Bieren sind nachfolgend aufgeführte Unterschiede aufgrund unterschiedlicher Abdarrtemperaturen festzustellen:

Bei höheren Abdarrtemperaturen liegt der stärkeren Enzymschädigung zufolge in den Bieren ein niedriger Vergärungsgrad vor.

Abdarrtemperaturen bis 83 °C ergeben sehr helle Bierfarben, die unter 7 EBC liegen. Die Bierfarben entsprechen den in den Pfannvollwürzen vorliegenden. Bei Abdarrtemperaturen über 90 °C steigt die Bierfarbe überproportional stark an.

Der in den Malzen und Würzen feststellbare pH-Abfall mit steigender Abdarrtemperatur erfolgt lediglich im Bier mit 95 °C Abdarrtemperatur.

Die Thiobarbitursäurezahl nimmt wie in den Malzen und Würzen auch im Bier mit steigender Abdarrtemperatur exponentiell zu. Vom Malz über die Pfannevollwürze bis zur Ausschlagwürze zeigt die Thiobarbitursäurezahl bei allen Abdarrversuchen eine stetige Zunahme. Während der Gärung und Lagerung sinkt die TBZ umso stärker ab, je höher die Abdarrtemperatur war. Bei der forcierten Alterung der Biere ist keine signifikante Veränderung der TBZ feststellbar.

Mit steigender Abdarrtemperatur resultieren niedrigere Gehalte an freiem DMS im Bier. Die Schwankungsbreite zwischen niedrigster und höchster Abdarrtemperatur liegt im Bier beträchtlich niedriger als in den Malzen.

Bei den Abdarrversuchen mit höheren Temperaturen läßt sich ein leichte Zunahme des Gehaltes der höheren Alkohole im Bier erkennen, was auf die niedrigeren FAN-Gehalte im Malz bei höheren Abdarrtemperaturen zurückgeführt werden kann.

Die alterungsrelevanten Aromastoffe zeigen im frischen Bier nur eine geringe Zunahme mit höheren Abdarrtemperaturen. Erst nach Durchführung der forcierten Alterung erfolgt ein starker Anstieg mit der Abdarrtemperatur.

Der Großteil der N-Heterocyclen nimmt sowohl im frischen als auch forciert gealterten Bier mit der Abdarrtemperatur exponentiell zu, wobei 2-Acetylpyrrol den stärksten Anstieg verzeichnet.

Die Biere mit Abdarrtemperaturen zwischen 80 und 88 °C erhielten im frischen Zustand die beste sensorische Bewertung. Abdarrtemperaturen von 70 und 75 °C brachten aufgrund der ungenügend starken Ausdarrung ein schwelkmalzartiges Aroma mit sich, Abdarrtemperaturen über 88 °C eine unangenehm malzige Note.

Die Biere aus den Darrversuchen mit Temperaturen über 88 °C fielen in der Geschmacksstabilität deutlich gegenüber den anderen ab, was die hohe Korrelation mit den alterungsrelevanten Aromastoffen gleichfalls belegt.

Abdarrtemperaturen bis 88 °C resultieren in einer guten Malz- und Bierqualität. Darüberhin-
ausgehende Abdarrtemperaturen verursachen aufgrund der starken thermischen Belastung ei-
nen deutlichen Abfall in der Geschmacksstabilität, wenn nicht einer verkürzten Abdarrzeit
Rechnung getragen wird.

6.5 Reaktionskinetik beim Abdarren

Die im Zuge der Maillardreaktion gebildeten Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen, die Thiobarbitursäurezahl und der DMS-Vorläufer unterliegen in der Abdarrphase weitreichenden Veränderungen. Der Brauer fordert einen maximalen DMS-P-Gehalt im Malz, der normalerweise nicht über 7 mg/kg liegen darf. Der Mälzer hingegen will nicht zu lange abdarren, um Energie zu sparen. Um den Gehalt des DMS-Precursors im Malz unter 7 mg/kg zu senken, ist eine bestimmte thermische Belastung notwendig, mit der gleichzeitig, wie in Kapitel 6.4 ausführlich beschrieben, eine Verschlechterung der Geschmacksstabilität einhergeht. Um die Folgen des notwendigen Kompromisses zwischen Reduzierung des DMS-Precursors auf der einen Seite und Bildung alterungsrelevanter Vorläufer beim Darren andererseits abwägen zu können, soll die Reaktionskinetik dieser Substanzen beim Darren untersucht werden.

6.5.1 Reaktionskinetik bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen

Die Versuche zur Ermittlung der Reaktionskinetik beim Abdarren wurden, wie unter 5.5.1 beschrieben, durchgeführt.

6.5.1.1 Wassergehalt

Der Wassergehalt nimmt bei konstanter Abdarrtemperatur linear mit der Zeit ab. Trägt man die Steigungen der Geraden aus Abbildung 6.58 über der Abdarrtemperatur auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wie in Abbildung 6.59 dargestellt. Das bedeutet, daß im Temperaturbereich zwischen 80 und 90 °C eine äquivalente Temperatursteigerung den gleichen Trocknungseffekt bewirkt.

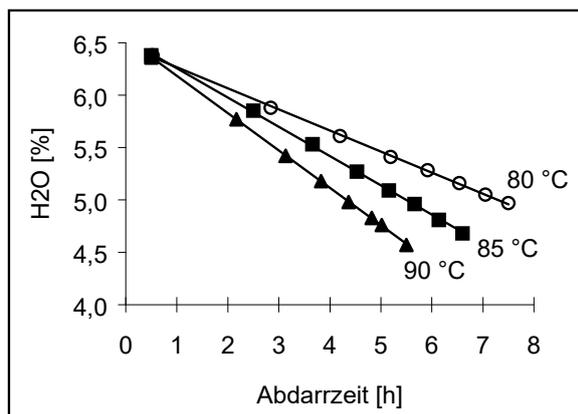


Abbildung 6.58: Abnahme des Wassergehaltes bei isothermem Abdarren

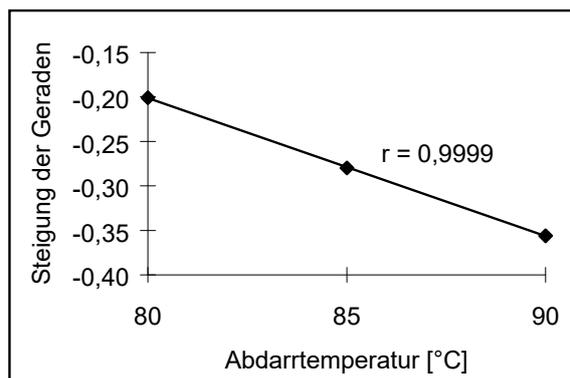


Abbildung 6.59: Zusammenhang zwischen Steigung der Geraden aus Abbildung 6.58 und Abdarrtemperatur

6.5.1.2 DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl

Der DMS-Precursor folgt bei konstanter Abdarrtemperatur einer exponentiellen Abnahme. Dies entspricht einer Reaktion 1. Ordnung, wie aus Abbildung 6.62 ersichtlich ist¹¹⁸.

Die Thiobarbitursäurezahl hingegen erfährt bei konstanter Abdarrtemperatur eine lineare Zunahme, was einer Reaktion 0. Ordnung entspricht.

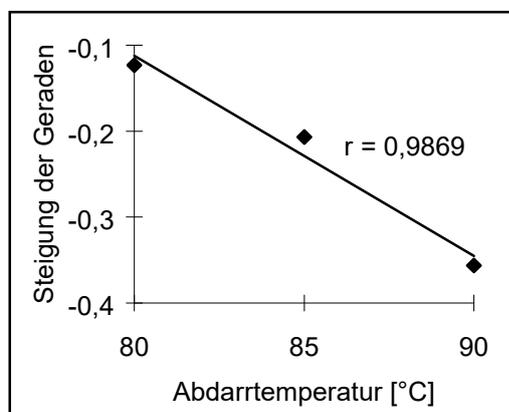


Abbildung 6.60: Steigung der DMS-P-Geraden aus Abbildung 6.62

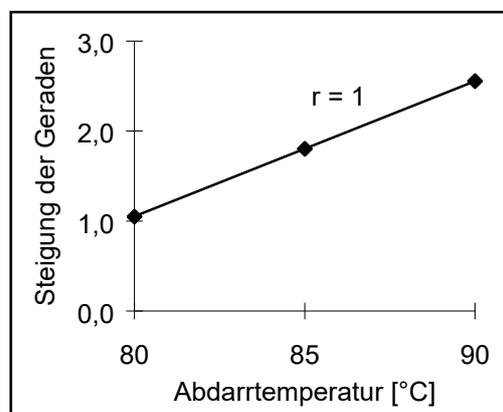


Abbildung 6.61: Steigung der TBZ-Geraden aus Abbildung 6.62

Die Steigungen der Geraden von DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl sind in den Abbildungen 6.60 und 6.61 dargestellt. Eine Temperaturerhöhung von 80 auf 85 °C bewirkt bei der TBZ denselben Anstieg pro Zeiteinheit wie eine Erhöhung der Temperatur von 85 auf 90 °C.

¹¹⁸Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik. Freising: Verlag A. Kessler, 1988

Beim DMS-Precursor erfolgt dagegen bei höheren Temperaturen eine stärkere thermische Spaltung, wie aus Abbildung 6.60 hervorgeht. Das bedeutet, daß bezüglich des notwendigen Kompromisses beim Abdarren zwischen Abbau des DMS-Precursors und Bildung von Maillardreaktionsprodukten, höhere Abdarrtemperaturen, bei verminderter Abdarrzeit, einen günstigeren Effekt bewirken.

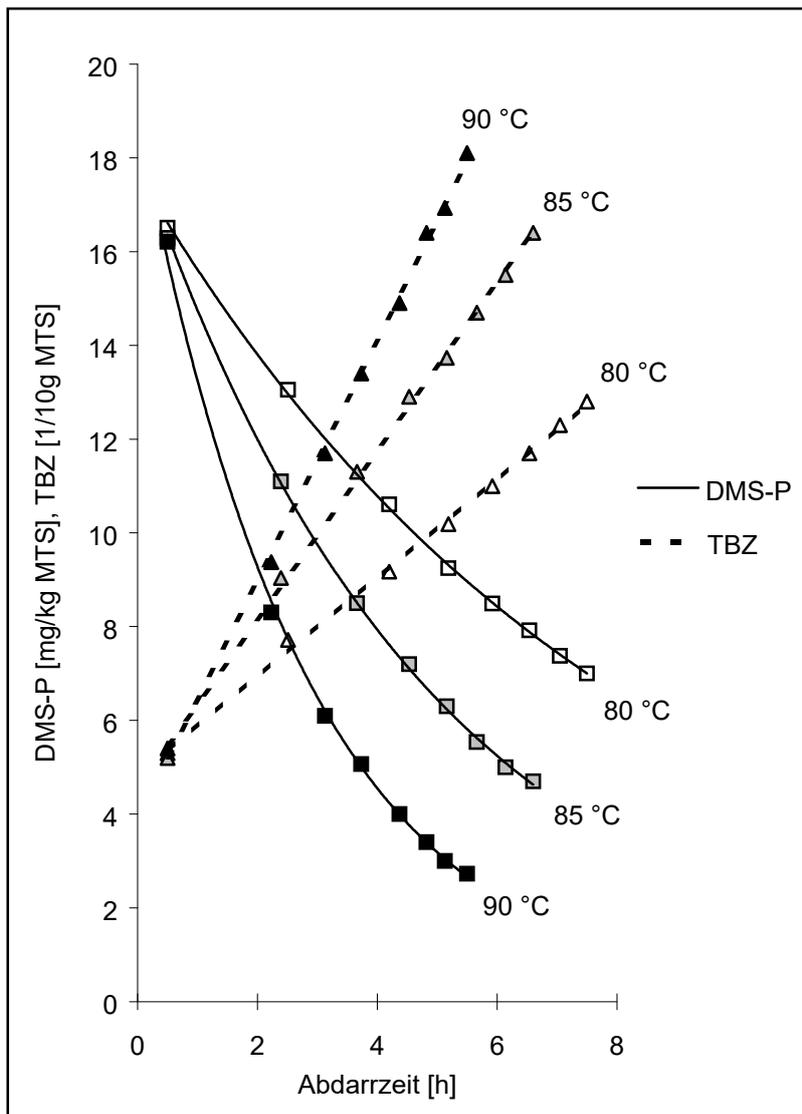


Abbildung 6.62: Verlauf von DMS-Precursor und TBZ bei isothermem Abdarren

Da die Zunahme der mit der TBZ erfaßten Substanzen gegenüber den Ausgangssubstanzen, aus denen sie entstehen, äußerst klein ist, läßt sich die TBZ-Zunahme beim Abdarren gut durch eine Reaktion nullter Ordnung beschreiben¹¹⁸:

$$C_{\text{TBZ}} = k_0 \cdot t \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{R \cdot T} \right]$$

C_{TBZ} = TBZ-Gehalt (dimensionslos)

k_0 = Geschwindigkeitskonstante in s^{-1} für $1/T = 0$

E_a = Aktivierungsenergie in J/mol

R = universelle Gaskonstante = 8,314 J/(mol · K)

Aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 6.62 werden die Geschwindigkeitskonstanten k bestimmt, sodaß das Arrheniusdiagramm aufgestellt werden kann. Auf dieselbe Weise wird beim DMS-Precursor verfahren. Im Arrheniusdiagramm ergeben sich somit für DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl Geraden konstanter Konzentration. Der besseren Verständlichkeit halber wurden die Achsen des Arrheniusdiagramms zusätzlich in Grad Celsius- und Stunden-einheiten skaliert.

Aus dem Arrheniusdiagramm können die zur Erzielung eines bestimmten DMS-P-Gehaltes und TBZ-Wertes im Malz notwendigen Abdarrtemperaturen und -zeiten abgelesen werden. Dabei geht hervor, daß nicht jede beliebige Kombination von DMS-Precursor-Gehalt und TBZ-Wert im Malz erreicht werden kann. Unter der Voraussetzung eines gleichen DMS-P-Gehaltes im Darmmalz führt das Abdarren mit höheren Temperaturen zu einer geringeren thermischen Belastung als eine Verlängerung der Abdarrzeit.

Die Werte der Geraden konstanter Konzentration von DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl hängen nur von den Gehalten dieser beiden Substanzen im Malz zu Beginn des Abdarrrens ($t = 0$) ab. Die Reaktionskinetik, das heißt die Steigung der Geraden im Diagramm, bleibt dieselbe. Somit ist es möglich, bei Kenntnis der Gehalte dieser beiden Analysenparameter im Schwelkmalz, die zu erwartenden Konzentrationen im Darmmalz zu berechnen.

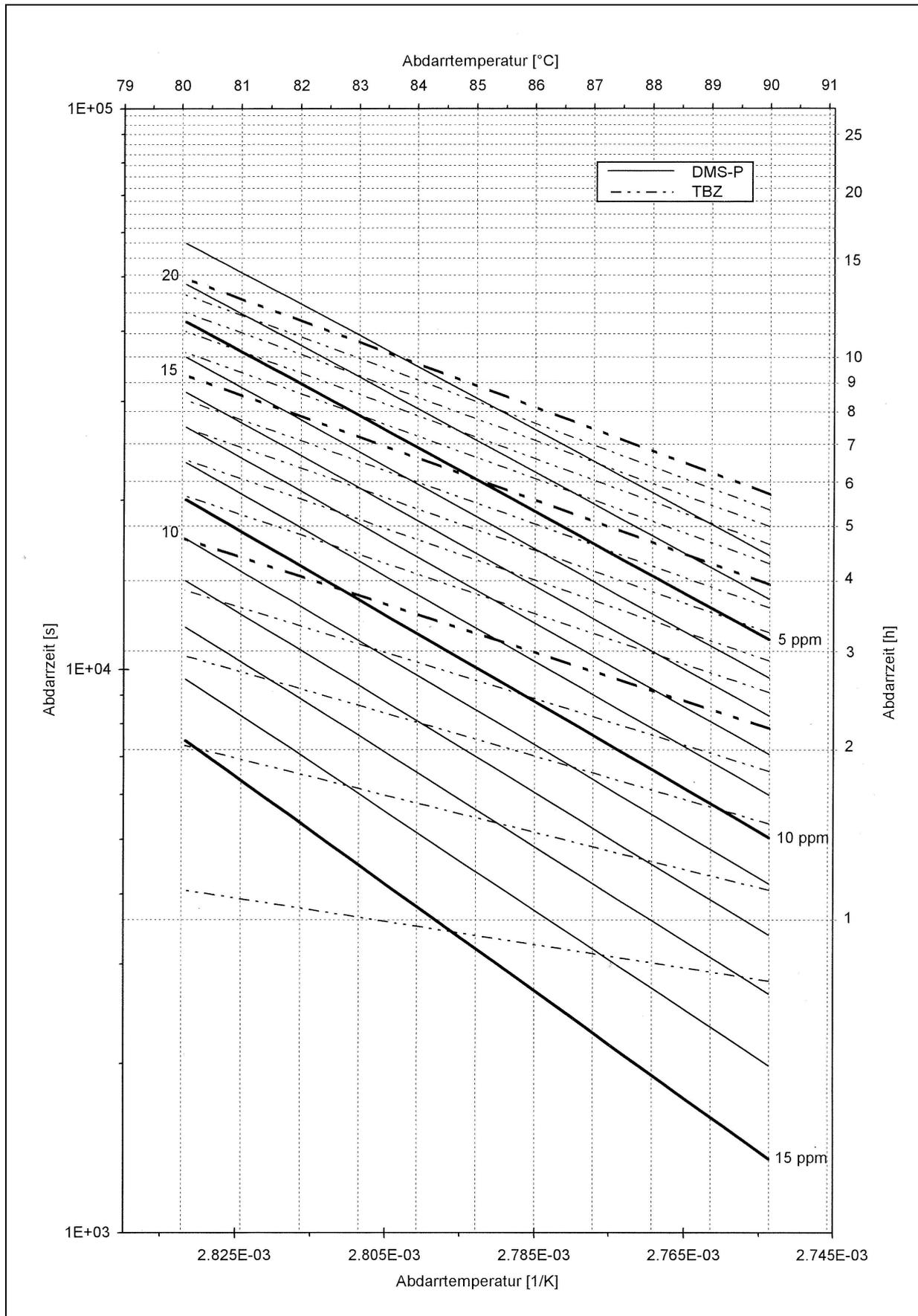


Abbildung 6.63: Arrheniusdiagramm für TBZ und DMS-Precursor beim Abdarren

6.5.1.3 Aromastoffe

Parallel zu DMS-Precursor und TBZ wurden die wasserdampfvlüchtigen Aromastoffe beim Abdarren mit konstanter Abdarrtemperatur bestimmt. Die nachfolgende Tabelle gibt die Aromastoffe an, welche dabei die höchste Korrelation mit der Thiobarbitursäurezahl aufweisen

Tabelle 6.88: Aromastoffe, die eine hohe Korrelation mit der TBZ beim Abdarren aufweisen

Substanz	80 °C	85 °C	90 °C
DMS-Precursor	-0,9785	-0,9603	-0,9566
3-me-Butanal	0,9893	0,9801	0,9970
2-me-Butanal	0,9870	0,9734	0,9972
2-Furfural	0,9920	0,9798	0,9964
Benzaldehyd	0,9605	0,9729	0,9956
2-Phenylethanal	0,9966	0,9528	0,9954
2-me-Butanol	0,9420	0,9194	0,8918
5,5-dime-2(3H)-Furanon	0,8503	0,8482	0,8331
2-ac-Furan	0,9588	0,8883	0,9496
Methional	0,9948	0,9475	0,9974
Σ Streckeraldehyde	0,9946	0,9712	0,9974
2-ac-Pyrrol	0,9968	0,9985	0,9992

6.5.2 Malze mit definierter TBZ und DMS-P-Gehalt

Mit Hilfe des Arrheniusdiagrammes sollen zwei Malze mit definiertem DMS-P-Gehalt und TBZ hergestellt werden. Folgende Gehalte werden im Darmmalz angestrebt:

$$\begin{aligned} \text{DMS-Precursor} &\leq 7 \text{ ppm} \\ \text{TBZ} &\leq 13 \end{aligned}$$

Das schraffiert dargestellte Arbeitsfenster im Arrheniusdiagramm in Abbildung 6.63 a gibt die Kombination von Abdarrtemperaturen- und zeiten wieder, mit der obige Grenzwerte erreicht werden können. Um die Konzentration des DMS-Precursors im Darmmalz unter 7 ppm zu senken, ohne daß die TBZ einen Wert von 13 übersteigt, ist eine minimale Abdarrtemperatur von 84 °C und 5,5 Stunden Abdarrzeit notwendig. Da möglichst helle Malze hergestellt werden sollen, wird als maximale Abdarrtemperatur 90 °C gewählt. Bei dieser Temperatur und 3,5 Stunden Abdarrzeit kann eine TBZ von 13 und ein DMS-P-Gehalt kleiner als 7 ppm im Malz erreicht werden. Die so hergestellten Malze werden mit folgenden Abkürzungen bezeichnet:

TL84 = Tief-Lang: 5,5 Stunden Abdarrzeit bei 84 °C

HK90 = Hoch-Kurz: 3,5 Stunden Abdarrzeit bei 90 °C

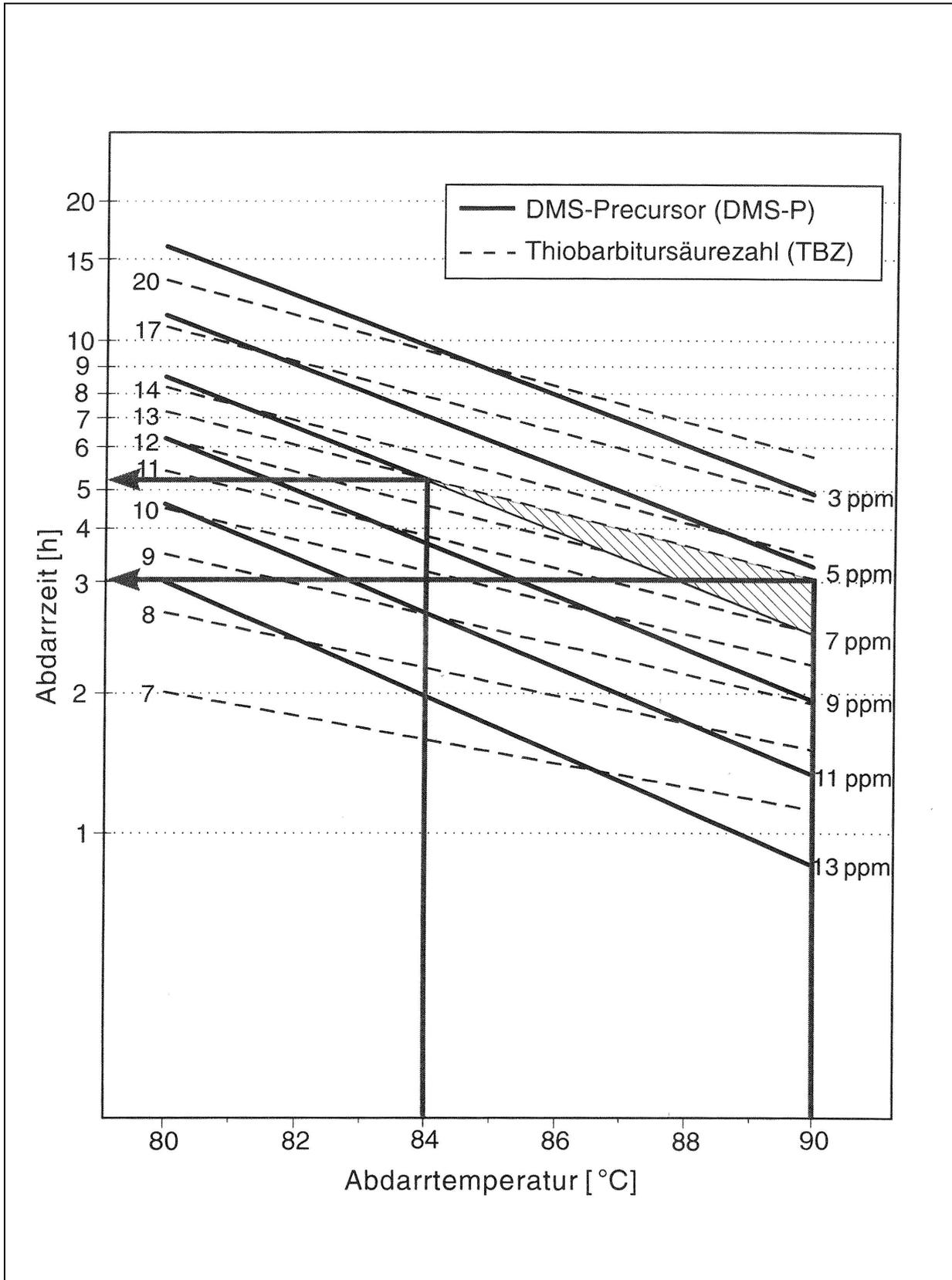


Abbildung 6.63 a: Arbeitsfenster für TL84 und HK 90 im Arrheniusdiagramm

6.5.2.1 Die Malze

6.5.2.1.1 chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Malzanalysen sind in Tabelle 6.89 zusammengestellt. Die meisten ermittelten Werte sind als normal zu bezeichnen und unterscheiden sich nur geringfügig. Signifikante Unterschiede bestehen bei der Viskosität, der Mehlschrotdifferenz, der VZ 45 °C und beim freien Aminostickstoff, die auf eine stärkere Enzymschädigung bei 90 °C Abdarrtemperatur zurückzuführen sind. Aufgrund der verwendeten Gerstensorte Sissy weist die Mehlschrotdifferenz hohe Werte auf. Bei der längeren Abdarrphase von 5,5 Stunden bei 84 °C wurde der Wassergehalt im Malz weiter abgesenkt.

Tabelle 6.89: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Malz

	TL84	HK90
Wassergehalt [%]	4,2	4,6
Extrakt Feinschrot lfr. [%]	78,7	79,1
Extrakt Feinschrot wfr. [%]	82,1	82,9
MS-Differenz EBC [%]	1,8	2,4
Viskosität [mPa.s]	1,539	1,605
(bezogen auf 8,6 %)		
Friabilimeter [%]	74	72
Friabilimeter teilglasig [%]	26	28
Friabilimeter ganzglasig [%]	1,0	1,2
Verzuckerungszeit [min]	< 10	< 10
Ablauf der Würze	normal	normal
Farbe [EBC]	3,0	2,8
Kochfarbe [EBC]	5,3	5,2
Eiweiß wfr. [%]	11,3	11,3
löslicher Stickstoff	774	778
[mg/100g MTS]		
Eiweißlösungsgrad [%]	42,8	43,0
FAN [mg/100g MTS]	181	172
VZ 45 °C [%]	44,5	43,4
pH der Kongreßwürze	5,94	5,95
TBZ (Kaltauszug)	11,1	12,3
TBZ (Kongreßwürze)	15,3	17,1
DMS-P [mg/kg MTS]	13,5	11,1

Die Thiobarbitursäurezahl liegt im Kaltauszug bei HK90 um eine Einheit höher, in der Kongreßwürze beträgt die Differenz 2 Einheiten. Damit liegen die TBZ-Werte so, wie es aufgrund des Arrheniusdiagrammes zu erwarten war. Die oberen Malzschichten weisen exakt dieselben TBZ-Werte auf, wie Abbildung 6.64 wiedergibt.

Der DMS-Precursor liegt entsprechend der Vorgabe bei HK90 um ca. 2 ppm niedriger als bei TL84, doch liegen beide Werte absolut gesehen um 6 ppm zu hoch. Eine Untersuchung des Grünmalzes ergab, daß durch die lange Lagerung der Gerste der DMS-Precursor im Grünmalz um diesen Wert angestiegen war (vgl. Kapitel 4.2.1.1). Dies hatte die erhöhten Werte im Darrmalz zur Folge.

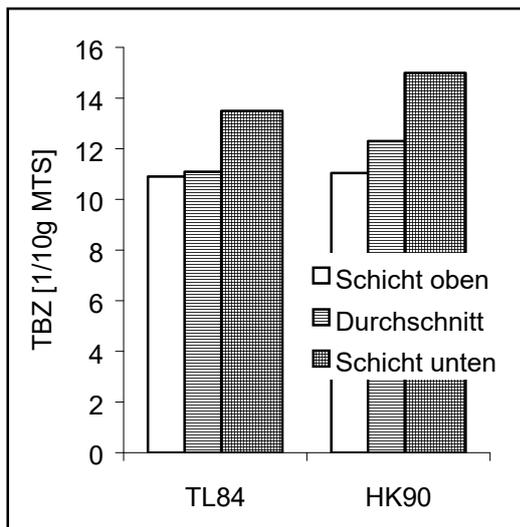


Abbildung 6.64: TBZ in den Malzen (Kaltauszug)

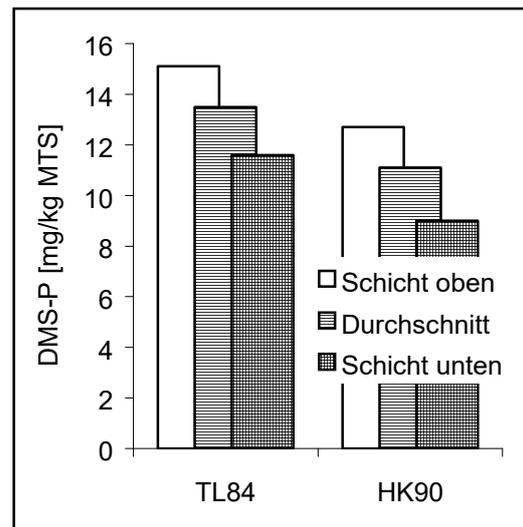


Abbildung 6.65: DMS-Precursor in den Malzen

6.5.2.1.2 Aromastoffe

Die vollständige Liste aller analysierten Aromastoffe befindet sich im Anhang in Tabelle AH 25 und 26. Eine Auswahl von Aromastoffen der Durchschnittsprobe des Malzes, sowie der oberen und unteren Malzschicht, findet sich in Tabelle 6.90 wieder. Entsprechend der Thiobarbitursäurezahl im Malz ist die Konzentration der meisten thermisch gebildeten Aromastoffe beim Malz HK90 etwas höher als bei TL84. Bei 2-Acetylpyrrol (Abbildung 6.66) stimmen die Konzentrationen der beiden Malze in allen Schichten genau überein.

Tabelle 6.90: Aromastoffe im Malz

Aromastoff [µg/kg MTS]	TL84			HK90		
	Durchschnitt	Schicht oben	Schicht unten	Durchschnitt	Schicht oben	Schicht unten
2-Furfural	576	469	848	695	508	962
Σ Streckeraldehyde	10962	7067	12444	12238	7361	13883
Σ Fettabbauprodukte	2775	2578	2364	2641	2662	2191
2-Acetylpyrrol	47	34	57	46	33	57
Σ Pyrazine	15	7,8	19	15	10	22

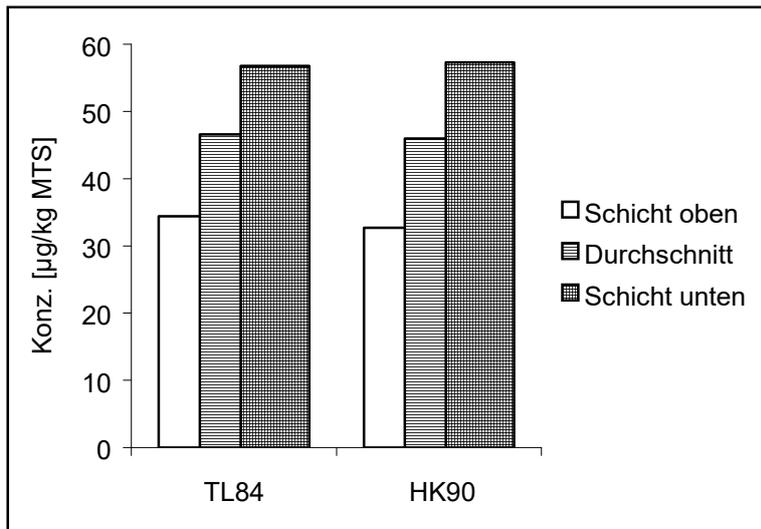


Abbildung 6.66: 2-Acetylpyrrol in den Malzen

6.5.2.2 Die Würzen

6.5.2.2.1 chemisch-technische Analysen

In den Pfannevollwürzen treten die in den Malzen vorliegenden Tendenzen beim DMS-Precursor, beim freien Aminostickstoff und der Thiobarbitursäurezahl wieder auf. Nach dem Kochen haben sich die Gehalte der TBZ in den Ausschlagwürzen angeglichen. Bei TL84 erfolgte aufgrund der intensiveren Kochung eine stärkere Farbzunahme beim Würzekochen, sodaß TL84 eine um 0,7 EBC-Einheiten höhere Farbe in der Ausschlagwürze besitzt als HK90.

Tabelle 6.91: chemisch-technische Analysen der Pfannevoll- und Ausschlagwürze

	TL84		HK90	
	PFV	AW	PFV	AW
Extrakt [GG-%]	11,64	13,02	11,64	12,23
Extrakt [GV-%]	12,16	13,68	12,17	12,81
Farbe [EBC]*	5,0	7,3	6,0	6,6
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	955	949	932	922
FAN [mg/l]*	272	270	265	261
pH	5,79	5,65	5,79	5,69
TBZ*	25,0	41,0	28,8	41,3
DMS-P [$\mu\text{g/l}$]*	397	160	387	120
freies DMS [$\mu\text{g/l}$]*	30	13	15	17

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.5.2.2 Aromastoffe

Die Aromastoffe zeigen in den Pfannevollwürzen die in den Malzen vorliegenden Gegebenheiten. Nach dem Kochen gleichen sich die Konzentrationen der meisten Aromastoffe weitgehend an. Die vollständige Liste aller Aromastoffe befindet sich in den Tabellen AH 25 und 26.

Tabelle 6.92: Aromastoffe in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	TL84		HK90	
	PFV	AW	PFV	AW
2-Furfural	115	155	139	188
Σ Streckeraldehyde	824	334	640	324
Σ Fettabbauprodukte	66	8,1	44	16
2-Acetylpyrrol	12	20	15	23
Σ Pyrazine	4,7	7,0	5,5	7,2

6.5.2.3 Die Biere

6.5.2.3.1 chemisch-technische Analysen

Die Biere unterscheiden sich bei den chemisch-technischen Analysenmerkmalen nicht signifikant voneinander. Bier TL84 besitzt einen etwas höheren Vergärungsgrad. Die Unterschiede sind jedoch so gering, daß eine Schädigung der Amylasen bei höheren Abdarrtemperaturen dafür nicht verantwortlich gemacht werden kann. Die bei TL84 in der Ausschlagwürze vorliegende höhere Farbe spiegelt sich auch im Bier wider, beträgt hier aber nur 0,3 EBC-Einheiten.

Tabelle 6.93: chemisch-technische Analysen der Biere

	TL84	HK90
Stammwürze [GG-%]	11,71	11,67
Stammwürze [GV-%]	12,24	12,20
Alkohol [GG-%]	4,09	4,00
Alkohol [GV-%]	5,21	5,11
Extrakt scheinb. [GV-%]	1,92	2,08
Extrakt wirkl. [GG-%]	3,78	3,90
Vergärungsgrad scheinb. [%]	84,3	83,0
Vergärungsgrad wirkl. [%]	69,0	67,9
Farbe [EBC]*	6,9	6,6
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	918	903
pH	4,70	4,71
TBZ*	30,2	30,3

* Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.5.2.3.2 Aromastoffe

Beim freien DMS hat sich die in den Würzen vorgefundene Tendenz umgekehrt, sodaß HK90 nun einen höheren Wert im Bier aufweist. TL84 besitzt einen Gesamtdiacetylgehalt von 0,1 ppm, der am Geschmacksschwellenwert liegt und sich sensorisch bereits bemerkbar macht. Bei den Gärungsnebenprodukten sind keine deutlichen Unterschiede zwischen beiden Bieren feststellbar.

Tabelle 6.94: DMS und Gärungsnebenprodukte im frischen Bier

	TL84	HK90
freies DMS [$\mu\text{g/l}$]*	106	118
Gesamtdiacetyl [mg/l]	0,10	0,07
Σ höheren Alkohole [mg/l]	78	82
Σ Essigsäure-Ester [mg/l]	26	26
Σ Ethylester [mg/l]	1,0	0,9

Die alterungsrelevanten Aromastoffe sind in Tabelle 6.95 aufgeführt. Die vollständige Liste aller im Bier analysierten Aromastoffe befindet sich in den Tabellen AH 27 und 28.

Bei den Wärmeindikatoren und Alterungskomponenten besteht sowohl im frischen als auch im forciert gealterten Zustand kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Bieren. Insgesamt besitzen beide Biere vom analytischen Standpunkt her gesehen die gleiche Geschmacksstabilität.

Tabelle 6.95: *alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)*

Substanz [µg/l]	TL84		HK90	
	frisch	forciert	frisch	forciert
3-Methylbutanal	15	24	13	20
2-Methylbutanal	4,6	7,9	3,9	6,5
2-Furfural	6,4	75	6,5	78
Phenylethanal	23	42	21	37
γ-Nonalacton	11	14	12	15
Σ Wärmeindikatoren	17	88	19	93
Σ Sauerstoffindikatoren	44	75	39	66
Σ Alterungskomponenten	69	175	65	170

Die N-Heterocyclen liegen bei Bier HK90 in geringfügig höheren Konzentrationen vor, jedoch bestehen keine statistisch abgesicherten Unterschiede zwischen beiden Bieren.

Tabelle 6.96: *N-Heterocyclen in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)*

Substanz [µg/l]	TL84		HK90	
	frisch	forciert	frisch	forciert
2-Acetylpyrrol	63	62	69	69
Σ Pyrazine	9,7	9,5	9,7	11
Pyrrol	0,6	1,1	0,8	1,5
Maltoxazin	0,6	0,5	0,7	0,7

6.5.2.3.3 sensorische Analysen

Die Ergebnisse der DLG-Verkostung und der Alterungsverkostung nach Eichhorn sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Im frischen Zustand werden beide Biere ungefähr gleich bewertet, wobei Bier HK90 in der gewichteten DLG-Note um ein Zehntel besser abschneidet. Der Grund für die mäßige Beurteilung beider Biere im frischen Zustand liegt bei Bier TL84 an einer Diacetyl-Note in Geruch und Trunk und in einer etwas breiten Bittere. Bier HK90 besitzt vor allem im Trunk einen etwas unangenehmen malzigen Geschmack, der hier eine Abwertung mit sich bringt. Beide Biere besitzen im frischen Zustand keinen Alterungsgeschmack und werden in den Merkmalen Vollmundigkeit, Rezenz und Bittere als normal befunden.

Im forciert gealterten Zustand weisen beide Biere einen deutlichen Oxidationsgeschmack auf, der bei Bier HK90 mehr in Richtung "cardboard flavour" geht. Der Oxidationsgeschmack

macht sich bei Bier TL84 im Geschmack stärker bemerkbar, weshalb dieses Bier im gealterten Zustand nach beiden Verkostungsschemen schlechter beurteilt wird. Zudem weist Bier TL84 eine niedrigere Akzeptanz in Bezug auf den Alterungsgeschmack im Vergleich zu Bier HK90 auf.

Insgesamt gesehen schneidet Bier HK90 den Verkostungsergebnissen zufolge sowohl im frisch als auch im forciert gealterten Zustand etwas besser ab, auch hinsichtlich der Geschmacksstabilität.

Der im gealterten Zustand bei beiden Bieren im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchsreihen intensivere Oxidationsgeschmack kann auf die insgesamt stärkere thermische Belastung der Malze dieser Versuchsreihe beim Abdarren zurückgeführt werden.

Tabelle 6.97: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen und forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
TL84 frisch	3,6	3,0	4,0	4,0	3,8	3,6
HK90 frisch	3,6	3,2	4,0	4,0	4,0	3,7
TL84 forciert	3,0	2,0	4,0	3,6	3,0	3,0
HK90 forciert	3,0	2,8	4,0	3,8	3,2	3,2

Tabelle 6.98: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
TL84	1,0	100	2,6	40
HK90	1,0	100	2,3	60

6.5.3 Reaktionskinetik bei unterschiedlichem Wassergehalt

Neben Temperatur und Zeit hat die Wasseraktivität, die mit dem Wassergehalt eines Lebensmittels in Beziehung steht, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der bei der Maillardreaktion ablaufenden chemischen Umsetzungen¹¹⁹. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Wassergehalte während des Abdarrrens zu untersuchen, wurden wie unter 5.5.2 beschrieben vor dem Abdarren verschiedene Wassergehalte im Malz eingestellt. Während der in geschlossenen Gefäßen stattfindenden Abdarrphase bei 100 °C wurden Proben entnommen und davon der DMS-Precursor, die Thiobarbitursäurezahl und die wasserdampfgefährlichen Aromastoffe bestimmt.

Tabelle 6.99: Probenahme und Reaktionsbedingungen bei der Versuchsdurchführung

Probenahme	Abdarrzeit [h]	Temperatur [°C]
P1	0	25
P2	3	82
P3	4	100
P4	5	97
P5	6	100
P6	7	102
P7	8	99

6.5.3.1 DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl

Die Veränderung des DMS-Precursors und der Thiobarbitursäurezahl beim Abdarren sind im nachfolgenden Diagramm dargestellt.

Der DMS-Precursor erfährt während des Aufheizens auf die Abdarrtemperatur bis ca. 80 °C noch eine leichte Zunahme, die möglicherweise auf eine enzymatische Bildung zurückzuführen ist. Die thermische Spaltung setzt erst ab einer Temperatur über 80 °C ein, die zu einem starken Konzentrationsabfall des DMS-Precursors führt. Die restlichen zwei Stunden der Abdarrzeit erfolgt nur noch eine geringfügige Abnahme des DMS-Precursors. Die Spaltung des DMS-Precursors setzt bei einem Wassergehalt von 7,5 % früher ein. Auch fällt hier der Gehalt deutlich schneller ab als bei höheren Wassergehalten. So ist der DMS-Vorläufer nach 4 Stunden bei einem Wassergehalt von 7,5 % schon um 42 % niedriger als bei 13 % Wassergehalt und um 36 % niedriger als bei 20 % Wassergehalt. Nach 5 Stunden hat der DMS-P bei 7,5 % Wassergehalt

¹¹⁹Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 1987, S. 5

bereits sein Minimum erreicht. Zum Ende des Abdarrrens haben sich die DMS-P-Gehalte bei allen drei Wassergehalten angeglichen.

Die Zunahme der Thiobarbitursäurezahl mit fortschreitender Abdarrzeit ist charakteristisch, sie gilt als Maßzahl für die thermische Belastung beim Abdarren. Ein starker Anstieg der TBZ erfolgt erst ab einer Abdarrtemperatur von 80 °C. Insgesamt erfährt die TBZ bei einem Wassergehalt von 20 % die steilste Zunahme und erreicht nach 8 Stunden Abdarrzeit die höchste Konzentration im Malz. Die TBZ bei einem Wassergehalt von 13 % erfährt zwar auch einen raschen Anstieg nach Erreichen der maximalen Abdarrtemperatur, liegt am Ende des Abdarrrens jedoch unter dem Wert bei 7,5 % Wassergehalt.

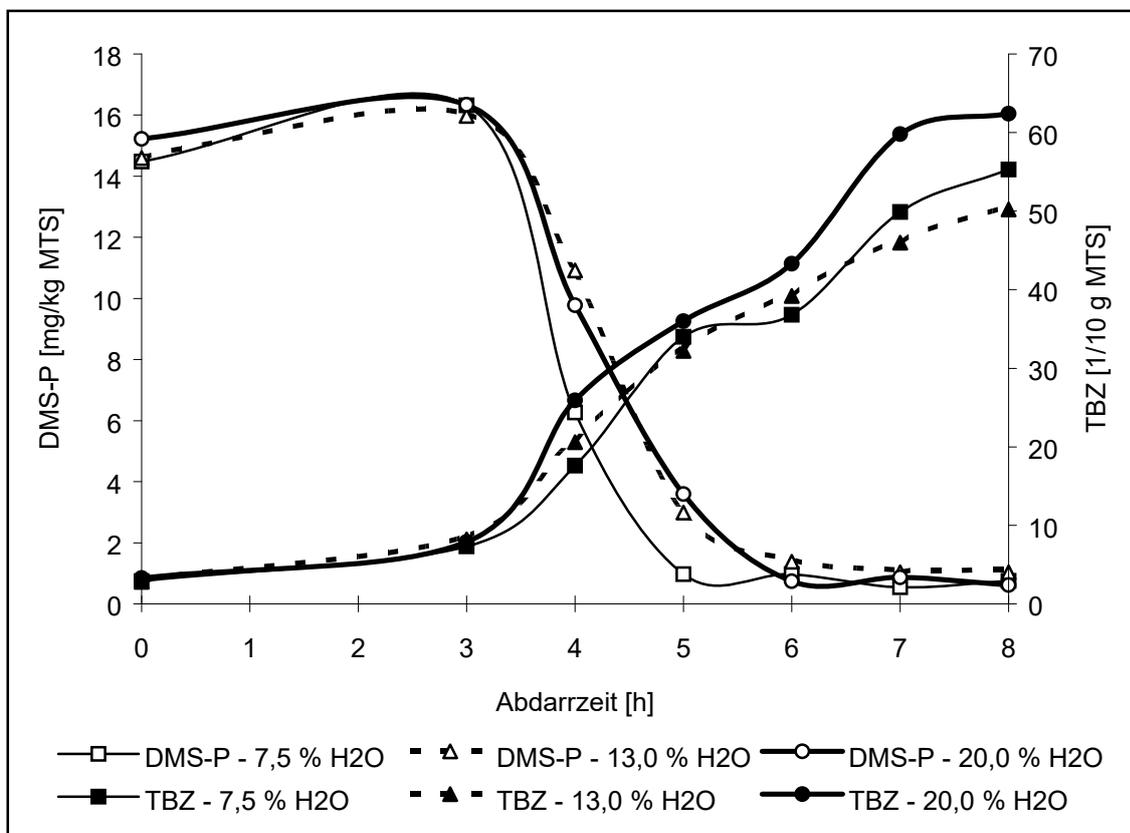


Abbildung 6.67: DMS-Precursor und Thiobarbitursäurezahl beim Abdarren mit unterschiedlichen Wassergehalten im Malz un-

6.5.3.2 Aromastoffe

Die beim Streckerabbau aus den korrespondierenden Aminosäuren gebildeten Streckeraldehyde 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal, Benzaldehyd, Phenylethanal und Methional erfahren bei einem Wassergehalt von 7,5 % die stärkste Zunahme beim Abdarren und erreichen auch die höchste Konzentration im Malz gegen Ende des Darrens. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für die Aromastoffe 2-Furfural und 2-Acetylfuran.

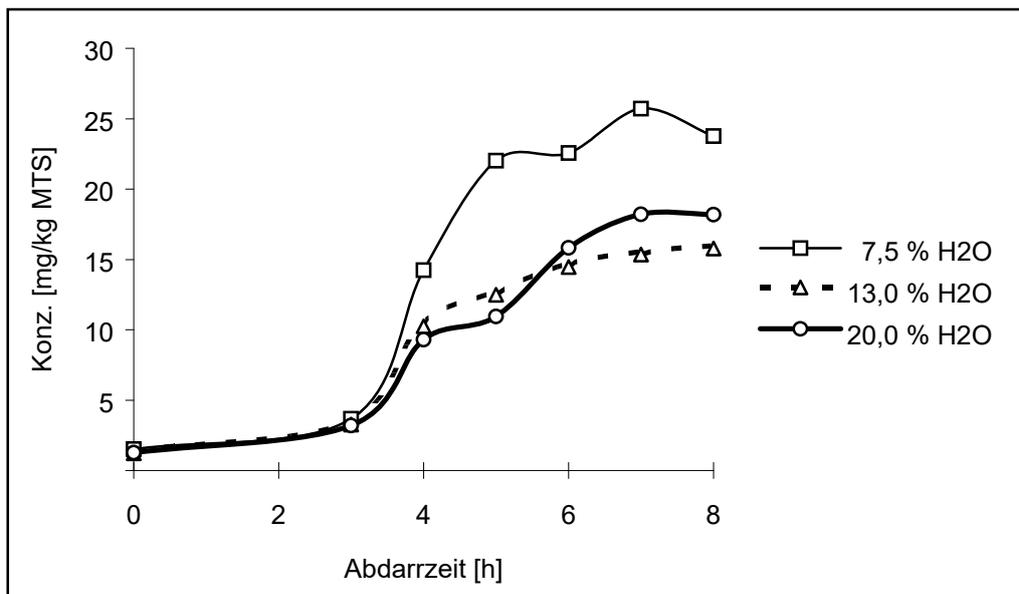


Abbildung 6.68: Streckeraldehyde beim Abdarren mit unterschiedlichen Wassergehalten

Die Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste, wie tr, tr-2,4-Decadienal, nehmen mit zunehmender Darrzeit im Malz ab, obwohl die Reaktionsgefäße luftdicht verschlossen sind und der Wassergehalt die ganze Abdarrzeit über konstant bleibt. Bei einem Wassergehalt von 7,5 % nimmt der Gehalt dieser Substanzen am langsamsten ab im Malz. Dies kann daran liegen, daß die enzymatische Bildung aufgrund der geringeren Enzymschädigung bei niedrigen Wassergehalten in stärkerem Ausmaß erfolgt, wodurch die bei höheren Temperaturen einsetzende thermische Fragmentierung ausgeglichen wird.

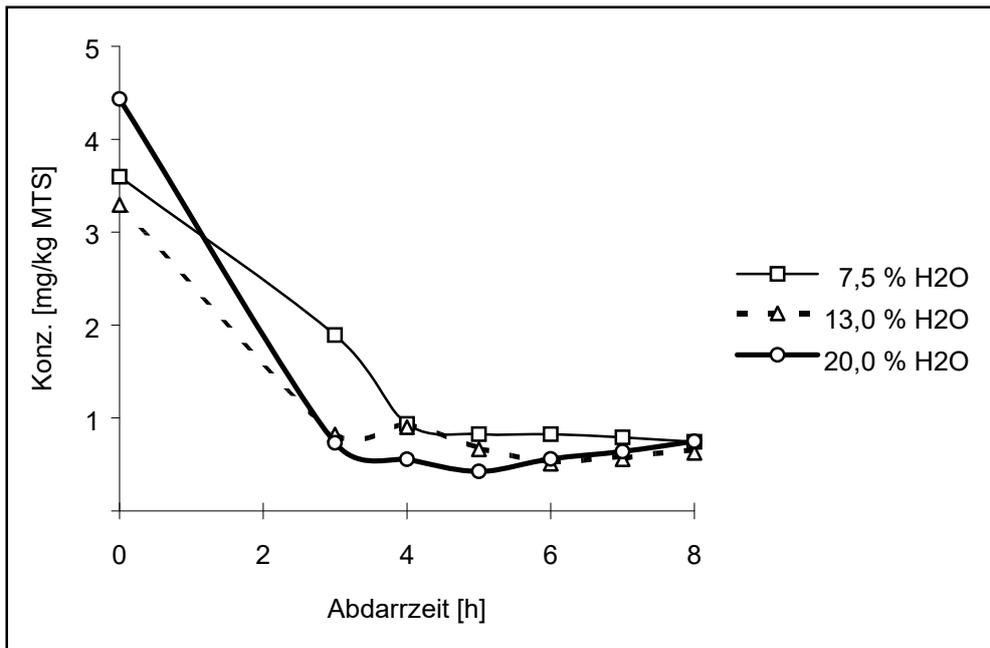


Abbildung 6.69: *tr, tr-2,4-Decadienal* beim Abdarren mit unterschiedlichen Wassergehalten

6.5.4 Zusammenfassung und Schlußfolgerung der Versuche zur Reaktionskinetik beim Abdarren

Beim Abdarren mit konstanter Abdarrtemperatur erfolgt eine exponentielle Abnahme des DMS-Precursors und eine lineare Zunahme der Maillardreaktionsprodukte wie TBZ, Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen. Im Arrheniusdiagramm ($\log(t)=f(1/T)$) liegen DMS-P und TBZ als Geraden konstanter Konzentration vor, die die möglichen Kombinationen aus Abdarrzeit und Abdarrtemperatur wiedergeben, die zum Erreichen eines bestimmten DMS-P-Gehaltes und TBZ-Wertes im Malz notwendig sind. Die dargestellte Reaktionskinetik hängt nur vom Anfangsgehalt dieser beiden Werte zu Beginn des Abdarens ab.

Malze, die aufgrund der im Arrheniusdiagramm dargestellten Verhältnisse bei unterschiedlichen Abdarrtemperaturen und -zeiten hergestellt wurden, aber dieselben TBZ-Werte aufweisen, führen zu Bieren von gleicher Geschmacksstabilität. Das bedeutet, daß nicht die Höhe der Abdarrtemperatur eines Malzes für die Geschmacksstabilität eines Bieres ausschlaggebend ist, sondern die Kombination aus Abdarrtemperatur und Abdarrdauer. Dies entspricht der thermischen Belastung beim Abdarren.

Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Reaktionskinetik beim Abdarren stellt sich nicht so eindeutig dar wie der Einfluß der Abdarrtemperatur. Ein niedriger Wassergehalt zu Beginn des

Abdarrens führt zu einer schnelleren Abnahme des DMS-Precursors und zu einem stärkeren Anstieg der Maillardreaktionsprodukte.

6.6 Variation der Aufheizrate beim Abdarren

In den vorangegangenen Versuchsreihen erfolgte das Aufheizen auf die Abdarrtemperatur in Schritten von 5 °C, die jeweils 1 Stunde lang eingehalten wurden. Bei den Schwelkversuchen (vgl. 6.3) hat sich gezeigt, daß ein stufenweises Erhöhen der Temperatur unter der Horde sich günstig auf die Malz- und Bierqualität auswirkt. In den beiden nachfolgenden Versuchen soll untersucht werden, ob eine Erhöhung der Temperatur unter der Horde beim Aufheizen auf die Abdarrtemperatur in Temperaturschritten von 2 °C Unterschiede in der Malz- und Bierqualität hervorruft im Vergleich zum Aufheizen mit 5 °C-Schritten. Die Darrversuche wurden wie unter Kapitel 5.6 beschrieben durchgeführt, wobei die Malze und die daraus hergestellten Würzen und Biere mit folgenden Bezeichnungen abgekürzt werden:

- VGL = Vergleichsversuch mit Aufheizen zum Abdarren in 5 °C-Schritten
 AUFHR = Darrversuch mit Aufheizen zum Abdarren von 70 auf 86 °C mit
 2 °C/17 min.

6.6.1 Die Malze

6.6.1.1 chemisch-technische Analysen

Bei den chemisch-technischen Analysenergebnissen in Tabelle 6.100 sind zwischen den beiden Malzen geringe Unterschiede in der Viskosität, der VZ 45 °C, der Thiobarbitursäurezahl, der Farbe der Kochwürze und beim Gehalt des DMS-Precursors festzustellen. Die anderen Merkmale weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Die beim Versuch AUFHR um 0,045 höher liegende Viskosität und um 2,2 % niedrigere VZ 45 °C kann auf eine stärkere Enzymschädigung durch die beim Aufheizen etwas höheren Temperaturen zurückgeführt werden, wie aus Tabelle 6.101 hervorgeht. Obwohl die über die Aufheizzeit gemittelte Temperatur unter der Horde bei beiden Versuchen 78 °C beträgt, weist der Vergleichsversuch eine im Kaltauszug um 1,3 Einheiten und in der Kongreßwürze um 2,1 Einheiten höhere TBZ auf. Parallel dazu liegt auch die Kochfarbe im Vergleichsversuch um 0,4 EBC-Einheiten höher. Im Gegensatz dazu

liegt der DMS-Precursor beim Versuch AUFHR um 0,9 mg/kg MTS niedriger, was dafür spricht, daß wie bei der Viskosität und der VZ 45 °C die im Malz vorherrschenden höheren Temperaturen während der Aufheizphase ihren Niederschlag finden.

Tabelle 6.100: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Malz

	VGL	AUFHR
Wassergehalt [%]	4,2	4,2
Extrakt Feinschrot lfr. [%]	78,8	78,6
Extrakt Feinschrot wfr. [%]	82,3	82,0
MS-Differenz EBC [%]	2,4	2,2
Viskosität [mPa.s] (bezogen auf 8,6 %)	1,572	1,617
Friabilimeter [%]	72	69
Friabilimeter teilglasig [%]	28	31
Friabilimeter ganzglasig [%]	0,6	0,9
Verzuckerungszeit [min]	10-15	10-15
Ablauf der Würze	normal	normal
Farbe [EBC]	3,7	3,7
Kochfarbe [EBC]	6,0	5,6
Eiweiß wfr. [%]	11,1	11,1
löslicher Stickstoff [mg/100g MTS]	816	816
Eiweißlösungsgrad [%]	45,9	45,9
FAN [mg/100g MTS]	193	193
VZ 45 °C [%]	56,8	54,6
pH der Kongreßwürze	5,88	5,91
TBZ (Kaltauszug)	14,9	13,6
TBZ (Kongreßwürze)	19,2	17,1
DMS-P [mg/kg MTS]	5,7	4,8

Tabelle 6.101: Mittelwerte der Darrparameter während der Aufheizphase von 70 auf 86 °C

	TuH Sollw.	TuH Istw.	T-Abluft	T Gutunt	T-Gutob	F-Abluft
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[%]
VGL	78,0	77,6	61,0	76,6	72,1	12
AUFHR	78,0	77,7	64,7	77,0	73,4	9

6.6.1.2 Aromastoffe

Wie bei der Thiobarbitursäurezahl im Kaltauszug und in der Kongreßwürze liegen beim Versuch VGL etwas höhere Konzentrationen der thermisch gebildeten Aromastoffe vor. Dies äußert sich vor allem bei den N-Heterocyclen, wie in Abbildung 6.70 dargestellt. Die Fettabbauprodukte weisen keine signifikanten Konzentrationsunterschiede zwischen beiden Malzen auf.

Tabelle 6.102: Aromastoffe im Malz

Aromastoff [µg/kg MTS]	VGL			AUFHR		
	Durchschnitt	Schicht oben	Schicht unten	Durchschnitt	Schicht oben	Schicht unten
2-Furfural	656	589	1112	714	608	1046
Σ Streckeraldehyde	13215	9314	20293	12384	9488	18637
Σ Fettabbauprodukte	2355	2317	2148	2114	2278	2191
2-Acetylpyrrol	92	76	119	82	67	110
Σ Pyrazine	27	15	34	22	12	29

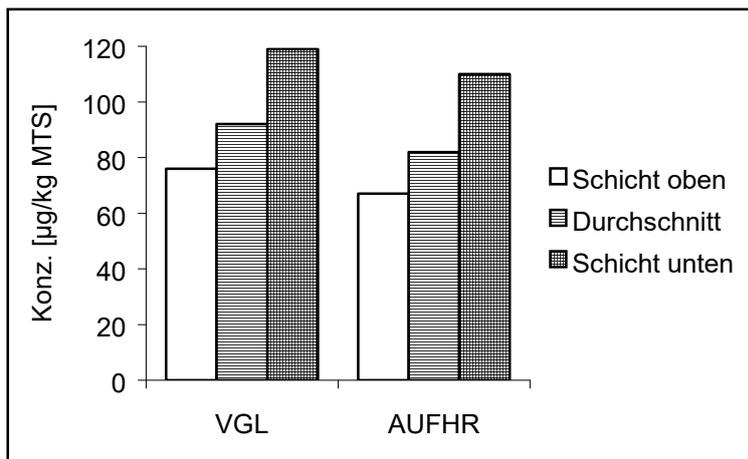


Abbildung 6.70: 2-Acetylpyrrol in den Malzen

6.6.2 Die Würzen

6.6.2.1 chemisch-technische Analysen

Bezüglich Thiobarbitursäurezahl und Kochfarbe liegen in den Ausschlagwürzen dieselben Verhältnisse wie in den Malzen vor. Der DMS-Precursor besitzt auch in der Ausschlagwürze des Versuches AUFHR einen niedrigeren Gehalt.

Tabelle 6.103: chemisch-technische Analysen der Pfannevoll- und Ausschlagwürzen

	VGL		AUFHR	
	PFV	AW	PFV	AW
Extrakt [GG-%]	10,94	11,40	10,81	12,00
Extrakt [GV-%]	11,40	11,90	11,26	12,55
Farbe [EBC]*	7,6	10,4	8,4	9,7
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1194	1180	1196	1178
FAN [mg/l]*	-	279	-	274
pH	5,79	5,65	5,77	5,62
TBZ*	25,6	37,7	22,6	36,9
DMS-P [$\mu\text{g/l}$]*	-	129	-	91
freies DMS [$\mu\text{g/l}$]*	-	21	-	32

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.6.2.2 Aromastoffe

Die Aromastoffe in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Malze. Die im Rahmen der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffe liegen in den Würzen des Versuches VGL in höheren Konzentrationen vor. Die Fettabbauprodukte in den Würzen weisen keine bedeutsamen Unterschiede auf.

Tabelle 6.104: Aromastoffe in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen
(berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	VGL		AUFHR	
	PFV	AW	PFV	AW
2-Furfural	159	219	172	190
Σ Streckeraldehyde	1157	423	1030	368
Σ Fettabbauprodukte	45	32	44	36
2-Acetylpyrrol	20	31	18	28
Σ Pyrazine	4,6	5,4	4,3	5,2

6.6.3 Die Biere

6.6.3.1 chemisch-technische Analysen

Die aus den Malzen bei unterschiedlichen Aufheizraten hergestellten Biere zeigen in den chemisch-technischen Analysenwerten lediglich einen signifikanten Unterschied im pH-Wert, der aber in den Malzen und Würzen nicht festzustellen ist. Tendenziell ist zwar eine höhere Thio-barbitursäurezahl beim Versuch VGL vom Malz über die Würze bis ins Bier verfolgbar, jedoch sind die Unterschiede zu gering, um eine statistisch abgesicherte Aussage treffen zu können.

Tabelle 6.105: chemisch-technische Analysen der Biere

	VGL	AUFHR
Stammwürze [GG-%]	11,56	11,71
Stammwürze [GV-%]	12,07	12,23
Alkohol [GG-%]	3,97	4,01
Alkohol [GV-%]	5,07	5,11
Extrakt scheinb. [GV-%]	2,03	2,11
Extrakt wirkl. [GG-%]	3,83	3,93
Vergärungsgrad scheinb. [%]	83,2	82,8
Vergärungsgrad wirkl. [%]	68,1	67,7
Farbe [EBC]*	7,8	7,4
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	951	946
pH	4,64	4,55
TBZ*	35,5	34,7

* Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.6.3.2 Aromastoffe

Die Biere unterschieden sich nicht hinsichtlich ihres Gehaltes an höheren Alkoholen, Essigsäure- und Ethylestern. Ein deutlicher Unterschied ist beim Gesamtdiacetyl festzustellen, das im Bier aus dem Darrversuch VGL knapp unter dem Geschmacksschwellenwert liegt. Die Konzentration des freien DMS liegt bei beiden Bieren unter dem Geschmacksschwellenwert von 100 µg/l, wobei sich die zwischen den Ausschlagwürzen der beiden Versuche vorhandene Differenz im Gesamt-DMS-Gehalt von 27 ppb in den Bieren auf 12 ppb verringert hat.

Tabelle 6.106: DMS und Gärungsnebenprodukte im frischen Bier

	VGL	AUFHR
freies DMS [µg/l]*	84	72
Gesamtdiacetyl [mg/l]	0,090	0,026
Σ höheren Alkohole [mg/l]	89	89
Σ Essigsäure-Ester [mg/l]	36	34
Σ Ethylester [mg/l]	1,1	1,0

Die alterungsrelevanten Aromastoffe liegen in beiden Bieren sowohl im frischen als auch forciert gealterten Zustand in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen vor. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Bieren besteht nur in der Konzentration von Phenylethanal im forciert gealterten Zustand, das schon in der Ausschlagwürze beim Versuch VGL um ca. 10 % über der Konzentration des Versuches AUFHR liegt.

Tabelle 6.107: alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen und forciert gealterten Bieren
(berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	VGL		AUFHR	
	frisch	forciert	frisch	forciert
3-Methylbutanal	19	25	16	24
2-Methylbutanal	5,6	8,1	5,1	7,7
2-Furfural	7,5	58	12	55
Phenylethanal	26	43	22	36
γ-Nonalacton	13	17	12	18
Σ Wärmeindikatoren	20	75	24	73
Σ Sauerstoffindikatoren	51	76	43	68
Σ Alterungskomponenten	80	161	78	152

2-Acetylpyrrol zeigt eine gute Korrelation im Bier mit den Gehalten im Malz. Sowohl im Malz als auch im Bier im frischen und forciert gealterten Zustand weist 2-Acetylpyrrol beim Versuch VGL eine um ca. 10 % höhere Konzentration auf als das Malz und das Bier des Versuches AUFHR.

Tabelle 6.108: N-Heterocyclen in den frischen und forciert gealterten Bieren
(berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	VGL		AUFHR	
	frisch	forciert	frisch	forciert
2-Acetylpyrrol	94	95	86	85
Σ Pyrazine	5,7	4,5	4,5	4,4
Pyrrol	0,3	0,5	0,4	0,5
Maltoxazin	0,8	0,6	0,7	0,6

6.6.3.3 sensorische Analysen

Die Ergebnisse der Verkostung nach dem DLG-Schema und nach dem Alterungsschema nach Eichhorn sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben. Im frischen Zustand sind beide Biere rein in Geruch und Trunk und werden bis auf die Bittere, die bei dem Bier aus dem Versuch AUFHR etwas breit ist, gleich bewertet. Beide Biere besitzen nach Durchführung der forcierten Alterung eine leichte Oxidationsnote in Geruch und Trunk, werden jedoch von allen Verkostern als akzeptabel bewertet und weisen mit einer gewichteten Note von 1,6 eine sehr gute Geschmacksstabilität auf.

Tabelle 6.109: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen und forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
VGL frisch	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
AUFHR frisch	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
VGL forciert	3,8	3,6	4,0	4,0	4,0	3,9
AUFHR forciert	3,8	3,6	4,0	4,0	3,8	3,8

Tabelle 6.110: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
VGL	1,0	100	1,6	100
AUFHR	1,0	100	1,6	100

6.6.4 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Bei beiden Darrversuchen wurde nach einem einheitlichen Schema geschwelkt und abgedarrt, lediglich das Aufheizen von der Schwelktemperatur auf die Abdarrtemperatur wurde variiert. Beim Versuch mit der Bezeichnung VGL erfolgte das Aufheizen nach dem üblichen Verfahren mit einem stufenweisen Anstieg der Temperatur unter der Horde in 5 °C-Schritten. Dagegen wurde beim Versuch AUFHR eine Aufheizrate in 2 °C-Schritten angewendet. Beiden Versuchen lag dieselbe mittlere thermische Belastung während der Aufheizphase zugrunde.

Die beim Versuch AUFHR in der Aufheizphase etwas höher vorliegenden Temperaturen im Malz äußerten sich in einer stärkeren Enzymschädigung und in einer intensiveren Spaltung des DMS-Precursors im Malz im Vergleich zu Versuch VGL. Die im Zuge der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffe und die Thiobarbitursäurezahl weisen hingegen beim Vergleichsversuch etwas höhere Konzentrationen auf. Insgesamt sind die Malzanalysendaten als sehr ähnlich zu bewerten.

In den Bieren bestehen mit Ausnahme der Konzentration von 2-Acetylpyrrol keine signifikanten analytischen Unterschiede. Beide Biere werden im frischen als auch im forciert gealterten Zustand annähernd gleich bewertet.

Daraus läßt sich folgern, daß unterschiedliche Aufheizraten mit derselben mittleren thermischen Belastung beim Aufheizen von der Schwelktemperatur auf die Abdarrtemperatur weder bedeutsame Unterschiede in der Malz- noch in der Bierqualität mit sich bringen.

6.7 Vergleich von Einhorden- und Zweihordendarrbetrieb

Eine technologische Variation beim Darren stellt neben den Darrparametern Temperatur, Luftdurchsatz und Umluftverhältnis auch das verwendete Darrsystem dar. Nachdem die vorangegangenen Darrversuche alle nach dem Prinzip der Einhordenhochleistungsdarre durchgeführt wurden, soll in dieser Versuchsreihe der Einhordendarrbetrieb mit der Arbeitsweise der modernen Zweihordendarre verglichen werden. Da keine Zweihordendarre im 20 kg-Maßstab zur Verfügung stand, wurde die Arbeitsweise der Zweihordendarre durch Variation des Umluftverhältnisses und des Luftdurchsatzes mit der vorhandenen Einhordendarre simuliert. Das Aufheizen zum Abdarren und das Abdarren wurde bei beiden Versuchen nach demselben Schema durchgeführt. Die Durchführung der Darrversuche ist in Kapitel 5.7 beschrieben.

Die Malze, Würzen und Biere dieser Versuchsreihe werden nachfolgend abgekürzt mit:

EHD = Einhordendarrversuch
 ZHD = Zweihordendarrversuch

6.7.1 Die Malze

6.7.1.1 chemisch-technische Analysen

Die chemisch-technischen Analysenmerkmale des Einhorden- und Zweihordendarrmalzes sind in Tabelle 6.111 aufgeführt.

Der niedrigere Wassergehalt des Zweihordendarrmalzes begründet sich in der deutlich längeren Trocknungsphase. Beide Malze zeigen eine insgesamt sehr gute Auflösung, was die hohen Extraktwerte und der hohe Eiweißlösungsgrad belegen. Das Zweihordendarrmalz erfährt aufgrund der längeren Verweilzeit in Temperaturen und Feuchtigkeitsbereichen enzymatischer Aktivitäten eine intensivere Auflösung. Die cytolytische Lösung beider Malze ist mangelhaft, was jedoch zum guten Teil auf die verwendete Gerstensorte Sissy des Jahrgangs 1993 zurückgeführt werden kann. Das Malz aus dem Zweihordendarrbetrieb weist eine niedrigere Viskosität und einen höheren Friabilimeterwert auf, was für eine bessere cytolytische Lösung spricht. Der höhere Endvergärungsgrad beim Zweihordendarrmalz und die höhere VZ 45 °C weisen auf höhere Enzymkapazitäten hin. Die um 1 EBC-Einheit höher liegende Farbe im Zweihordendarrmalz, geht mit den Werten der Thiobarbitursäurezahl im Kaltauszug und in der Kongreßwürze

einher. Im Zweihordendarrmalz ist ein um 0,5 ppm höhere Gehalt des DMS-Precursors feststellbar, was auf eine Nachbildung vor allem in der oberen Malzschicht zurückgeführt werden kann.

Tabelle 6.111: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Malz

	EHD	ZHD
Wassergehalt [%]	4,5	3,8
Extrakt Feinschrot lfr. [%]	78,8	80,1
Extrakt Feinschrot wfr. [%]	82,5	83,3
MS-Differenz EBC [%]	1,8	1,6
Viskosität [mPa.s] (bezogen auf 8,6 %)	1,586	1,569
Friabilimeter [%]	68	72
Friabilimeter teilglasig [%]	32	28
Friabilimeter ganzglasig [%]	2,0	1,7
Verzuckerungszeit [min]	10-15	10-15
Endvergärungsgrad [%]	84	88
Ablauf der Würze	langsam	normal
Farbe [EBC]	3,0	4,0
Kochfarbe [EBC]	7,0	7,0
Eiweiß wfr. [%]	10,9	11,1
löslicher Stickstoff [mg/100g MTS]	766	800
Eiweißlösungsgrad [%]	43,9	45,0
FAN [mg/100g MTS]	159	147
VZ 45 °C [%]	43,9	44,5
pH der Kongreßwürze	5,88	5,90
TBZ (Kaltauszug)	10,3	13,5
TBZ (Kongreßwürze)	14,0	17,0
DMS-P [mg/kg MTS]	4,5	5,0

6.7.1.2 Aromastoffe

Die beim Abdarren gebildeten Furane, Streckeraldehyde und N-Heterocyclen liegen beim Zweihordendarrmalz analog den TBZ-Werten im Malz in deutlich höheren Konzentrationen vor. In der unteren Malzschicht weisen diese Aromastoffe aufgrund der stärkeren thermischen Belastung höhere Werte auf.

Im Gegensatz dazu erfahren die Aromastoffe aus dem Fettabbau der Gerste durch die lange Schwelkphase eine verstärkte Bildung beim Zweihordendarrbetrieb, wobei die obere Malzschicht höhere Konzentrationen bei beiden Malzen aufweist.

Tabelle 6.112: Aromastoffe im Malz

Aromastoff [µg/kg MTS]	EHD			ZHD		
	Durchschnitt	Schicht oben	Schicht unten	Durchschnitt	Schicht oben	Schicht unten
2-Furfural	674	380	808	1004	777	1129
Σ Streckeraldehyde	12113	6463	15916	18595	13347	21289
Σ Fettabbauprodukte	2385	2365	2043	2684	2943	2489
2-Acetylpyrrol	75	51	89	114	92	125
Σ Pyrazine	17	13	21	37	31	42

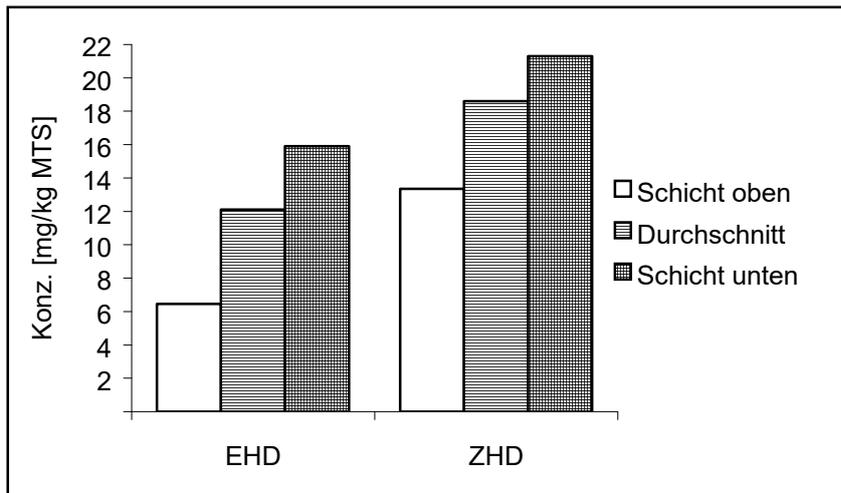


Abbildung 6.71: Summe der Streckeraldehyde im Einhorden- und Zweihordendarrmalz

6.7.2 Die Würzen

6.7.2.1 chemisch-technische Analysen

In den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen setzt sich die in den Malzen vorliegende Tendenz fort. Die Würzefarbe und die Thiobarbitursäurezahl liegen in der Pfannevoll- und in der Ausschlagwürze beim Versuch ZHD höher als beim Vergleich. Die differierenden DMS-P-Gehalte der Malze haben sich durch den Kochprozeß angeglichen. Die Gesamt-DMS-Gehalte der Ausschlagwürzen weisen keine signifikanten Unterschiede mehr auf.

Tabelle 6.113: chemisch-technische Analysen der Pfannevoll- und Ausschlagwürzen

	EHD		ZHD	
	PFV	AW	PFV	AW
Extrakt [GG-%]	10,78	11,98	11,00	11,63
Extrakt [GV-%]	11,23	12,54	11,47	12,15
Farbe [EBC]*	6,6	9,4	7,0	10,9
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1196	1184	1289	1234
FAN [mg/l]*	346	321	353	330
pH	5,77	5,63	5,79	5,66
TBZ*	28,2	45,7	33,6	54,7
DMS-P [$\mu\text{g/l}$]*	-	78	-	91
freies DMS [$\mu\text{g/l}$]*	280	48	279	42

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.7.2.2 Aromastoffe

Die Aromastoffe, die im Zuge der Maillardreaktion gebildet werden, liegen in der Pfannevollwürze bei ZHD ebenso wie im Malz in deutlich höheren Konzentrationen vor. Die in den Malzen höhere lipolytische Aktivität beim Zweihordendarrbetrieb, die sich in höheren Konzentrationen an flüchtigen Fettabbauprodukten äußert, findet in den Würzen keinen Niederschlag. Sehr wohl kann aber die stärkere Bildung von Maillardprodukten und deren Vorläufern beim Zweihordendarrbetrieb, wie sie auch die TBZ belegt, in der Pfannevoll- und Ausschlagwürze nachvollzogen werden. Hier liegen die N-Heterocyclen in der Pfannevollwürze aus dem Zweihordenmalz in deutlich höherer Konzentration vor und erfahren während der Kochung aufgrund der beim Darren gebildeten Vorläufer eine stärkere Zunahme.

Tabelle 6.114: Aromastoffe in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen
(berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	EHD		ZHD	
	PFV	AW	PFV	AW
2-Furfural	168	357	214	349
Σ Streckeraldehyde	1285	603	1568	581
Σ Fettabbauprodukte	97	62	92	56
2-Acetylpyrrol	15	29	27	42
Σ Pyrazine	3,4	4,7	6,0	7,0

6.7.3 Die Biere

6.7.3.1 chemisch-technische Analysen

Die aus den Malzen des Einhorden- und Zweihordendarrbetriebes hergestellten Biere unterscheiden sich vor allem hinsichtlich der Farbe und der Thiobarbitursäurezahl. Wie schon in Malz und Würzen festgestellt, führt die Simulation des Zweihordendarrbetriebes zu einer höheren Farbe und TBZ im Bier.

Tabelle 6.115: chemisch-technische Analysen der Biere

	EHD	ZHD
Stammwürze [GG-%]	11,87	11,66
Stammwürze [GV-%]	12,41	12,18
Alkohol [GG-%]	4,08	4,07
Alkohol [GV-%]	5,20	5,18
Extrakt scheinb. [GV-%]	2,10	1,91
Extrakt wirkl. [GG-%]	3,95	3,76
Vergärungsgrad scheinb. [%]	83,1	84,4
Vergärungsgrad wirkl. [%]	68,4	69,2
Farbe [EBC]*	8,9	10,3
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	973	1016
pH	4,46	4,49
TBZ*	38,6	45,1

* Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.7.3.2 Aromastoffe

Der höhere Gehalt des DMS-Precursors im Zweihordendarrmalz resultiert nicht in einer höheren Konzentration des freien DMS im Bier. Bei beiden Bieren liegt die Konzentration des freien DMS deutlich unter dem Grenzwert von 100 µg/l, bei dem ein Fehl aroma auftreten kann. Die Gärungsnebenprodukte beider Biere weisen keine signifikanten Unterschiede auf, was auf einen gleichmäßigen Gärverlauf beider Biere schließen läßt.

Tabelle 6.116: DMS und Gärungsnebenprodukte im frischen Bier

	EHD	ZHD
freies DMS [µg/l]*	63	45
Gesamtdiacetyl [mg/l]	0,026	0,025
Σ höheren Alkohole [mg/l]	82	85
Σ Essigsäure-Ester [mg/l]	34	32
Σ Ethylester [mg/l]	1,1	1,1

Legt man den Vertrauensbereich der Alterungskomponenten im frischen Zustand mit 1,8 % und mit 2,7 % im forciert gealterten Zustand zugrunde, so weisen die Alterungskomponenten beim Zweihordendarrbetrieb sowohl im frischen als auch forciert gealterten Zustand einen statistisch abgesicherten höheren Wert auf¹²⁰. Die beim Zweihordendarrbetrieb in stärkerem Ausmaß gebildeten Streckeraldehyde, Furane und deren Vorläufer führen zu höheren Konzentrationen dieser Aromastoffe im Bier.

Tabelle 6.117: alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	EHD		ZHD	
	frisch	forciert	frisch	forciert
3-Methylbutanal	17	25	20	28
2-Methylbutanal	5,3	7,4	6,7	8,3
2-Furfural	5,2	63	6,7	66
Phenylethanal	25	42	27	44
γ-Nonalacton	13	17	12	17
Σ Wärmeindikatoren	18	80	19	83
Σ Sauerstoffindikatoren	48	76	54	81
Σ Alterungskomponenten	75	166	85	176

Die N-Heterocyclen belegen die bei den Alterungsindikatoren festgestellte Tendenz. Vor allem bei 2-Acetylpyrrol (vgl. Abbildung 6.72) ist ersichtlich, daß die Konzentrationsdifferenz der Malze in den Bieren beider Versuchsreihen deutlich wiederzufinden ist.

Tabelle 6.118: N-Heterocyclen in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	EHD		ZHD	
	frisch	forciert	frisch	forciert
2-Acetylpyrrol	92	99	143	155
Σ Pyrazine	7,4	7,7	11	9,1
Pyrrol	0,4	1,0	0,5	1,2
Maltoxazin	0,9	0,6	1,3	1,0

¹²⁰Lustig, S.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1994

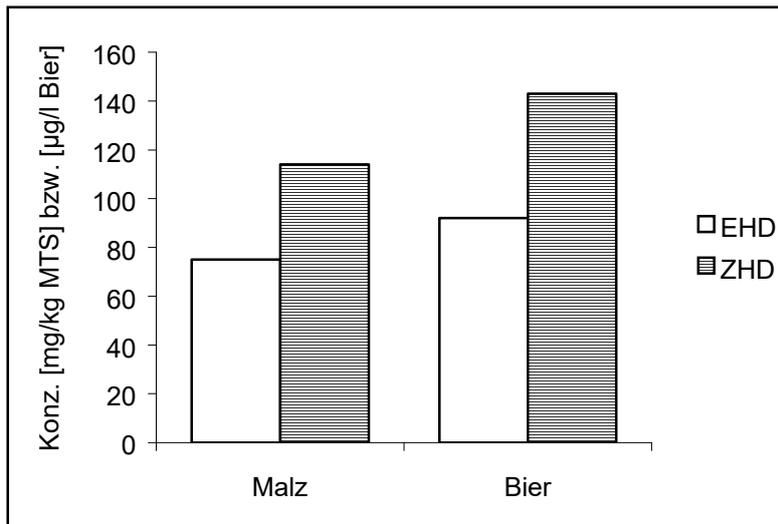


Abbildung 6.72: 2-Acetylpyrrol in den Malzen des Einhorndarr- und Zweihorndarrversuches und im frischen Bier

6.7.3.3 sensorische Analysen

Die Ergebnisse der DLG-Verkostung und der Alterungsverkostung nach Eichhorn sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Im frischen Zustand wird das Bier aus dem Zweihorndarrbetrieb um 0,3 DLG-Punkte besser bewertet in der gewichteten Note als das aus dem Einhorndarrmalz hergestellte Vergleichsbier. Die bessere Beurteilung des Zweihorndenbieres ist auf den insgesamt runderen und weicheren Charakter dieses Bieres zurückzuführen. Das Bier aus dem Einhorndarrbetrieb weist zudem eine breite Bittere auf, die zu einer Abwertung führte.

Im forciert gealterten Zustand ist bei beiden Bieren ein deutlicher Oxidationsgeschmack feststellbar, der beim Bier aus dem Einhorndarrbetrieb stärker ausgeprägt ist, und daher mit einer um 0,2 DLG-Punkte schlechteren Bewertung einhergeht. Nach dem Alterungsverkostungsschema führt dieser Umstand zu einer Differenz zwischen beiden Bieren von 0,5 Punkten und in einem Abfall der Akzeptanz des Einhorndenbieres auf 20 %.

Den Ergebnissen der Verkostung zufolge wird das Bier aus dem Zweihorndarrbetrieb insgesamt sowohl im frischen als auch im forciert gealterten Zustand deutlich besser bewertet.

Tabelle 6.119: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen und forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
EHD frisch	3,6	3,4	4,0	4,0	3,2	3,6
ZHD frisch	3,9	3,9	4,1	3,8	3,7	3,9
EHD forciert	3,0	2,9	3,8	3,8	3,2	3,2
ZHD forciert	3,3	3,1	4,0	3,8	3,2	3,4

Tabelle 6.120: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
EHD	1,1	100	2,3	20
ZHD	1,0	100	1,8	80

6.7.4 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Arbeitsweise des Zweihordendarrbetriebes resultiert aufgrund der beinahe 30 Stunden dauernden Schwelkzeit vor allem in der oberen Malzschicht in einer intensiveren cytolytischen, proteolytischen und amylolytischen Lösung im Vergleich zum Einhordenhochleistungsdarrbetrieb. Die weitgehendere Lösung bedingt aber auch einen höheren DMS-P-Gehalt und aufgrund der im optimalen Temperaturbereich länger wirksamen lipolytischen Enzyme höhere Konzentrationen an flüchtigen Fettabbauprodukten. Die beim Schwelken in vermehrtem Ausmaß gebildeten niedermolekularen Zucker- und Eiweißverbindungen führen beim Zweihordendarrmalz zu mehr flüchtigen als auch hochmolekularen Maillardprodukten, was eine höhere Malzfarbe und TBZ und höhere Konzentrationen an Streckeraldehyden, Furanen und N-Heterocyclen im Malz zur Folge hat.

In der Würze und im Bier aus dem Zweihordendarrmalz sind daher auch höhere Konzentrationen an thermisch gebildeten Aromastoffen vorzufinden als auch höhere TBZ-Werte im Vergleich zu den Würzen und Bieren des Einhordendarrmalzes. Dies führt auch zu etwas höheren Konzentrationen der Alterungskomponenten im Bier aus dem Zweihordendarrversuch im frischen und forciert gealterten Zustand und zu einer dunkleren Farbe. Sensorisch wird das Bier aus dem Zweihordendarrmalz dagegen sowohl im frischen als auch forciert gealterten Zustand eindeutig besser bewertet und besitzt zudem eine bessere Geschmacksstabilität.

Die lange Schwelkphase beim Zweihordendarrbetrieb und die damit einhergehenden in stärkerem Ausmaß ablaufenden enzymatischen Abbauvorgänge resultieren in ähnlicher Weise wie

bei der Arbeitsweise des Keimdarrkastens (vgl. 6.3) insgesamt in einer besseren Bierqualität, wenn man von der um ca. 1,5 EBC-Einheiten höheren Bierfarbe absieht.

6.8 Variation des Schwelkverfahrens bei der Herstellung von dunklem Malz

Die bei der Herstellung von dunklem Malz angewandten Rösttemperaturen im Bereich von 100 bis 105 °C sind verantwortlich für die Farb- und Aromabildung im Laufe der Maillardreaktion. Von entscheidendem Einfluß für ein weitreichendes Ablaufen dieser Reaktionen ist das Vorhandensein der dafür notwendigen Vorläufer. Um die Bedingungen dafür zu schaffen, wird einerseits bei der Keimung eine maximale Keimgutfeuchte von 46 % angewendet, woraus ein entsprechend hoher Eiweißlösungsgrad resultiert. Zum anderen wird ein für die Herstellung von dunklem Malz übliches Schwelkverfahren praktiziert, das die weitere Bildung von Vorläufern für die in der Röstphase ablaufende Maillardreaktion fördert.

Die Durchführung der Darrversuche ist in Kapitel 5.8 beschrieben. Die beiden Versuche werden folgendermaßen abgekürzt:

HS = Helle Schwelke

DS = Dunkle Schwelke

Die Darrversuche unterscheiden sich nur in der Schwelkführung, das Aufheizen und das Rösten erfolgen jeweils nach dem gleichen Verfahren.

Um eine möglichst weitreichende Aussage auf die durch das dunkle Malz eingebrachten Aromastoffe zu erhalten und um die für ein dunkles Bier notwendige Farbe zu erzielen, wird für die Schüttung beider Biere ein Dunkelmalzanteil von 75 % gewählt. Das helle Malz wird aus der Malzcharge der Abdarrversuche mit einer maximalen Abdarrtemperatur von 86 °C entnommen.

6.8.1 Die Malze

6.8.1.1 chemisch-technische Analysen

Die dunkle Schwelke mit schon anfänglicher Umluftverwendung resultiert im fertigen Malz in einem höheren Wassergehalt. Durch die zu Beginn des Aufheizens noch nicht so weitreichende Trocknung des Schwelkmalzes ist eine stärkere Enzymschädigung zu verzeichnen, die im Falle der Amylasen mit einer längeren Verzuckerungszeit und einem niedrigeren Endvergärungsgrad

und im Falle der β -Glucanasen mit einer höheren Viskosität zu Buche schlägt. Mitverantwortlich für die längere Verzuckerungszeit und den niedrigeren Endvergärungsgrad bei der dunklen Schwelke kann die langsamere Trocknung und somit Konfrontation des Grün- bzw. Schwelkmalzes mit höheren Temperaturen bei noch hohen Wassergehalten sein. Auf eine weniger weitreichende Trocknung kann auch der höhere Anteil an ganz- und teilglasigen Körnern zurückgeführt werden. Nicht ganz eindeutig zuzuordnen ist der niedrigere Extraktgehalt und der niedrigere Gehalt an löslichem Stickstoff bei der dunklen Schwelke. Der "Brühprozeß" bei durchschnittlichen Temperaturen von 40 bis 45 °C und 45 % relativer Feuchte im Schwelkmalz fördert den Abbau zu niedermolekularen Substanzen (Aminosäuren und Zuckern), die nicht mehr aufgebaut werden. Sie liegen als Vorläufer der Maillardreaktion vor, sodaß der niedrigere Gehalt an niedermolekularen Zuckern und Stickstoffverbindungen auf die in starkem Ausmaß ablaufende Melanoidin- und Aromastoffbildung und den Verbrauch dieser Vorläufer zurückgeführt werden kann. Diese äußert sich beim Versuch DS mit einer ungefähr doppelt so hohen Farbe, Kochfarbe und Thiobarbitursäurezahl im Gegensatz zum Darrversuch mit der hellen Schwelke, als auch in einem niedrigeren pH-Wert aufgrund der gebildeten Maillardprodukte. Die in beiden Malzen sehr niedrige Konzentration des DMS-Precursors ist auf die weitgehende thermische Spaltung bei der 4,5 Stunden andauernden Rösttemperatur von 100 °C zurückzuführen.

Tabelle 6.121: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Malz

	HS	DS
Wassergehalt [%]	3,0	3,8
Extrakt Feinschrot lfr. [%]	77,3	75,8
Extrakt Feinschrot wfr. [%]	79,7	78,8
MS-Differenz EBC [%]	1,3	1,8
Viskosität [mPa.s] (bezogen auf 8,6 %)	1,523	1,580
Friabilimeter [%]	83	72
Friabilimeter teilglasig [%]	17	28
Friabilimeter ganzglasig [%]	1,2	2,2
Verzuckerungszeit [min]	10-15	25-30
Endvergärungsgrad [%]	79	72
Ablauf der Würze	normal	normal
Farbe [EBC]	14,0	29,0
Kochfarbe [EBC]	23,0	37,0
Eiweiß wfr. [%]	10,7	10,9
löslicher Stickstoff [mg/100g MTS]	971	950
Eiweißlösungsgrad [%]	56,7	54,5
FAN [mg/100g MTS]	176	186
VZ 45 °C [%]	48,8	50,4
pH der Kongreßwürze	5,66	5,54
TBZ (Kaltauszug)	51	119
TBZ (Kongreßwürze)	65	136
DMS-P [mg/kg MTS]	1,2	0,8

6.8.1.2 Aromastoffe

Zum Ende des Schwelkens nach einer Darrzeit von 10 Stunden lassen sich bei den mit unterschiedlichen Schwelkverfahren hergestellten Malzen schon Unterschiede in der Aromastoffkonzentration feststellen, wie in Tabelle 6.122 aufgeführt ist. Bei den thermisch gebildeten Aromastoffen sind nur geringe Unterschiede feststellbar. So liegt 2-Furfural nach der hellen Schwelke in der oberen Schicht wegen der weitgehenderen Trocknung und damit bereits höher vorliegenden Temperatur bereits in einer Konzentration von 25 µg/kg MTS vor, wohingegen nach der dunklen Schwelke dieser Aromastoff in der oberen Schicht nicht nachweisbar ist. Bei den Streckeraldehyden sind bei Schwelkende noch keine Konzentrationsunterschiede ersichtlich.

Die meisten Fettabbauprodukte, wie z.B. Hexanal, erfahren durch die langsame Trocknung und den damit einhergehenden mäßigen Temperaturen während der dunklen Schwelke noch eine vermehrte Zunahme in der oberen Schicht.

Tabelle 6.122: Aromastoffe im Malz bei Schwelkende

Aromastoff [µg/kg MTS]	HS		DS	
	nach 10 h S. oben	nach 10 h S. unten	nach 10 h S. oben	nach 10 h S. unten
2-Furfural	25	46	Sp.	38
Σ Streckeraldehyde	1345	1868	1290	1911
Hexanal	3825	2474	7047	2503

Im Darrmalz liegen gemäß den Farben und der TBZ im Malz die Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen bei der dunklen Schwelke in ungefähr doppelt so hoher Konzentration vor wie bei der hellen Schwelke, wie es auch Abbildung 6.73 am Beispiel von 2-Acetylpyrrol im Malz verdeutlicht. Die Fettabbauprodukte weisen zwar aufgrund der stärkeren Bildung während der Schwelke im Malz DS deutlich höhere Konzentrationen auf, doch haben sich die Konzentrationen durch den Röstprozeß in beiden Malzen angeglichen.

Tabelle 6.123: Aromastoffe im Malz

Aromastoff [µg/kg MTS]	Durchschnitt	HS		Durchschnitt	DS	
		Schicht oben	Schicht unten		Schicht oben	Schicht unten
2-Furfural	2872	2384	2936	5468	3739	5563
Σ Streckeraldehyde	30931	28869	36893	48157	39642	52607
Σ Fettabbauprodukte	1664	1727	1305	1821	1938	1339
2-Acetylpyrrol	1088	729	1425	2383	1835	2843
Σ Pyrazine	430	363	487	528	467	632

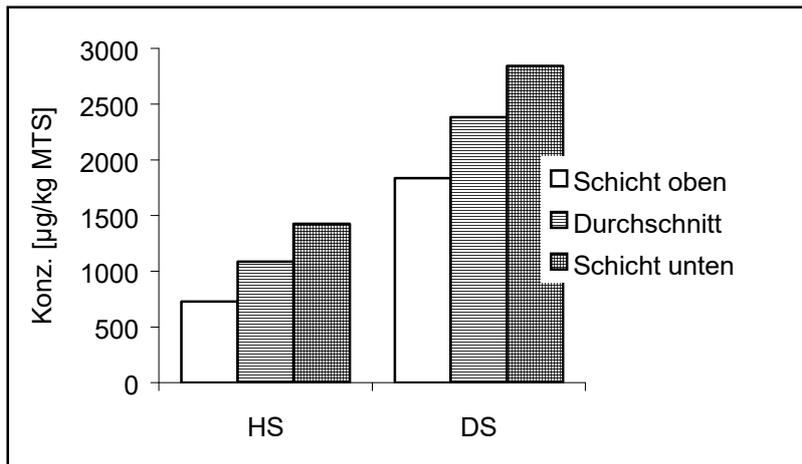


Abbildung 6.73: 2-Acetylpyrrol im Malz

6.8.2 Die Würzen

6.8.2.1 chemisch-technische Analysen

Pfannevoll- und Ausschlagwürze der dunklen Schwelke weisen wie im Malz ungefähr doppelt so hohe Werte bei Farbe und TBZ auf wie die Würzen der hellen Schwelke. Der pH-Wert der Kongreßwürzen spiegelt sich auch in den Würzen beider Sude wider. Der sehr hohe FAN-Gehalt beider Würzen ist auf die intensive Malzauflösung zurückzuführen.

Tabelle 6.124: chemisch-technische Analysen der Pfannevoll- und Ausschlagwürze

	HS		DS	
	PFV	AW	PFV	AW
Extrakt [GG-%]	11,09	11,94	10,77	11,74
Extrakt [GV-%]	11,56	12,49	11,21	12,27
Farbe [EBC]*	23	32	49	64
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1352	1275	1303	1292
FAN [mg/l]*	334	328	343	329
pH	5,56	5,43	5,39	5,24
TBZ*	62	117	126	251
DMS-P [µg/l]*	-	63	-	74
freies DMS [µg/l]*	272	23	271	24

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.8.2.2 Aromastoffe

2-Furfural und 2-Acetylpyrrol erfahren die stärkste Zuwachsrate beim Würzekochen, wobei 2-Acetylpyrrol bei den Würzen der dunklen Schwelke wie in den Malzen die doppelte Konzentration im Vergleich zur hellen Schwelke aufweist. Die in den Malzen zwischen heller und dunkler Schwelke deutlich vorliegenden Konzentrationsunterschiede bei den Aromastoffen, deren Ausdampfung beim Würzekochen die Neubildung überwiegt, ist in den Ausschlagwürzen nicht mehr festzustellen. Dies ist anhand der Streckeraldehyde und Pyrazine ersichtlich. Ebenso liegen die Fettabbauprodukte bei beiden Versuchen in den Ausschlagwürzen in denselben Konzentrationen vor.

*Tabelle 6.125: Aromastoffe in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen
(berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)*

Aromastoff [µg/l]	HS		DS	
	PFV	AW	PFV	AW
2-Furfural	476	611	680	818
Σ Streckeraldehyde	2921	970	2981	1232
Σ Fettabbauprodukte	81	42	63	41
2-Acetylpyrrol	157	185	367	412
Σ Pyrazine	60	34	63	43

6.8.3 Die Biere

6.8.3.1 chemisch-technische Analysen

In den Bieren wirkt sich das dunkle Schwelkverfahren in einer ungefähr doppelt so hohen Farbe und Thiobarbitursäurezahl gegenüber der hellen Schwelke aus. Zudem führt der niedrigere Würze-pH auch zu einem günstigeren Bier-pH.

Tabelle 6.126: chemisch-technische Analysen der Biere

	HS	DS
Stammwürze [GG-%]	11,75	11,66
Stammwürze [GV-%]	12,29	12,19
Alkohol [GG-%]	3,90	3,76
Alkohol [GV-%]	4,97	4,80
Extrakt scheinb. [GV-%]	2,43	2,67
Extrakt wirkl. [GG-%]	4,19	4,36
Vergärungsg. scheinb. [%]	80,3	78,1
Vergärungsg.wirkl. [%]	65,6	63,9
Farbe [EBC]*	33	60
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1099	1117
pH	4,67	4,43
TBZ*	98	220

* Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.8.3.2 Aromastoffe

Die Gärungsnebenprodukte der beiden mit unterschiedlichen Schwelkverfahren hergestellten dunklen Biere liegen im gleichen Konzentrationsbereich. Das freie DMS weist bei der dunklen Schwelke einen um 19 µg/l niedrigeren Wert im Bier auf, was auf den niedrigeren Gehalt des Malzes zurückzuführen ist.

Tabelle 6.127: DMS und Gärungsnebenprodukte im frischen Bier

	HS	DS
freies DMS [µg/l]*	61	42
Gesamtdiacetyl [mg/l]	0,025	0,024
Σ höheren Alkohole [mg/l]	84	86
Σ Essigsäure-Ester [mg/l]	28	29
Σ Ethylester [mg/l]	1,2	1,1

Bei den alterungsrelevanten Aromastoffen treten schon im frischen Zustand deutliche Unterschiede zwischen beiden Bieren auf. Das dunkle Bier mit der hellen Schwelke besitzt, verglichen mit einem hellen untergärigen Bier, leicht erhöhte Werte im frischen und forciert gealterten Zustand. Dagegen würde man beim dunklen Bier mit der dunklen Schwelke bezogen auf die in hellem Bier üblichen Werte von einem sehr fortgeschrittenen Alterungsstadium sprechen.

Tabelle 6.128: alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	HS		DS	
	frisch	forciert	frisch	forciert
3-Methylbutanal	31	57	43	84
2-Methylbutanal	10	19	18	33
2-Furfural	5,9	69	6,5	110
Phenylethanal	38	72	65	107
γ-Nonalacton	11	14	13	18
Σ Wärmeindikatoren	17	82	19	127
Σ Sauerstoffindikatoren	80	149	127	226
Σ Alterungskomponenten	106	243	162	370

Die N-Heterocyclen geben die in den dunklen Malzen vorgefundenen Verhältnisse deutlich wieder. Bei 2-Acetylpyrrol ist die im Malz vorgefundene doppelt so hohe Konzentration beim Malz mit dunkler Schwelke auch im Bier wiederzufinden, wie aus Abbildung 6.74 hervorgeht. Die Konzentration von 2-Acetylpyrrol im Malz wurde gemäß des Schüttungsanteils des hellen und des dunklen Malzes rechnerisch ermittelt.

Tabelle 6.129: N-Heterocyclen in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	HS		DS	
	frisch	forciert	frisch	forciert
2-Acetylpyrrol	550	576	1036	1133
Σ Pyrazine	42	38	52	48
Pyrrol	1,5	2,6	1,3	2,4
Maltoxazin	4,6	4,1	8,8	7,7

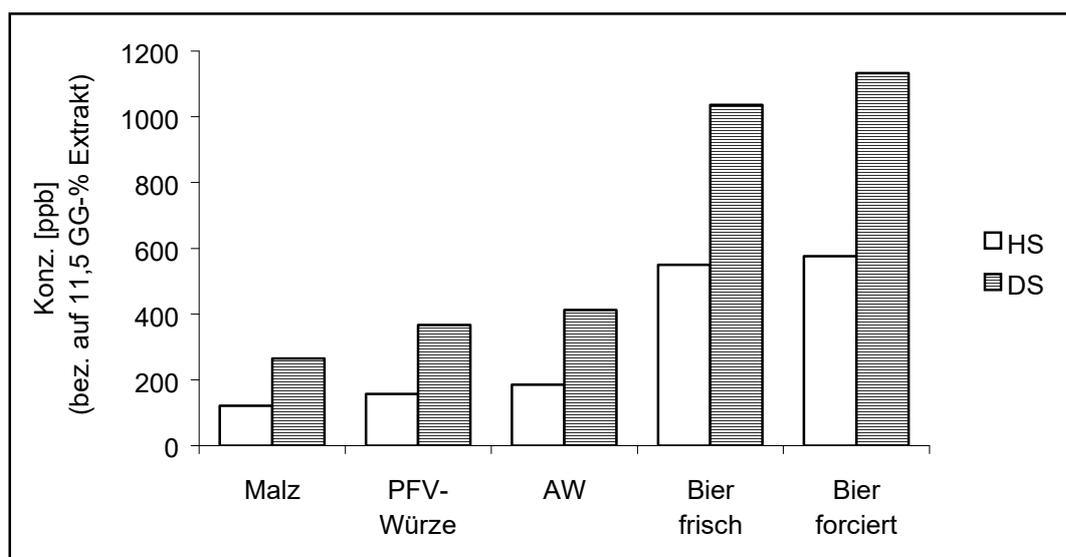


Abbildung 6.74: 2-Acetylpyrrol im Verlauf der Bierbereitung

6.8.3.3 sensorische Analysen

Beide Biere besitzen im frischen Zustand ein intensives und angenehmes Malzaroma und werden fast gleich bewertet. Bei Bier DS ist im Trunk eine leichte Dunkelmalzbittere feststellbar, die zu einem um 0,1 DLG-Punkte schlechteren Gesamtergebnis im frischen Zustand führt.

Im forciert gealterten Zustand weisen beide Biere einen leichten Oxidationsgeschmack auf und auch hier führt die Malzbittere bei Bier DS zu einer etwas schlechteren Bewertung. Das intensive Malzaroma ist bei beiden dunklen Bieren in diesem Alterungsstadium aber noch voll erhalten.

Tabelle 6.130: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen und forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
HS frisch	4,0	4,2	4,0	4,0	4,0	4,1
DS frisch	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
HS forciert	3,3	3,2	3,8	4,0	3,8	3,6
DS forciert	3,0	3,2	4,0	3,8	3,5	3,4

Tabelle 6.131: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
HS	1,0	100	1,9	100
DS	1,0	100	2,0	100

6.8.4 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Anwendung einer dunklen Schwelke bei der Herstellung von dunklem Malz mit schon anfänglicher Umluftverwendung und dem Einhalten von Rasten zur Bildung von Vorläufersubstanzen für die Maillardreaktionen führt zu einer doppelt so hohen Malzfarbe und

Thiobarbitursäurezahl und zu ungefähr doppelt so hohen Konzentrationen an Streckeraldehyden, Furanen und N-Heterocyclen im Malz im Vergleich zu einem mit einer hellen Schwelke hergestellten dunklen Malz. Durch die zu Beginn des Aufheizens noch nicht so weitreichende Trocknung ist im Darrmalz der dunklen Schwelke eine stärkere Enzymschädigung festzustellen.

Die in den dunklen Malzen aufgrund der Schwelkverfahren in unterschiedlich starkem Ausmaß gebildeten Maillardreaktionsprodukte finden sich in den daraus hergestellten Würzen und Biere

wieder. Das Bier mit einem Anteil von 75 % Dunkelmalz mit dunkler Schwelke weist gegenüber dem Bier mit demselben Anteil dunklen Malzes mit heller Schwelke eine doppelt so hohe Farbe, Thiobarbitursäurezahl und Konzentration an N-Heterocyclen auf und zudem einen deutlich niedrigeren pH-Wert. Beide Biere besitzen im frischen Zustand ein charakteristisches, intensives Dunkelmalzaroma, das auch im forciert gealterten Zustand noch vorhanden ist. Obwohl die alterungsrelevanten Aromastoffe bei dem Bier mit dunkler Schwelke sowohl im frischen als auch im forciert gealterten Zustand deutlich höhere Konzentrationen aufweisen, ist nur ein geringer Abfall in der Geschmacksstabilität gegenüber dem Bier mit heller Schwelke festzustellen. Das bedeutet, daß die alterungsrelevanten Aromastoffe für die Bewertung der Geschmacksstabilität dunkler Biere mit einem hohen Dunkelmalzanteil nicht als Alterungsindikatoren geeignet sind.

6.9 Variation der Malzschüttung bei der Herstellung dunkler Biere

Die aus der vorangegangenen Versuchsreihe gewonnene Erkenntnis (vgl. 6.8), daß ein hoher Schüttungsanteil von dunklem Malz ungeachtet der hohen Konzentration an alterungsrelevanten Aromastoffen sehr geschmacksstabile Biere hervorbringt, war der Ausgangspunkt für zwei weitere Versuchsreihen. Dabei werden in unterschiedlichen Schüttungsanteilen aus den mit heller und dunkler Schwelke hergestellten dunklen Malzen dunkle Biere im 1,5 kg-Schüttungsmaßstab hergestellt. Der Schüttungsanteil des hellen Malzes wird durch das Malz mit einer Abdarrtemperatur von 86 °C aus den Abdarrversuchen eingebracht.

6.9.1 Unterschiedlicher Schüttungsanteil von dunklem Malz

In dieser Versuchsreihe soll untersucht werden, wie sich ein unterschiedlich hoher Malzschüttungsanteil von dunklem Malz mit dunkler Schwelke auf das Bieraroma und die Geschmacksstabilität auswirkt.

Über die Zusammensetzung der Malzschüttung der drei Sude FS1, FS2 und FS3 gibt Tabelle 6.132 Aufschluß. Der Versuch FS3 entspricht in seiner Schüttungszusammensetzung dem Versuch DS aus Kapitel 6.8 mit dem Unterschied, daß Versuch FS3 im 1,5 kg Schüttungsmaßstab eingebraut ist.

Tabelle 6.132: Malzschüttung der Versuche FS1 bis FS3

	dunkles Malz mit dunkler Schwelke	helles Malz
FS1	25 %	75 %
FS2	50 %	50 %
FS3	75 %	25 %

6.9.1.1 Die Würzen

6.9.1.1.1 chemisch-technische Analysen

Die Farbe und Thiobarbitursäurezahl in der Pfannevoll- und Ausschlagwürze nehmen entsprechend dem Anteil des dunklen Malzes an der Schüttung zu. Bei genauerer Betrachtung, wie in Abbildung 6.75 dargestellt, fällt auf, daß mit steigendem Dunkelmalzanteil ein überproportional starker Farbanstieg in den Würzen zu verzeichnen ist. Die Zunahme der TBZ mit höherem Anteil an dunklem Malz erfolgt dagegen weitgehend linear, wie aus Abbildung 6.76 hervorgeht. Bedingt durch die sauer reagierenden Maillardprodukte ist eine Aciditätserhöhung mit wachsendem Anteil an dunklem Malz in den Würzen festzustellen, die sich in einem linearen Abfall des pH-Wertes gemäß des Dunkelmalzanteils äußert.

Schon im dunklen Malz ist wegen der thermischen Belastung und der damit verbundenen Umsetzung und Verflüchtigung ein niedriger DMS-P-Gehalt vorhanden, was zu einem deutlich geringeren Gehalt in Würze FS3 im Vergleich zu FS2 und FS1 führt.

Tabelle 6.133: chemisch-technische Analysen der Pfannevoll- und Ausschlagwürzen

	PFV			AW		
	FS1	FS2	FS3	FS1	FS2	FS3
Extrakt [GG-%]	9,85	9,78	9,80	11,81	11,81	11,80
Extrakt [GV-%]	10,22	10,14	10,20	12,35	12,35	12,35
Farbe [EBC]*	9,5	16	31	15	23	47
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1281	1289	1306	1114	1119	1126
FAN [mg/l]*	-	-	-	286	297	295
pH	5,59	5,48	5,33	5,34	5,18	5,06
TBZ*	58	91	116	88	122	167
DMS-P [μ g/l]*	-	-	-	89	72	51
freies DMS [μ g/l]*	-	-	-	40	38	43

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

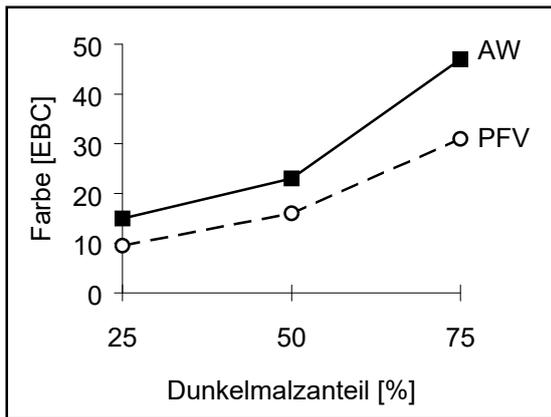


Abbildung 6.75: Farbe in den Würzen

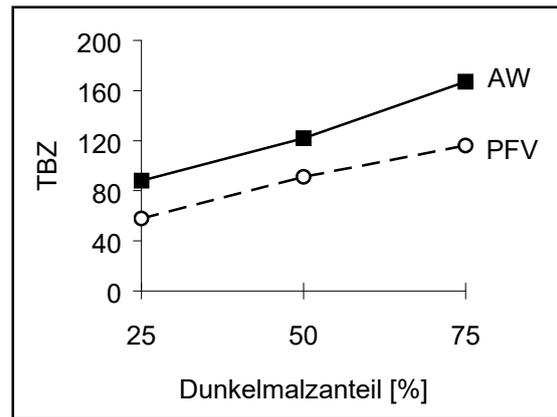


Abbildung 6.76: TBZ in den Würzen

6.9.1.1.2 Aromastoffe

Die im Rahmen der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffe nehmen ebenfalls wie die Thiobarbitursäurezahl mit dem Schüttungsanteil des dunklen Malzes in den Würzen zu. Eine Erhöhung der Konzentration durch die thermische Belastung beim Würzekochen erfahren lediglich 2-Acetylfuran und 2-Acetylpyrrol. Die Streckeraldehyde werden während des Würzekochens bei allen drei Chargen gleichermaßen um etwa 70 % der in den Pfannevollwürzen vorliegenden Konzentrationen ausgetrieben. Die Fettabbauprodukte, die bei höherem Dunkelmalzanteil einen höheren Gehalt in der Pfannevollwürze besitzen, werden beim Kochen stark ausgedampft. Bei Versuch FS3 mit 75 % Dunkelmalz liegt in der Ausschlagwürze jedoch noch ein höherer Gehalt der Fettabbauprodukte gegenüber FS1 und FS2 vor.

Tabelle 6.134: Aromastoffe in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen
(berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Aromastoff [µg/l]	PFV			AW		
	FS1	FS2	FS3	FS1	FS2	FS3
2-Furfural	305	489	701	301	446	667
Σ Streckeraldehyde	2147	2901	3812	613	805	1053
Σ Fettabbauprodukte	82	79	88	25	26	33
2-Acetylpyrrol	105	196	302	124	269	402
Σ Pyrazine	22	43	58	8,2	13	15

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.9.1.2 Die Biere

6.9.1.2.1 chemisch-technische Analysen

In den Bieren erreicht die Charge FS3 mit 75 % Dunkelmalzanteil erwartungsgemäß die höchsten Werte bei Farbe und TBZ und den niedrigsten pH-Wert. Im Gegensatz zu den Würzen ist in den Bieren ein linearer Anstieg der Farbe mit zunehmendem Dunkelmalzanteil zu verzeichnen.

Tabelle 6.135: chemisch-technische Analysen der Biere

	FS1	FS2	FS3
Stammwürze [GG-%]	11,60	11,37	11,46
Stammwürze [GV-%]	12,12	11,86	11,96
Alkohol [GG-%]	3,98	3,80	3,70
Alkohol [GV-%]	5,07	4,85	4,72
Extrakt scheinb. [GV-%]	2,06	2,24	2,59
Extrakt wirkl. [GG-%]	3,87	3,97	4,27
Vergärungsg. scheinb. [%]	83,0	81,1	78,3
Vergärungsg.wirkl. [%]	67,9	66,3	64,0
Farbe [EBC]*	23	38	56
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	945	1005	1037
pH	4,52	4,55	4,49
TBZ*	101	163	242

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.9.1.2.2 Aromastoffe

Die in den Würzen vorliegenden unterschiedlich hohen DMS-P-Gehalte haben keine Auswirkung auf die Konzentration des freien DMS in den Bieren. Bier FS3 mit 75 % Dunkelmalzanteil weist die niedrigste Konzentration an höheren Alkoholen auf, was mit dem langsameren Gärverlauf, der sich auch in einem niedrigeren Ausstoßvergärungsgrad ausdrückt, zusammenhängen dürfte.

Tabelle 6.136: DMS und Gärungsnebenprodukte im frischen Bier

	FS1	FS2	FS3
freies DMS [µg/l]	54	52	56
Gesamtdiacetyl [mg/l]	0,019	0,020	0,021
Σ höheren Alkohole [mg/l]	98	95	94
Σ Essigsäure-Ester [mg/l]	11	11	11
Σ Ethylester [mg/l]	0,8	0,7	0,7

Die Wärmeindikatoren und Alterungskomponenten zeigen mit höherem Dunkelmalzanteil sowohl in den frischen als auch in den forciert gealterten Bieren eine Zunahme. 2-Furfural liegt in den frischen Bieren in sehr niedriger und fast gleich hoher Konzentration vor und erfährt eine starke Zunahme bei der forcierten Alterung. Bei 75 % Dunkelmalzanteil erfolgt gegenüber 50 % Dunkelmalzanteil kein weiterer Anstieg mehr im forciert gealterten Bier, obwohl in der Ausschlagwürze noch eine deutlich höhere Konzentration im Vergleich zu 50 % Dunkelmalzanteil zu verzeichnen ist. Ebenso fällt die Zunahme der Alterungskomponenten im gealterten Zustand mit höherem Dunkelmalzanteil niedriger aus (vgl. Abbildung 6.77).

Tabelle 6.137: alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	frisch			forciert gealtert		
	FS1	FS2	FS3	FS1	FS2	FS3
3-Methylbutanal	21	28	31	35	56	63
2-Methylbutanal	8,7	12	14	13	27	30
2-Furfural	5,0	5,7	6,0	71	107	106
Phenylethanal	37	51	59	63	87	105
γ-Nonalacton	9,4	9,9	8,2	16	15	14
Σ Wärmeindikatoren	14	16	14	87	122	121
Σ Sauerstoffindikatoren	67	92	106	113	171	200
Σ Alterungskomponenten	84	108	123	208	296	324

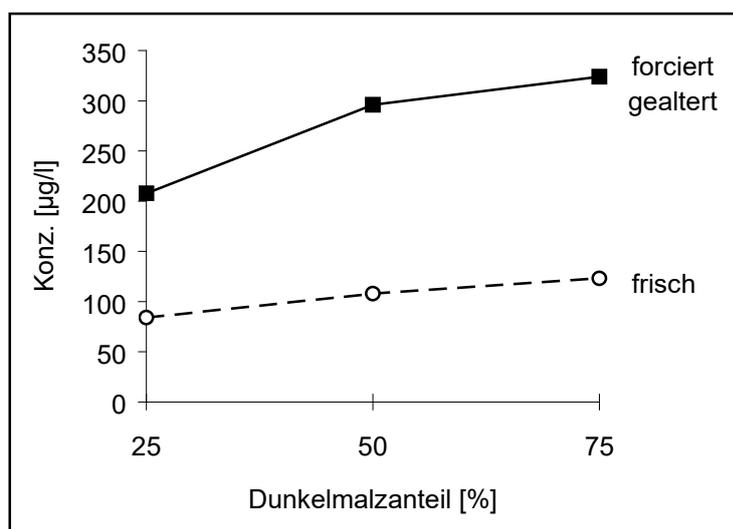


Abbildung 6.77: Alterungskomponenten im Bier

2-Acetylpyrrol und der Großteil der N-Heterocyclen zeigen entsprechend den durch das dunkle Malz eingebrachten und in den Würzen vorliegenden Konzentrationen einen linearen Anstieg mit höherer Dunkelmalzschüttung.

*Tabelle 6.138: N-Heterocyclen in den frischen und forciert gealterten Bieren
(berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)*

Substanz [µg/l]	frisch			forciert gealtert		
	FS1	FS2	FS3	FS1	FS2	FS3
2-Acetylpyrrol	517	800	1123	509	793	1221
Σ Pyrazine	8,6	14	17	9,7	12	20
Pyrrol	0,9	0,8	1,2	1,3	1,5	1,5
Maltoxazin	5,9	8,4	11	4,5	6,6	9,7

6.9.1.2.3 sensorische Analysen

Die Ergebnisse der sensorischen Untersuchungen sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Im frischen Zustand wird Bier FS3 mit 75 % Dunkelmalzanteil am besten bewertet. Grund für die gute Beurteilung ist ein intensives, charakteristisches Dunkelmalzaroma, das in den Bieren FS1 und FS2 deutlich weniger ausgeprägt ist. Die beiden zuletzt genannten Biere weisen im Trunk schon im frischen Zustand einen leichten Oxidationsgeschmack und eine etwas unangenehm malzige Note auf.

Im forciert gealterten Zustand erreicht Bier FS1 mit 25 % Dunkelmalzanteil mit 0,1 DLG-punkten Vorsprung die beste Wertung. Die Biere FS2 und FS3 mit höherem Dunkelmalzanteil weisen vor allem im Trunk einen intensiveren Oxidationsgeschmack auf und werden daher bei der Alterungsverkostung nach Eichhorn deutlich gegenüber Bier FS1 abgewertet.

Tabelle 6.139: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
FS1	4,0	3,6	4,0	4,0	4,0	3,9
FS2	4,0	3,6	4,0	3,6	4,0	3,9
FS3	4,2	4,0	4,1	4,0	4,0	4,1

Tabelle 6.140: Ergebnisse der DLG-Verkostung im forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
FS1	3,2	3,0	3,8	3,8	3,8	3,5
FS2	3,0	3,0	3,8	3,8	3,8	3,4
FS3	3,0	3,0	4,0	4,0	3,6	3,4

Tabelle 6.141: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
FS1	1,2	100	2,2	80
FS2	1,2	100	2,6	60
FS3	1,0	100	2,6	60

6.9.1.3 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Ein zunehmender Schüttungsanteil von dunklem Malz resultiert in einem Anstieg von Farbe, Thiobarbitursäurezahl und den bei der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffen in den daraus hergestellten Würzen und Bieren. Der höchste zugesetzte Anteil von dunklem Malz von 75 % ergibt bei der sensorischen Beurteilung im frischen Zustand das beste Bier mit einem intensiven, charakteristischen Dunkelmalzaroma. Obwohl mit höherem Dunkelmalzanteil ein deutlicher Anstieg der Alterungskomponenten im forciert gealterten Zustand einhergeht, fallen die Biere mit 50 und 75 % Dunkelmalzanteil in der Geschmacksstabilität nur leicht ab gegenüber dem Bier mit nur 25 % Anteil von dunklem Malz an der Schüttung.

6.9.2 Verschiedene dunkle Spezialmalze bei gleicher Gesamtfarbe der Malzschüttung

Da in dunklen Bieren zumeist eine bestimmte Farbtiefe angestrebt wird, werden in dieser Versuchsreihe dunkle Biere mit unterschiedlichen dunklen Spezialmalzen hergestellt, die eine gleiche Gesamtfarbe der Malzschüttung aufweisen. Der Anteil der einzelnen dunklen Spezialmalze an der Malzschüttung wird berechnet, um bei allen drei Chargen die gleiche Gesamtfarbe von 22,8 EBC-Einheiten zu erzielen.

In Tabelle 6.142 ist die Zusammensetzung der Malzschüttungen der drei Versuchssude aufgeführt. Die Charge FS4 wird mit 75 % dunklem Malz mit dunkler Schwelke (DS) und mit 25 % hellem Malz hergestellt und entspricht in der Schüttungszusammensetzung der Charge FS3 (vgl. 6.9.1). Bei Charge FS5 wird anstelle des dunklen Malzes mit dunkler Schwelke das mit heller Schwelke wie unter 6.8 hergestellte dunkle Malz (HS) verwendet. Da letzteres Malz nur eine halb so hohe Farbe besitzt, ist es notwendig noch 0,9 % Farbmalz mit 1300 EBC der Malzschüttung zuzusetzen, um dieselbe Gesamtfarbe zu erreichen. Bei dem verwendeten Farbmalz handelt es sich um ein geschältes CARAFA[®] SPEZIAL-Farbmalz der Firma Weyermann in

Bamberg. Die Malzschüttung der Charge FS6 setzt sich nur aus hellem Malz und 1,5 % Farbmalz zusammen.

Tabelle 6.142: Malzschüttung der Versuchsreihen FS4 bis FS6

	dunkles Malz mit dunkler Schwelke	dunkles Malz mit heller Schwelke	helles Malz	Farbmalz
Farbe [EBC]	29,0	14,0	4,0	1300
FS4	75 %		25 %	
FS5		75 %	24,1 %	0,9 %
FS6			98,5 %	1,5 %

6.9.2.1 Die Malze

6.9.2.1.1 Aromastoffe

Die Konzentration einiger Aromastoffe des verwendeten Farbmalzes sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die vollständige Liste aller im Farbmalz bestimmten Aromastoffe befindet sich im Anhang in den Tabellen AH 37 und 38. Zum Vergleich sind auch die Aromastoffgehalte der in dieser Versuchsreihe verwendeten anderen Malze aufgeführt.

Die extremen Rösttemperaturen bei der Herstellung des Farbmalzes begünstigen vor allem die Bildung von Furanen, wie 2-Furfural, 2-Acetylfuran und Dihy-5,5-dime-2(3H)-furanon, und die Bildung von Pyrazinen, vor allem von Pyrazin und 2-Methylpyrazin. Auffallend sind aber auch die hohen Gehalte an Fettabbauprodukten im Farbmalz, die die Konzentrationen des hellen Malzes um mehr als das doppelte übersteigen. Die Streckeraldehyde weisen mit Ausnahme von Benzaldehyd vergleichsweise niedrige Konzentrationen auf.

Berechnet man die Konzentration der im Farbmalz vorhandenen Aromastoffe auf die Farbe des dunklen Malzes mit der dunklen Schwelke, so besitzt das Farbmalz im Vergleich zum dunklen Malz lediglich höhere Konzentrationen an Pyrazinen. Alle anderen Aromastoffe des Farbmalzes bezogen auf 29 EBC Farbe des dunklen Malzes weisen deutlich niedrigere Konzentrationen auf.

Tabelle 6.143: Aromastoffe in dunklen Spezialmalzen und in hellem Malz

Aromastoff [$\mu\text{g}/\text{kg MTS}$]	DS	HS	ABD86	Farbmalz
2-Furfural	5468	2872	611	86793
Σ Streckeraldehyde	48157	30931	14255	22127
Σ Fettabbauprodukte	1821	1664	3042	6523
2-Acetylpyrrol	2383	1088	96	3500
Σ Pyrazine	528	430	24	34714

6.9.2.2 Die Würzen

6.9.2.2.1 chemisch-technische Analysen

Wenngleich rein rechnerisch die Malzschüttungen aller drei Chargen die gleiche Gesamtfarbe aufweisen, ist bei den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen der Sude FS5 und FS6 mit Verwendung von Farbmalz eine deutlich geringere Zufärbung zu verzeichnen, wie aus Abbildung 6.78 deutlich zu erkennen ist. Das deutet darauf hin, daß das Farbmalz aufgrund der sehr hohen Rösttemperaturen im Gegensatz zum dunklen Malz weniger Vorläufersubstanzen für die Farb- und Melanoidinbildung beim Würzekochen besitzt. Dagegen erfolgt bei allen drei Suden ein einheitlicher pH-Abfall von ca. 0,3 Einheiten. Die Thiobarbitursäurezahl zeigt wie die Würzefarben bei ausschließlicher Verwendung von dunklem Malz mit dunkler Schwelke und hellem Malz den stärksten Anstieg beim Würzekochen mit 73 TBZ-Einheiten bei Charge FS4 gegenüber 45 TBZ-Einheiten bei Charge FS5 und 34 TBZ-Einheiten bei Charge FS6. Der DMS-Precursor weist bei den Suden mit einem hohen Anteil an hellem Malz naturgemäß die höchsten Gehalte auf.

Tabelle 6.144: chemisch-technische Analysen der Pfannevoll- und Ausschlagwürzen

	PFV			AW		
	FS4	FS5	FS6	FS4	FS5	FS6
Extrakt [GG-%]	9,60	9,91	9,78	11,44	11,48	11,89
Extrakt [GV-%]	9,95	10,29	10,15	11,94	11,99	12,44
Farbe [EBC]*	40	33	33	62	47	42
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1288	1293	1268	1188	1201	1133
FAN [mg/l]*	-	-	-	241	233	239
pH	5,40	5,54	5,74	5,11	5,25	5,44
TBZ*	171	78	30	244	123	64
DMS-P [$\mu\text{g}/\text{l}$]*	-	-	-	138	151	221
freies DMS [$\mu\text{g}/\text{l}$]*	-	-	-	40	37	45

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

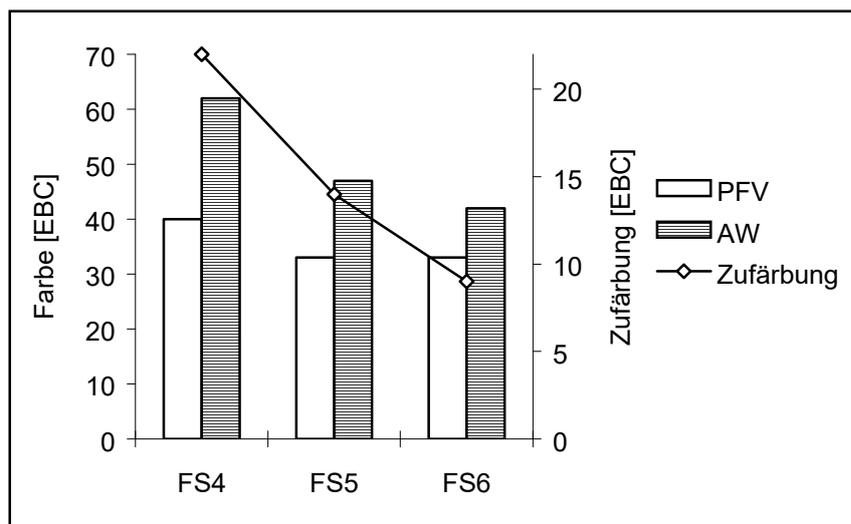


Abbildung 6.78: Zunahme der Farbe beim Würzekochen

6.9.2.2.2 Aromastoffe

Bei den Pfannevollwürzen liegt bei Charge FS6 mit 1,5 % Farmalzanteil die höchste Konzentration an Fettabbauprodukten und Pyrazinen vor, was bei den Fettabbauprodukten auch zu einem erhöhten Gehalt in der Ausschlagwürze dieses Sudes führt. Der Eintrag der Pyrazine in die Malzschüttung ist bei Charge FS6 zu 96 % auf das Farbmalz zurückzuführen, bei Charge FS5 zu 52 % auf das Farbmalz und zu 47 % auf das dunkle Malz mit heller Schwelke und bei Charge FS3 zu 68 % auf das dunkle Malz mit dunkler Schwelke. Der restliche Anteil wird jeweils durch die Schüttung des hellen Malzes eingebracht. Die Streckeraldehyde weisen bei Sud FS6 wegen des niedrigen Gehaltes im Farbmalz und im hellen Malz die niedrigste Konzentration auf. In der Ausschlagwürze sind die Konzentrationsunterschiede aufgrund der starken Ausdampfung deutlich niedriger. 2-Acetylpyrrol ist der einzige Aromastoff bei allen drei Chargen, bei dem beim Würzekochen eine Zunahme zu verzeichnen ist.

Tabelle 6.145: Aromastoffe in den Pfannevoll- und Ausschlagwürzen
(berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)

Aromastoff [µg/l]	PFV			AW		
	FS4	FS5	FS6	FS4	FS5	FS6
2-Furfural	594	504	314	510	401	318
Σ Streckeraldehyde	2524	2336	1972	965	789	537
Σ Fettabbauprodukte	77	91	112	29	29	37
2-Acetylpyrrol	231	105	18	293	129	30
Σ Pyrazine	60	92	94	15	25	20

6.9.2.3 Die Biere

6.9.2.3.1 chemisch-technische Analysen

In den Bieren hat sich die Farbdifferenz zwischen den drei Chargen im Vergleich zur Ausschlagwürze noch erhöht. So besitzt Bier FS5 eine um 17 EBC-Einheiten niedrigere Farbe als Bier FS4 und bei ausschließlicher Verwendung von hellem Malz und Farbmalz beträgt die Differenz zu Bier FS5 sogar 25 EBC-Einheiten. Die Thiobarbitursäurezahl hat bei der weiteren Bierherstellung eine leichte Abnahme von durchschnittlich 13 Einheiten erfahren, liegt aber in denselben Verhältnissen zwischen den einzelnen Chargen vor wie in der Ausschlagwürze. Die in den Ausschlagwürzen vorliegenden pH-Werte bedingen den tiefsten pH-Wert in Bier FS4 und aufgrund des hohen Schüttungsanteils von hellem Malz den höchsten pH-Wert in Bier FS6. Wie auch in der vorangegangenen Versuchsreihe ist mit höherem Anteil an dunklem Malz ein niedrigerer Ausstoßvergärungsgrad feststellbar. Aufgrund der stärkeren Enzymschädigung bei der Herstellung des dunklen Malzes kann bei hohem Dunkelmalzanteil eine ungünstigere Ausstattung mit vergärbaren Zuckern vorliegen, die bei gleichen Gär- und Reifungsbedingungen einen höheren Restextraktgehalt im Bier zur Folge hat.

Tabelle 6.146: chemisch-technische Analysen der Biere

	FS4	FS5	FS6
Stammwürze [GG-%]	11,56	11,48	11,54
Stammwürze [GV-%]	12,08	11,98	12,06
Alkohol [GG-%]	3,69	3,81	3,98
Alkohol [GV-%]	4,71	4,86	5,07
Extrakt scheinb. [GV-%]	2,71	2,35	1,99
Extrakt wirkl. [GG-%]	4,39	4,07	3,81
Vergärungsg. scheinb. [%]	77,4	80,4	83,5
Vergärungsg.wirkl. [%]	63,3	65,8	68,2
Farbe [EBC]*	54	37	29
Gesamt-Stickstoff [mg/l]*	1019	997	900
pH	4,57	4,59	4,72
TBZ*	227	108	56

*Werte auf 11,5 GG-% berechnet

6.9.2.3.2 Aromastoffe

Die Biere mit hohem Dunkelmalzanteil weisen niedrigere Gehalte an freiem DMS auf, da durch die hohe Ausdarrung des dunklen Malzes weniger DMS-Precursor eingebracht wird, wie auch

aus den Würzeanalysen hervorgeht. Der Gesamtdiacetylgehalt liegt bei allen drei Bieren deutlich unter dem Geschmacksschwellenwert von 0,1 mg/l. Die höheren Alkohole weisen bei Bier FS4 die niedrigsten Konzentrationen auf, was mit der langsamer verlaufenden Gärung in Zusammenhang stehen kann.

Tabelle 6.147: DMS und Gärungsnebenprodukte im frischen Bier

	FS4	FS5	FS6
freies DMS [$\mu\text{g/l}$]*	48	60	76
Gesamtdiacetyl [mg/l]	0,065	0,067	0,071
Σ höheren Alkohole [mg/l]	83	87	87
Σ Essigsäure-Ester [mg/l]	18	16	19
Σ Ethylester [mg/l]	1,2	1,0	1,1

Die alterungsrelevanten Aromastoffe besitzen in Bier FS4 signifikant höhere Konzentrationen im frischen und forciert gealterten Zustand als bei den Bieren FS5 und FS6 (vgl. Abbildung 6.79). Der hohe Gehalt der Alterungskomponenten im gealterten Zustand ist bei Bier FS4 vor allem auf die Streckeraldehyde 3-Methylbutanal und Phenylethanal zurückzuführen.

Tabelle 6.148: alterungsrelevante Aromastoffe in den frischen und forciert gealterten Bieren (berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [$\mu\text{g/l}$]	frisch			forciert gealtert		
	FS4	FS5	FS6	FS4	FS5	FS6
3-Methylbutanal	39	27	22	93	48	45
2-Methylbutanal	20	12	10	46	20	25
2-Furfural	6,1	4,8	4,0	40	30	15
Phenylethanal	63	48	37	137	81	73
γ -Nonalacton	11	12	12	18	20	18
Σ Wärmeindikatoren	17	17	16	58	50	33
Σ Sauerstoffindikatoren	124	89	72	276	149	146
Σ Alterungskomponenten	145	109	91	347	214	187

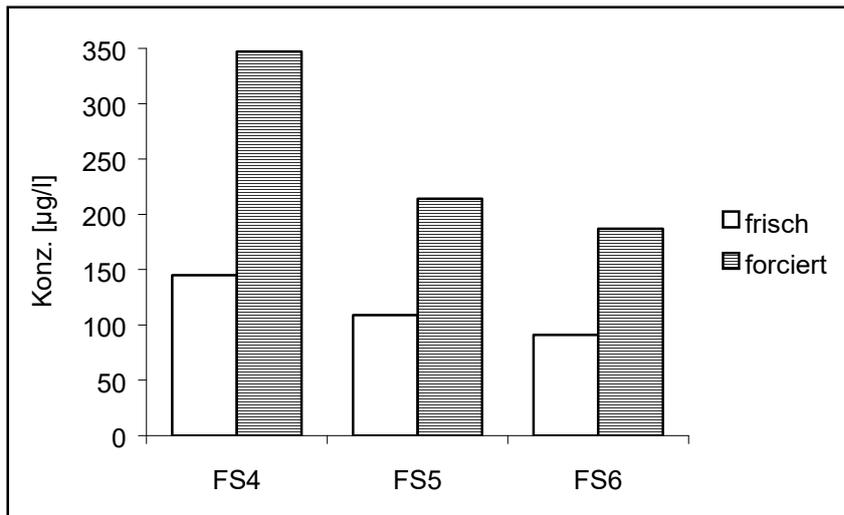


Abbildung 6.79: Summe der Alterungskomponenten im frischen und forciert gealterten Zustand

Bei den N-Heterocyclen im Bier zeigt 2-Acetylpyrrol eine gute Übereinstimmung mit dem TBZ-Gehalt der Biere, wenn auch die Unterschiede hier noch deutlicher hervortreten wie bei der Thiobarbitursäurezahl. Eine ähnliche Tendenz wie 2-Acetylpyrrol zeigt auch Maltoxazin, das in Bier FS4 in sehr hoher Konzentration vorliegt und bei der forcierten Alterung keine Veränderung erfährt. Die Pyrazine hingegen weisen in den Bieren der Chargen FS5 und FS6 mit Farbmalzverwendung deutlich höhere Konzentrationen auf als Bier FS6. Die Ergebnisse der Aromastoffgehalte in den Malzen aus Tabelle 6.143 verdeutlichen, daß die hohen Konzentrationen der Pyrazine in den Bieren FS5 und FS6 auf das Farbmalz zurückzuführen sind.

Tabelle 6.149: N-Heterocyclen in den frischen und forciert gealterten Bieren
(berechnet auf 11,5 GG-% Stammwürze)

Substanz [µg/l]	frisch			forciert gealtert		
	FS4	FS5	FS6	FS4	FS5	FS6
2-Acetylpyrrol	1082	531	120	1123	588	132
Σ Pyrazine	32	48	45	32	45	43
Pyrrol	2,8	3,3	1,9	3,4	7,0	3,2
Maltoxazin	8,8	4,7	1,2	8,8	4,8	1,2

6.9.2.3.3 sensorische Analysen

Die Ergebnisse der DLG-Verkostung und der Alterungsverkostung sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Im frischen Zustand erreicht Bier FS4 die beste Bewertung mit 4,4 DLG-Punkten, was auf das in Geruch und Trunk deutlich wahrnehmbare, angenehme Dunkelmalzaroma zurückzuführen ist und auf seinen vollen und abgerundeten Gesamtcharakter. Bier FS5 ist weniger malzaromatisch in Geruch und Trunk als Bier FS4 und weist auch eine etwas breitere Bittere auf. Gegenüber den Bieren mit der Verwendung von dunklem Malz fällt Bier FS6 mit ausschließlicher Verwendung von hellem Malz und Farbmalz deutlich ab. Bier FS6 ist im frischen Zustand im Geruch eher neutral und besitzt im Trunk einen leichten Farbmalzcharakter, was sich in einer etwas brenzligen Aromanote äußert, die auch eine breite Bittere nach sich zieht. Alle drei Biere sind in Bezug auf die Alterung als frisch zu bezeichnen und erreichen im frischen Zustand eine Akzeptanz von 100 %.

Nach Durchführung der forcierten Alterung wird Bier FS4 nach beiden Verkostungsschemen am besten bewertet. In Geruch und Trunk ist es noch deutlich malzaromatisch, wobei im Geruch ein honigartiger Aromaeindruck feststellbar ist. Die Alterung äußert sich in einer leicht oxidierten Note im Trunk, bringt jedoch keine Verschlechterung der Bittere mit sich. Aufgrund der nur schwach wahrnehmbaren Alterung wird Bier FS4 im forciert gealterten Zustand zu 100 % akzeptiert. Bier FS5 wird um 0,2 DLG-Punkte schlechter bewertet als Bier FS4, was auf ein weniger starkes Malzaroma und den deutlich wahrnehmbaren Oxidationsgeschmack in Geruch und Trunk in diesem Alterungszustand zurückzuführen ist. Die schlechteste Bewertung im forciert gealterten Zustand erhält Bier FS6. Hier ist im Geruch und Trunk kein Malzaroma mehr wahrnehmbar, wogegen ein deutlicher Oxidationsgeschmack feststellbar ist, der im Trunk in eine sherryartige Note übergeht. Auch fällt die Bittere deutlich ab, die breit ist und eine weitere Abwertung mit sich bringt. Das deutlich wahrnehmbare und fortgeschrittene Alterungsstadium führt bei der Bewertung der Alterung schließlich zu einer Akzeptanz von 0 %.

Insgesamt hat Bier FS4 das charakteristische Dunkelmalzaroma im gealterten Zustand besser erhalten als Bier FS5. Bei Bier FS6 ist das im frischen Zustand leicht wahrnehmbare Dunkelmalzaroma nach der forcierten Alterung vollständig verschwunden.

Tabelle 6.150: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
FS4	4,3	4,7	4,3	4,2	4,2	4,4
FS5	3,7	4,2	4,2	4,0	4,0	4,1
FS6	4,0	4,0	4,2	4,0	3,7	3,9

Tabelle 6.151: Ergebnisse der DLG-Verkostung im forciert gealterten Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigk.	Rezenz	Bittere	gew. Note
FS4	3,2	3,2	4,3	4,2	4,2	3,7
FS5	3,2	3,2	4,0	4,0	3,8	3,5
FS6	3,0	2,8	4,0	3,8	3,5	3,3

Tabelle 6.152: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert gealtert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
FS4	1,0	100	1,6	100
FS5	1,0	100	2,1	50
FS6	1,0	100	2,5	0

6.9.2.4 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Verwendung von Farbmalz bei der Herstellung von dunklem Bier führt zu einer geringeren Zufärbung beim Maischen und Würzekochen, die sich bei gleicher rechnerischer Gesamtfarbe in deutlich helleren Würzen und Bieren äußert. Das Farbmalz weist im Vergleich zum dunklen Malz deutlich höhere Konzentrationen an Pyrazinen auf, was zu höheren Konzentrationen dieser Substanzen in den mit Farbmalzanteil hergestellten Würzen und Bieren führt. Obwohl das Bier mit 75 % Dunkelmalzanteil mit dunkler Schwelke im frischen und forciert gealterten Zustand die höchsten Gehalte an alterungsrelevanten Aromastoffe besitzt, wird es sensorisch am besten bewertet und weist eine sehr gute Geschmacksstabilität auf. Die mit Farbmalz hergestellten Biere sind wenig malzaromatisch, wobei bei ausschließlicher Verwendung von Farbmalz und hellem Malz eine unangenehme Farbmalzbittere in Erscheinung tritt und eine deutliche Verschlechterung der Geschmacksstabilität feststellbar ist. Wie es scheint, verursachen die in hohen Konzentrationen durch das Farbmalz eingebrachten Pyrazine ein unangehmes Farbmalz-
aroma im Bier.

Die Streckeraldehyde, die vor allem bei dem mit dunklem Malz mit dunkler Schwelke hergestellten Bier in hohen Konzentrationen vorliegen, vermitteln ein süßliches, malzartiges Aroma,

wie in jüngsten sensorischen Untersuchungen nachgewiesen wurde¹²¹. Die starke Zunahme der Streckeraldehyde bei der forcierten Alterung kann daher nicht für einen Abfall in der Geschmacksstabilität verantwortlich sein, sondern eher dafür, daß andere einen Oxidationsgeschmack verursachende Aromakomponenten maskiert werden. Die alterungsrelevanten Aromastoffe, an deren Konzentration die Streckeraldehyde beträchtlichen Anteil haben, sind daher für die Hervorsage der Geschmacksstabilität mit dunklem Malz hergestellter dunkler Biere nicht geeignet.

¹²¹Thum, B.: TU München - Weihenstephan, Dissertation in Vorbereitung, 1996

7 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Es wird der Einfluß der Darrtechnologie auf eine Reihe von Qualitätsparametern des Malzes und daraus hergestellter Biere bearbeitet. Dazu wird die Bildung und Veränderung flüchtiger Aromastoffe beim Darren, sowie deren Veränderung beim Brauprozeß bis hin zum forciert gealterten Bier mit gaschromatographischen Methoden untersucht. Die Durchführung der Darrversuche erfolgt mit einer prozeßgesteuerten Einhordenhochleistungsdarre im 20 kg-Maßstab. Die damit hergestellten Malze werden im 10 kg Schüttungsmaßstab verbraucht.

Die im Malz gefundenen Aromastoffe können entsprechend ihres Bildungsweges und ihrer Veränderung beim Darren in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden. Die Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste entstehen vorwiegend auf enzymatischem Weg bei der Keimung, umfassen gesättigte und ungesättigte Carbonyle, Alkohole und Ketone und liegen im Grünmalz in sehr hohen Konzentrationen vor. Beim Schwelken werden sie in der oberen Darrschicht zum Teil noch gebildet, erfahren aber insgesamt eine starke Abnahme, die mit der Reduzierung des Wassergehaltes im Malz einhergeht. Einige dieser Fettabbauprodukte werden in der Abdarrphase auf thermisch-oxidativem Weg aus den entsprechen Vorläufern nachgebildet. Die bei der Maillardreaktion gebildeten Streckeraldehyde, Furane und N-Heterocyclen sind im Grünmalz nicht oder nur in niedriger Konzentration vorhanden und unterliegen beim Abdarren ab einer Temperatur von 70 °C einer exponentiellen Zunahme. In der unteren Malzschicht weisen sie deutlich höhere Konzentrationen auf als in der oberen Schicht.

Niedrige Schwelktemperaturen sowie über eine längere Phase ausgedehnte Schwelkverfahren, wie die Arbeitsweise des Keimdarrkastens oder der moderne Zweihordendarrbetrieb, resultieren in hohen Extraktausbeuten. Diese Verfahren wirken sich günstig auf die Malz- und Bierqualität sowie auf die Geschmacksstabilität der Biere aus, obwohl zu Beginn des Schwelkens noch eine intensive lipolytische Aktivität festzustellen ist. Hohe Schwelktemperaturen und eine damit einhergehende hohe thermische Belastung beim Schwelken führen zu mehr Maillardprodukten in den Malzen und den daraus hergestellten Würzen und Bieren und zu einer schlechteren Geschmacksstabilität. Die ungünstige hohe thermische Belastung beim Schwelken kann durch ein Verfahren, bei dem die Temperatur stufenweise in 2 °C-Schritten von 50 °C ausgehend angehoben wird, ausgeglichen werden.

Für die Bildung von Maillardreaktionsprodukten beim Abdarren ist nicht die Höhe der Abdarrtemperatur ausschlaggebend, sondern die thermische Belastung, die sich aus der Höhe der Abdarrtemperatur und der Abdarrdauer ergibt. Die Aufheizrate zur Abdarrtemperatur hat dabei keinen Einfluß, solange die thermische Belastung die gleiche ist. Abdarrtemperaturen bis 88 °C resultieren in einer guten Malz- und Bierqualität. Darüberhinausgehende Abdarrtemperaturen verursachen einen deutlichen Abfall in der Geschmacksstabilität, wenn nicht einer verkürzten Abdarrzeit Rechnung getragen wird. Niedrige Abdarrtemperaturen im Bereich von 70 bis 75 °C vermitteln eine nicht erwünschte Schwelkmalznote im Bier. Es ist daher eine gewisse Temperatureinwirkung auf das Malz notwendig, um die typischen Malzaromakomponenten zu bilden und die unerwünschten aus dem Lipidabbau der Gerste stammenden Substanzen auszutreiben.

Eine Aussage über die thermische Belastung beim Darren kann mit der Thiobarbitursäurezahl getroffen werden, die eine hohe Korrelation zu den bei der Maillardreaktion gebildeten Aromastoffen aufweist. Aus der Arrheniusdarstellung der Thiobarbitursäurezahl und des DMS-Precursors kann der beim Darren notwendige Kompromiß zwischen Abbau des DMS-Precursors und Minimierung der thermischen Belastung ermittelt werden. Dabei führt die Anwendung einer höheren Abdarrtemperatur bei verkürzter Abdarrzeit zu einer niedrigeren thermischen Belastung als eine niedrige Abdarrtemperatur bei verlängerter Abdarrzeit unter der Voraussetzung gleicher DMS-P-Gehalte im Darrmalz.

Ein niedriger Wassergehalt zu Beginn des Abdarens führt zu einer stärkeren Spaltung des DMS-Precursors und zu einer vermehrten Bildung von Maillardprodukten.

Bei der Herstellung von dunklem Malz spielen neben der Rösttemperatur die in der Schwelkphase gebildeten Ausgangsstoffe für die Maillardreaktion eine entscheidende Rolle. Die "dunkle Schwelke", bei der Rasten für die proteolytische und amylolytische Lösung beim Schwelken im Bereich höherer Wassergehalte eingehalten werden, resultiert in einer doppelt so hohen Farbe und in doppelt so hohen Gehalten an Maillardprodukten im Malz im Vergleich zur "hellen Schwelke" und in einem typischen Dunkelmalzaroma im Bier. Dunkle Biere mit einem hohen Dunkelmalzanteil besitzen eine gute Geschmacksstabilität. Die alterungsrelevanten Aromastoffe, die in diesen Bieren in sehr hohen Konzentrationen vorliegen, vermitteln ein süßliches, malziges Aroma und sind geschmackspositiv.

Mit Farbmalz hergestellte dunkle Biere sind wenig malzaromatisch im frischen Zustand und besitzen im Vergleich zu Bieren aus dunklem Malz eine niedrige Geschmacksstabilität. Zudem weisen sie ein unerwünschtes Farbmalaroma auf, das auf die im Farbmalz in sehr hohen Konzentrationen vorliegenden Pyrazine zurückgeführt werden kann.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- ANNES, B. J.; BAMFORTH, C. W.: Dimethyl sulphide - a review. *J. Inst. Brew.* 88 (1982), 244-252
- ARKIMA, V.; RONKAINEN, P.: Die gaschromatographische Bestimmung der flüchtigen Carbonylverbindungen in Gerste und Malz. *Monatsschr. Brau.* 24 (1971), 161-163
- BAISIER, W. M.; LABUZZA, T. P.: Maillard browning kinetics in a liquid model system. *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992), 707-713
- BALTES, W.: Maillardreaktion in Lebensmitteln. *Lebensmittelchemie* 47 (1993), 9-14
- BÄRWALD, G.; NIEFIND, H.-J.; TEN HOMPEL, U.: Untersuchungen flüchtiger Aromastoffe in Gerste und Malz. *Monatsschr. Brau.* 22 (1969), 114-117
- BEAL, A. D.; MOTTRAM, D. S.: An evaluation of the aroma characteristics of malted barley by free choice profiling. *J. Sci. Food Agr.* 61 (1993), 17-22
- BEAL, A. D.; MOTTRAM, D. S.: Compounds contributing to the characteristic aroma of malted barley. *J. Agric. Food Chem.* 42 (1994), 2880-2884
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Berlin: Springer, 3. Auflage, 1987
- BENZING-PURDIE, L. M.; RIPMEESTER, J. A.; RATCLIFFE C. I.: Effects of temperature on Maillard reaction products. *J. Agric. Food Chem.* 33 (1985), 31-33
- BIßBORT, H.: Einfluß unterschiedlicher Schwelkverfahren auf die Aromastoffe in Malz, Würze und Bier. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1995
- BIßBORT, H.: Reproduzierbarkeit einer Pilotdarre im 20 kg Maßstab. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Semesterarbeit, 1994
- BOURJEAU, T.: Parameter der Malz- und Bierherstellung auf den Dimethylsulfid-Gehalt und dessen Vorstufen. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1978
- BROOKES, P. A.; DICKENSON, C. J.: The relationship between malting process and the potential of malt to give dimethylsulphide in beer. In: *Proc. 19th Congr. Eur. Brew. Conv.* 1983. Oxford: Oxford University Press, 1983; S. 393-400
- CHIU, E.-M.; KUO, M.-C.; BRUECHERT, L. J.; HO, C.-T.: Substitution of pyrazines by aldehydes in model systems. *J. Agric. Food Chem.* 38 (1990), 58-61
- DAMM, E.; KRINGSTAD, H.: Volatile carbonyl compounds in barley and malts. *J. Inst. Brew.* 70 (1964), 38-42

- DE RIJKE, D.; VAN DORT, J. M.; BOELEN, H.: Shigematsu variation of the Maillard reaction. In: Flavour 81'. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1981; S. 417-431
- DICKENSON, C. J.: Identification of the dimethyl sulfide precursor in malt. J. Inst. Brew. 85 (1979), 329-333
- DICKENSON, C. J.; ANDERSON, R. G.: The relative importance of S-methylmethionine and dimethyl sulphoxide as precursors of dimethyl sulphide in beer. In: Proc. 18th Congr. Eur. Brew. Conv. 1981. Oxford: Oxford University Press, 1981; S. 413-420
- DIETSCHMANN, J.: Entwicklung einer Methode mit Serieneignung zur brautechnologischen Differenzierung von Gerstensorten in frühem Züchtungsstadium. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1989
- EICHHORN, P.: Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1991
- EISERICH, J. P.; MACKU, C.; SHIBAMOTO, T.: Volatile antioxidants formed from an L-cysteine/D-glucose Maillard model system. J. Agric. Food Chem. 40 (1992), 1982-1988
- FARLEY, D. R.; NURSTEN, H. E.: Volatile flavour components of malt extract. J. Sci. Food Agric. 31 (1980), 386-396
- FEATHER, M. S.; NELSON, D.: Maillard polymers derived from D-glucose, D-fructose, 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and glycine and methionine. J. Agric. Food Chem. 32 (1984), 1428-1432
- GRESSER, A.: Beiträge zur Kenntnis der Hopfenaromastoffe unter besonderer Berücksichtigung technologischer Verfahren. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1985
- HARDING, R. J.; NURSTEN, H. E.; WREN, J. J.: Basic compounds contributing to beer flavour. J. Sci. Food Agr. 28 (1977), 225-232
- HARDING, R. J.; WREN, J. J.: Volatile basic compounds derived from roasted barley. J. Inst. Brew. 84 (1978), 41-42
- HEPPES, P.: Vergleich Einhordendarrmalz - Zweihordendarrmalz. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Semesterarbeit, 1992
- HWANG, H.-I.; HARTMAN, T. G.; ROSEN, R. T.; HO, C.-T.: Formation of pyrazines from the Maillard reaction of glucose and glutamine-amide-15N. J. Agric. Food Chem. 41 (1993), 2112-2115
- JACKSON, S. W.; HUDSON, J. R.: Flavour from crystal malt. J. Inst. Brew. 84 (1978), 34-40
- KALTNER, D.: Einfluß des Schwelkverfahrens bei der Herstellung von dunklem Malz auf die Aromastoffe in Malz, Würze und Bier. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit., 1995

- KAVANAGH, T. E.; STEWARD, S. R.; CLARKE, B.: Investigations on the volatile fractions of malt, wort and beer. J. Proc. 13th Conv. Inst. Brew. (Aust. N.Z. Sect.) (1974), 51-53
- KESSLER, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, Molkereitechnologie. Freising: Verlag A. Kessler, 3. Auflage, 1988
- KETTERER, M.: Untersuchungen zum Fettstoffwechsel bei der Keimung und der hieraus resultierenden Metaboliten. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1994
- KOCH, M.: Untersuchungen über flüchtige Substanzen bei der Malz- und Bierbereitung - unter besonderer Berücksichtigung solcher, die durch thermische Belastung des Produkts entstehen. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1987
- KOSSA, T.; BAHRI, D.; TRESSL, R.: Aromastoffe des Malzes und deren Beitrag zum Bieraroma. Monatsschr. Brau. 32 (1979), 249-254
- KRETSCHMER, H.: Der Einfluß physiologischer Vorgänge beim Mälzen auf das Verhalten der Lipide und deren Einfluß auf Bieraromastoffe und Bieralterung. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1996
- KREYSZIG, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1975
- KROTTENTHALER, M.: Entwicklung einer Selektionsmethode mit Serieneignung zur Anhebung der Bierqualität und der den Biergeschmack beeinflussenden Qualitätsparametern der Gerste. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1992
- KUHN, D.: Beschreibung eines Kleinmälzungsverfahrens als Standardverfahren. Brauwissenschaft 24 (1971), 238-241
- LEDL, F.; HIEBL, J.; SEVERIN, T.: Bildung farbiger beta-Pyranone aus Pentosen und Hexosen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 177 (1983), 353-355
- LUSTIG, S.: Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1994
- MAILLARD, M.-N.; BERSET, C.: Evolution of Antioxidant Activity during Kilning: Role of Insoluble Bound Phenolic Acids of Barley and Malt. J. Agric. Food Chem. 43 (1995), 1789-1793
- MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden Band I, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1984
- MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden Band II, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1993
- MIHARA, S.; MASUDA, H.: Structure-odour relationships for disubstituted pyrazines. J. Agric. Food Chem. 36 (1988), 1242-1247

- MÜCK, E.: Gaschromatographische Untersuchungsmethoden - ihre Bedeutung für den Brauereitechnologen. *Der Weihenstephaner* 55 (1987), 134-144
- N. N.: Temperaturregelung und PC-Steuerung einer Malzdarre. *Brauwelt* 42 (1994), 2106-2107
- NARZIß, L.: Die Technologie der Malzbereitung. Stuttgart: Enke, 6. Auflage, 1976
- NARZIß, L.: Abriß der Bierbrauerei. Stuttgart: Enke, 6. Auflage, 1995
- NARZIß, L.; MIEDANER, H.; KOCH, M.: Untersuchungen über flüchtige Substanzen bei der Malz- und Bierbereitung - Teil 1. *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 41 (1988), 344-352
- NARZIß, L.; MIEDANER, H.; KOCH, M.: Untersuchungen über flüchtige Substanzen bei der Malz- und Bierbereitung - Teil 2. *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 42 (1989), 232-242
- NARZIß, L.; MIEDANER, H.; SCHÖNDORFER, H.: Gaschromatographische Bestimmung von Bieraromastoffen. *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 35 (1982), 109
- NARZIß, L.; MIEDANER, H.; SCHWILL, A.; SCHMIDT, R.: Stickstoff-Heterocyclen im Malz, bei der Würzebereitung und im Bier. *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 38 (1985), 128-136
- NIEFIND, H. J.; SPÄTH, G.: Malzqualität und Bieraroma - Einige Faktoren, die die Bildung von DMS aus S-Methylmethionin beeinflussen können. In: *Proc. 15th Congr. Eur. Brew. Conv. 1975*. Oxford: Oxford University Press, 1975; S. 97-106
- NISHIMURA, K.; SUGIBAYASHI, K.; MASUDA, M.: Nitrogen heterocyclic compounds in malt. *J. Food Sci.* 36 (1971), 819
- NURSTEN, H. E.: Recent developments in studies of the Maillard reaction. *Food Chemistry* 6 (1981), 263-277
- OH, Y.-C.; HARTMAN, T. G.; HO, C.-T.: Volatile compounds generated from the Maillard reaction of Pro-Gly, Gly-Pro, and a mixture of glycine and proline with glucose. *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992), 1878-1880
- OH, Y.-C.; SHU, C.-K.; HO, C.-T.: Some volatile compounds formed from thermal interaction of glucose with glycine, diglycine, triglycine and tetraglycine. *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991), 1553-1554
- PARSONS, R.: Malt kilning conditions and the control of beer dimethylsulphide levels. In: *Proc. 16th Congr. Eur. Brew. Conv. 1977*. Oxford: Oxford University Press, 1977; S. 115-127
- PENSEL, S.: Wirtschaftliche Möglichkeiten zur Einsparung von Primärenergie bei Grünmalztrocknung auf Einhordenhochleistungsdarren. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Habilitation, 1980

- PEPPARD, T. L.; HALSEY, S. A.: Malt flavour - Transformation of carbonyl compounds by yeast during fermentation. *J. Inst. Brew.* 87 (1981), 386-390
- PEPPARD, T. L.; SHEELAGH, A. H.; LAWS, D. R.: Flavour constituents of malt. In: *Flavour 81'*. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1981; S. 579-597
- PEPPARD, T. L.; HALSEY, S. A.: Use of cation-exchange resin for the detection of alkylpyridines in beer. *Journal of Chromatography* 202 (1980), 271-278
- PRZYBYLSKI, R.; KAMINSKI, E.: Thermal degradation of precursors and formation of flavour compounds during heating of cereal products - Part II. *Nahrung* 27 (1983), 487-496
- RUSITZKA, P.: Über die Veränderungen der Enzyme während des Schwelkens und Darrens. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1976
- SACHER, B.: Der Einfluß des Darrverfahrens auf die Eigenschaften der Malze, Würzen und Biere unter besonderer Berücksichtigung flüchtiger Substanzen. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1988
- SACHER, B.; BACK, W.: Malze der Ernte 1993. *Brauwelt* 134 (1994),
- SCHOTTDORF, O.: Der Einfluß spezieller Darrverfahren und dunkler Malze auf die Bierqualität. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1996
- SEATON, J. C.: Malt types and beer. In: *Proc. 21 th Congr. Eur. Brew. Conv.* 1987. Oxford: Oxford University Press, 1987; S. 177-188
- SEKIN, Y.: Über das Verhalten einiger spezieller Enzyme während des Mälzungs- und Maischprozesses. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1973
- SHIBAMOTO, T.; BERNHARD, R. A.: Effect of time, temperature and reactant ratio on pyrazine formation in model systems. *J. Agric. Food Chem.* 24 (1976), 847-852
- STANGL, R.: Vergleich Einhordendarre - Zweihordendarre, Aromastoffe in Malz, Würze und Bier. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Semesterarbeit., 1996
- STETTNER, G.: Herstellen und Verbrauen von zwei Malzen mit definiertem DMS-P-Gehalt und TBZ-Wert bei unterschiedlicher Abdarrtemperatur. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Semesterarbeit., 1995
- STIPPLER, K.: Über den Einfluß des Schwelkverfahrens und verschieden hoher Abdarrtemperaturen auf einige Inhaltsstoffe des Malzes. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1975
- THALACKER, R.; BIRKENSTOCK, B.: Eine neue Kennzahl in der brautechnischen Analyse - die Thiobarbitursäurezahl (TBZ). *Brauwissenschaft* 35 (1982), 133-137
- THUM, B.: Reaktionsmechanismen bei der Alterung von Flaschenbier. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss. in Vorbereitung, 1996

- TRESSL, R.: Aromastoffe des Bieres und ihre Entstehung. Brauwelt 116 (1976), 1252-1259
- TRESSL, R.: Bildung von Aromastoffen durch Maillardreaktion. Monatsschr. Brau. 32 (1979), 240-248
- TRESSL, R.; BAHRI, D.; SILWAR, R.: Bildung von Aldehyden durch Lipidoxidation und deren Bedeutung als "Off-Flavour"-Komponenten in Bier. In: Proc. 17th Congr. Eur. Brew. Conv. 1979. Oxford: Oxford University Press, 1979; S. 27-41
- TRESSL, R.; GRÜNEWALD, K. G.; HELAK, B.: Formation of flavour components from proline and hydroxyproline with glucose and maltose and their importance to food flavour. In: Flavour 81'. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1981; S. 397-416
- TRESSL, R.; GRÜNEWALD, K. G.; KERSTEN, E.; REWICKI, D.: Formation of pyrroles and tetrahydroindolizin-6-ones as hydroxyproline-specific Maillard products from erythrose and arabinose. J. Agric. Food Chem. 34 (1986), 347-350
- TRESSL, R.; GRÜNEWALD, K. G.; SILWAR, R.; HELAK, B.: Bildung von Verbindungen mit brotigem Aromacharakter in Malz und Bier. In: Proc. 18th Congr. Eur. Brew. Conv. 1981. Oxford: Oxford University Press, 1981; S. 391-403
- TRESSL, R.; HELAK, B.; KERSTEN, E.: Formation of proline- and hydroxyproline-specific Maillard products from [1-13C]Glucose. J. Agric. Food Chem. 41 (1993), 547-553
- TRESSL, R.; HELAK, B.; MARTIN, N.: Bildung von Prolin-spezifischen Aroma- und Geschmacksstoffen. In: Proc. 20th Congr. Eur. Brew. Conv. 1985. Oxford: Oxford University Press, 1985; S.
- TRESSL, R.; KOSSA, T.; RENNER, R.: Über die Bildung von Aromastoffen in Malz, Würze und Bier. Monatsschr. Brau. 27 (1974), 98-102
- TRESSL, R.; KOSSA, T.; RENNER, T.: Phenole und sauerstoffhaltige Heterocyclen in Würze und Bier. In: Proc. 15th Congr. Eur. Brew. Conv. 1975. Oxford: Oxford University Press, 1975; S. 737-756
- TRESSL, R.; RENNER, R.; KOSSA, T.; KÖPPLER, H.: Stickstoffhaltige Aromastoffe in Malz, Würze und Bier. In: Proc. 16th Congr. Eur. Brew. Conv. 1977. Oxford: Oxford University Press, 1977; S. 693-707
- TRESSL, R.; REWICKI, D.; HELAK, B.; KAMPERSCHRÖER, H.; MARTIN, N.: Formation of pyrrolidines and piperidines on heating L-proline with reducing sugars. J. Agric. Food Chem. 33 (1985), 919-928
- VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: VDI-Wärmeatlas. Düsseldorf: Deutscher Ingenieur-Verlag GmbH, 1954
- WAGNER, B.: Leichtflüchtige Carbonylverbindungen in Gerste, Grünmalz und Malz. Monatsschr. Brau. 24 (1971), 285-287
- WALTER, G.: Einfluß unterschiedlicher Abdarrtemperaturen auf die Aromastoffe in Malz, Würze und Bier. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1994

- WHITE, F. H.; PARSON, R.: The development of dimethyl sulphide in malting, brewing and fermentation. In: Proc. 15 th Congr. Eur. Brew. Conv. 1975. Oxford: Oxford University Press, 1975; S. 721-735
- WHITE, F. H.; WAINWRIGHT, T.: Isolation and partial characterization of the dimethyl sulphide precursor in green malt, and its effect on beer dimethyl sulphide levels. *J. Inst. Brew.* 82 (1976), 292-296
- WHITE, F. H.; WAINWRIGHT, T.: The presence of two dimethyl sulphide precursors in malt, their control by malt kilning conditions, and their effect on beer DMS levels. *J. Inst. Brew.* 83 (1977), 224-230
- WIDMAN, J.: Untersuchungen zum DMS- und DMS-P-Gehalt von Malz, Würze und Bier. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1989
- WONG, J. M.; BERNHARD, R. A.: Effect of nitrogen source on pyrazine formation. *J. Agric. Food Chem.* 36 (1988), 123-129
- YAYLAYAN, V. A.; MANDEVILLE, S.: Mechanistic pathway for the formation of maltoxa-zine from intact 1-[(2'-carboxyl)pyrrolidinyl]-1-deoxy-D-fructose (Amadori-proline). *J. Agric. Food Chem.* 42 (1994), 1841-1844
- YEO, H. C.; SHIBAMOTO, T.: Microwave-induced volatiles of the Maillard model system under different pH conditions. *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991), 370-373
- ZHANG, Y.; HO, C.-T.: Comparison of the volatile compounds formed from the thermal re-action of glucose with cysteine. *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991), 760-763

9 TABELLENANHANG

Tabelle AH 1: Reproduzierbarkeit der Methode N-Heterocyclen im Malz

Substanz	MW [µg/kg]	s [µg/kg]	n	VK [%]	KI [µg/kg]	KI [% v. MW]
Pyridin*	0,8	0,2	10	19	0,11	13
Pyrazin	12	2,4	10	20	1,7	14
2-Methylpyridin*	3,3	0,7	10	20	0,5	14
Isothiazol*	0,8	0,1	10	16	0,10	12
2-Methylpyrazin	23	4,0	10	17	2,9	12
4-Methylthiazol	0,5	0,1	10	18	0,06	13
2,5-Dimethylpyrazin	35	6,8	10	19	4,8	14
2,6-Dimethylpyrazin	3,7	0,6	10	15	0,4	11
2-Ethylpyrazin*	3,5	0,8	10	24	0,6	17
2,3-Dimethylpyrazin	2,9	0,2	10	8	0,2	10
Trimethylpyrazin	6,2	0,8	10	13	0,6	9
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	8,8	2,2	10	24	1,5	17
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	1,8	0,6	10	35	0,5	25
1(H)-Pyrrol	48	9,0	10	19	6,4	13
2-Acetylthiazol	30	5,6	10	19	4,0	13
2-Methylbenzoxazol	18	3,3	10	18	2,4	14
S Dihydro-cyclopentapyrazin	2,6	0,5	10	18	0,3	13
Pyrazol	3,5	0,6	10	18	0,5	13
Benzothiazol	15	1,6	10	11	1,2	8
2-Acetylpyrrol	208	14	10	7	9,9	5
5-Acetyl-2,3-dihydro-1(H)-pyrrolizin*	3,2	0,8	10	24	0,5	17
Indol	14	3,0	10	21	2,2	15
Maltoxazin*	5,0	0,7	10	14	0,50	10

* nur als relative Flächen

Tabelle AH 2. Malzaromastoffe auf der Kapillarsäule 5 % Ph 95 % MeSi

Substanz	Kovats-Index	Identifiziert	Substanz	Kovats-Index	Identifiziert
<u>N-Heterocyclen:</u>			5-Acetyl-7-methyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizin	1494	MS
Isooxazol	679	MS	2,3-Dimethyl-1(H)-indol	1617	MS
1(H)-Pyrrol	756	MS	Maltoxazin	1671	MS
4,6-Dimethylpyrimidin	769	MS	2-Methyl-5-phenylpyridin	1711	MS
2-Methylpyrazin	821	MS	2-Diphenyl-methylpyridin	1797	MS
2-Methyl-1(H)-pyrrol	830	MS	<u>wasserdampflichtige Aromastoffe:</u>		
2,5-Dimethylpyrazin	910	MS	2-Butanon	669	MS
2,6-Dimethylpyrazin	911	MS	Essigsäureethylester	676	RS
2-Ethylpyrazin	913	MS	3-Methylbutanal	695	RS
2,3-Dimethylpyrazin	915	MS	2-Methylbutanal	699	RS
1-Ethyl-3,5-dimethyl-1(H)-pyrazol	921	MS	1-Penten-3-ol	703	RS
Ethenylpyrazin	929	MS	(E)-2-Buten-1-ol	705	MS
1-Isopropyl-3-methyl-2-pyrazolin	937	MS	2-Pentanon	711	RS
2-Isopropyl-4,5-dimethyl-3-oxazolin	946	MS	Pentanal	714	RS
3,5-Dimethylpyridin	986	MS	3-Hydroxy-2-butanon	724	MS
2-Ethyl-6-methylpyrazin	1001	MS	Buttersäuremethylester	732	RS
Trimethylpyrazin	1004	MS	3-Methylbutanol	745	RS
1-Acetyl-2,5-dimethyl-3-pyrrolin	1009	MS	2-Methylbutanol	748	RS
Propylpyrazin	1012	MS	2-Methyl-(E)-2-butenal	750	MS
2-Ethyl-5-methylpyrazin	1022	MS	Dimethylsulfid	754	RS
2-Acetylthiazol	1024	MS	2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan	759	MS
2-Acetylpyridin	1039	MS	1-Pentanol	769	RS
2-Acetylpyrrol	1069	RS	2-Hexanon	770	RS
Benzothiazol	1072	RS	1-Hexen-3-ol	771	RS
3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin	1097	MS	Hexanal	771	RS
Tetramethylpyrazin	1100	MS	(Z)-3-Hexenal	795	RS
2-Methyl-3,5-diethylpyrazin	1154	MS	Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanon	807	MS
2,5-Dimethyl-3(2-methylpropyl)-pyrazin	1203	MS	2-Furfural	828	RS
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrrol	1249	MS	(E)-2-Hexenal	848	RS
3,4,5-Trimethylpyrazol	1347	MS	2-Furfurylmethanol	851	RS
4-Phenylpyridin	1441	MS	(E)-2-Hexen-1-ol	862	RS
5-Acetyl-6-methyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizin	1466	MS			

Tabelle AH 2. Malzaromastoffe auf der Kapillarsäule 5 % Ph 95 % MeSi

Substanz	Kovats-Index	Identifiziert	Substanz	Kovats-Index	Identifiziert
1-Hexanol	864	RS	Linalool	1105	RS
2-Heptanon	886	RS	Nonanal	1110	RS
Heptanal	899	RS	(E)-2-(E)-4-Octadienal	1115	RS
3-Methylthiopropanal	904	RS	Phenylethanol	1121	RS
2-Acetylfuran	909	RS	Octansäuremethylester	1125	RS
Hexansäuremethylester	921	RS	(E)-2-(Z)-6-Nonadienal	1158	RS
(E)-2-(E)-5-Octadien-2-on	948	MS	(E)-2-Nonenal	1164	RS
Dimethyl-trisulfid	949	MS	2,3-Dimethylphenol	1184	RS
(E)-2-Heptenal	953	RS	2-Decanon	1198	RS
5,5-Dimethyl-2(5H)-furanon	954	MS	(E)-2-(E)-4-Nonadienal	1218	RS
Benzaldehyd	963	RS	Citronellol	1229	RS
5-Methyl-2-furfural	964	RS	3-Phenylfuran	1233	MS
1-Octen-3-ol	980	RS	Phenyllessigsäureethylester	1247	RS
Dihydro-5,5-dimethyl-2(3H)-furanon	989	RS	g-Octalacton	1262	RS
2-Octanon	993	RS	Phenylethanal-alpha-ethylidene	1276	MS
2-Pentylfuran	994	RS	2-Undecanon	1290	RS
Octanal	1005	RS	(E)-2-(Z)-4-Decadienal	1292	RS
(E)-2-(E)-4-Hepadienal	1014	RS	(E)-2-(E)-2-Decadienal	1313	RS
Heptansäuremethylester	1028	RS	Decansäuremethylester	1316	RS
Limonen	1035	RS	g-Nonalacton	1354	RS
(E)-3-Octen-2-on	1041	RS	Hexadecanon	1371	MS
Phenylmethanol	1043	RS	2-Dodecanon	1376	RS
Phenylethanal	1050	RS	2-Dodecanol	1434	RS
(E)-2-Octenal	1062	RS	2-Propionsäure-3-phenylethylester	1438	MS
(E)-2-Nonen-1-ol	1067	MS	2-Tridecanon	1449	RS
Octanol	1074	RS	3-Phenylthiophen	1451	MS
(Z)-Linalyloxid	1081	MS	5-Methyl-2-phenyl-(E)-2-hexenal	1452	MS
3-Nonanon	1089	MS	Caryophyllenoxid	1530	RS
(E)-Linalyloxid	1091	RS	Heptadecan	1700	MS
2-Nonanon	1094	RS	Hexadecansäureethylester	1744	MS

Tabelle AH 3: Malzaromastoffe auf der Kapillarsäule Carbowax

Substanz	Kovats-Index	Identifiziert	Substanz	Kovats-Index	Identifiziert
<u>N-Heterocyclen:</u>					
Isooxazol	921	MS	2-Acetylpyridin	1587	MS
Pyridin	1165	RS	6,7-Dihydro-cylopentapyrazin (Isomere)	1605	RS
Trimethyloxazol	1185	MS	6,7-Dihydro-cylopentapyrazin (Isomere)	1605	RS
Pyrazin	1215	RS	2-Methyl-5-propylpyrazin	1611	MS
2-Methylpyridin	1221	RS	1-Methyl-2-acetylpyrrol	1635	MS
Isothiazol	1248	MS	2,5-Dimethyl-3-propylpyrazin	1652	MS
2-Methylpyrazin	1263	RS	2-Acetyl-3-methylpyrazin	1695	MS
2-Ethylpyridin	1272	MS	Trimethylpropylpyrazin	1727	MS
4-Methyl-Thiazol	1274	RS	4-Methylpyridin	1765	MS
3-Methylpyridin	1278	MS	Pyrazol	1778	RS
2,5-Dimethylpyrazin	1290	RS	Quinoxalin	1879	MS
2,6-Dimethylpyrazin	1300	RS	2-Methylquinoxalin	1941	MS
2-Ethylpyrazin	1304	RS	Benzothiazol	1961	RS
2,3-Dimethylpyrazin	1309	RS	2-Acetylpyrrol	1966	RS
2-Ethyl-6-methylpyrazin	1353	MS	5-Acetyl-2,3-dihydro-1(H)-pyrrolizin	2113	MS
2-Ethyl-5-methylpyrazin	1357	MS	5-Acetyl-6-methyl-2,3-dihydro-1(H)-pyrrolizin	2204	MS
Trimethylpyrazin	1400	RS	4-Phenylpyridin	2238	MS
3,5-Dimethylpyridin	1413	RS	Indol	2479	RS
3-Methyl-5-propylpyridin	1425	MS	Maltoxazin	2638	MS
Vinylpyrazin	1429	MS	<u>wasserdampflichtige Aromastoffe:</u>		
3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin	1436	MS	3-Methylbutanal	850	RS
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	1440	RS	Buttersäuremethylester	860	RS
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	1455	RS	2-Methyl-3-pentanon	881	MS
Tetramethylpyrazin	1468	MS	Essigsäureethylester	924	RS
2-Methyl-3,5-diethylpyrazin	1506	MS	2-Butanon	930	RS
1(H)-Pyrrol	1507	RS	Buttersäureethylester	952	RS
6-Amino-2,4-dimethylpyridin	1520	MS	2-Pentanon	966	RS
2,3-Bipyridin	1530	MS	(E)-2-Butenal	970	RS
2-Acetylthiazol	1560	RS	Dimethyldisulfid	1034	RS
2-Methylbenzoxazol	1568	RS	1-Butanol	1140	RS
2-Pentanol	1100	RS	1-Penten-3-ol	1151	RS

Tabelle AH 3: Malzaromastoffe auf der Kapillarsäule Carbowax

Substanz	Kovats-Index	Identifiziert	Substanz	Kovats-Index	Identifiziert
2-Heptanon	1160	RS	Benzaldehyd	1543	RS
Heptanal	1162	RS	(E)-2-Nonenal	1565	RS
Limonen	1179	RS	1-Octanol	1578	RS
3-Methylbutanol	1201	RS	5-Methylfurfural	1588	RS
2-Methylbutanol	1204	RS	Decansäuremethylester	1592	RS
(E)-2-Hexenal	1216	RS	(E)-2-(Z)-6-Nonadienal	1596	RS
2-Pentylfuran	1230	RS	(E)-2-(E)-4-Octadienal	1599	RS
1-Pentanol	1252	RS	2-Undecanon	1600	RS
2-Methyl-dihydro-3(2H)-furanon	1262	MS	Dihydro-5,5-dimethyl-2(3H)-furanon	1604	RS
4-Vinylphenol	1274	RS	2-Acetyl-5-methylfuran	1611	MS
3-Hydroxy-2-butanon	1285	MS	Phenylethanal	1659	RS
Heptansäuremethylester	1288	RS	Furfurylmethanol	1674	RS
Heptansäureethylester	1294	RS	2-Dodecanon	1710	RS
Octanal	1298	RS	(E)-2-(E)-4-Nonadienal	1718	RS
(E)-2-Heptenal	1339	RS	3-Methylthiopropanol	1730	RS
1-Hexanol	1354	RS	Citronellol	1764	RS
3-Nonanon	1359	RS	(E)-2-(Z)-4-Decadienal	1779	RS
Dimethyl-trisulfid	1370	MS	Phenyllessigsäureethylester	1801	RS
(E)-2-Hexen-1-ol	1401	RS	2-Tridecanon	1813	RS
3-Octen-2-on	1405	RS	(E)-2-(E)-4-Decadienal	1824	RS
Nonanal	1408	RS	Phenylmethanol	1884	RS
(E)-2-Octenal	1431	RS	Phenylethanol	1905	RS
1-Octen-3-ol	1459	RS	g-Octalacton	1922	RS
3-Methylthiopropanal	1465	RS	Phenylethanal-alpha-ethylid	1930	MS
2-Furfural	1468	RS	1-Dodecanon	1958	RS
2-Ethyl-1-Hexanol	1474	MS	Caryophyllenoxid	1983	RS
(E)-2-(E)-4-Heptadienal	1494	RS	g-Nonalacton	2014	RS
Hexanal	1051	RS	5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal	2050	MS
2-Acetyl-furan	1506	RS	4-Vinylguajacol	2143	MS

Tabelle AH 4. Reproduzierbarkeit der Methode flüchtige Aromastoffe im Malz

Substanz	MW [µg/kg]	s [µg/kg]	n	VK [%]	KI [µg/kg]	KI [% v. MW]
<u>Aldehyde</u>						
3-Methylbutanal	1110	91	10	8	65	6
2-Methylbutanal	547	62	10	11	45	8
Pentanal	86	7,5	10	9	5,3	6
Hexanal	1093	73	10	7	53	5
Heptanal	79	6,8	10	9	4,9	6
Octanal	22	1,3	10	6	0,9	4
Nonanal	101	6,4	10	6	4,6	5
tr-2-Hexenal	411	100	10	24	71	17
tr-2-Heptenal	115	29	10	25	21	18
tr-2-Octenal	150	28	10	19	20	13
tr-2-Nonenal	1474	311	10	21	222	15
tr, tr-2,4-Heptadienal	29	3,0	10	10	2,2	7
tr, tr-2,4-Octadienal	6,7	1,0	10	15	0,7	11
tr, tr-2,4-Nonadienal	252	49	10	19	35	14
tr, 2-cis,4-Decadienal	84	12	10	15	8,8	11
tr, tr-2,4-Decadienal	338	61	10	18	43	13
Furfural	236	32	10	13	23	10
Benzaldehyd	52	8,9	10	17	6,4	12
2-Phenylethanal	2569	289	10	11	207	8
<u>Ketone</u>						
2-Pentanon	17	3,6	10	21	2,6	15
2-Hexanon	6,2	1,7	10	28	1,2	20
2-Heptanon	17	1,0	10	6	0,7	4
2-Nonanon	5,1	0,6	10	11	0,4	8
2-Decanon	5,4	1,0	10	19	0,7	13
2-Undecanon	9,9	1,4	10	14	1,0	10
2-Tridecanon	35	6,4	10	18	4,6	13
<u>Alkohole</u>						
3-Methylbutanol	551	88	10	16	63	11
2-Methylbutanol	97	12	10	13	8,7	9

Tabelle AH 4: Reproduzierbarkeit der Methode flüchtige Aromastoffe im Malz

Substanz	MW [µg/kg]	s [µg/kg]	n	VK [%]	KI [µg/kg]	KI [% v. MW]
Pentanol	277	27	10	10	19	7
1-Hexanol	424	42	10	10	30	7
Octanol	24	1,6	10	7	1,2	5
tr-2-Hexen-1-ol	133	14	10	10	9,7	7
1-Penten-3-ol	413	85	10	21	60	15
1-Octen-3-ol	66	5,1	10	8	3,7	6
Furfurylmethanol	245	15	10	6	11	4
Phenylmethanol	348	26	10	7	18	5
Phenylethanol	634	100	10	16	71	11
<u>Ester</u>						
Isobutylisobutyrat	49	3,7	10	7	2,6	5
Decansäuremethylester	628	116	10	18	83	13
Phenyllessigsäureethylester	11	1,6	10	15	1,2	11
<u>Lactone</u>						
g-Octalacton	35	5,9	10	17	4,2	12
g-Nonalacton	193	27	10	14	19	10
5,5-Dimethyl-2(3H)-furanon	45	11		25	8,0	18
Dihydro-5,5-dimethyl-2(3H)-furan	276	25	10	9	18	6
<u>Furane</u>						
2-Acetylfuran	16	2,6	10	16	1,8	11
Pentylfuran	39	4,0	10	10	2,8	7
<u>S-haltige Verbindungen</u>						
Dimethyldisulfid	2,3	0,6	10	25	0,4	18
Methional	360	82	10	23	59	16
2-Acetylthiazol	12	1,7	10	14	1,2	10
<u>Terpene</u>						
Limonen	15	2,3	10	15	1,6	11
Citronellol	22	4,6	10	21	3,3	15
Caryophyllenoxid	97	15	10	15	11	11

Tabelle AH 5: Aromastoffe im Darrmalz bei den Schwelkversuchen

Malzaromastoffe [$\mu\text{g}/\text{kg MTS}$]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
<u>Aldehyde</u>								
3-me-Butanal	3077	3695	2846	2985	3200	3943	3979	2418
2-me-Butanal	1471	1908	1539	1508	1649	2212	2226	1240
Pentanal	114	126	110	122	114	123	117	115
Hexanal	1299	1466	1357	1540	1593	1366	1464	1780
Heptanal	91	103	86	86	85	98	98	98
Nonanal	120	116	111	82	75	84	101	116
tr-2-Hexenal	445	584	558	545	536	432	386	1034
tr-2-Heptenal	38	41	44	52	49	41	37	93
tr-2-Octenal	56	62	61	71	67	63	54	96
tr-2-Nonenal	997	1143	1046	1212	1124	1308	1075	1520
tr, tr-2,4-Heptadienal	33	37	34	34	34	34	33	38
tr, tr-2,4-Nonadienal	30	32	29	30	28	27	28	31
tr,2-cis,6-Nonadienal	82	90	87	97	89	101	86	109
tr,2-cis,4-Decadienal	45	42	39	45	45	42	42	51
tr, tr-2,4-Decadienal	203	207	191	212	212	165	186	258
Furfural	518	707	488	506	558	750	684	506
Benzaldehyd	25	36	34	34	39	58	55	23
Phenylethanal	4421	5624	3465	3503	3794	4920	4180	4397
<u>Ketone</u>								
2-Pentanon	60	65	48	50	43	48	34	51
2-Heptanon	14	18	15	14	14	18	17	15
3-Octen-2-on	22	25	22	21	22	22	21	20
2-Tridecanon	12	12	9	10	9	9	11	10
<u>Alkohole</u>								
3-me-Butanol	812	757	789	771	603	731	965	522
2-me-Butanol	143	205	125	140	119	155	169	115
1-Pentanol	167	180	145	175	169	177	185	174
1-Hexanol	428	374	376	449	352	382	473	400
1-Octanol	23	23	22	18	17	19	21	18
Dodecanol	46	48	55	55	48	46	52	24
tr-2-Hexen-1-ol	198	167	193	238	149	92	207	187

Tabelle AH 5: Aromastoffe im Darrmalz bei den Schwelkversuchen

Malzaromastoffe [$\mu\text{g}/\text{kg MTS}$]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
1-Penten-3-ol	147	157	141	161	148	131	148	204
1-Octen-3-ol	62	63	59	61	59	55	59	60
Furfurylalkohol	216	208	207	204	191	189	205	188
Benzylalkohol	293	376	246	322	342	462	551	67
Phenylethanol	553	555	507	530	474	550	660	409
<u>Ester</u>								
Decansäure-me-ester	21	18	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	21
<u>Lactone</u>								
g-Octalacton	27	30	24	27	25	25	22	41
g-Nonalacton	15	14	16	12	15	13	15	19
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	139	124	129	128	114	114	110	130
<u>Furane</u>								
2-acetyl-furan	22	33	18	19	27	36	34	37
Pentyl-furan	76	88	73	73	79	84	81	79
<u>S-haltige Verbindungen</u>								
Dimethyl-disulfid	4	20	9	9	12	25	35	4
Methional	606	883	541	423	519	550	365	583
<u>Terpene</u>								
Caryophyllenoxid	18	15	14	24	25	16	20	10
Σ Streckeraldehyde	9601	12146	8424	8452	9200	11682	10806	8662
Σ Fettiabauprodukte	2262	2590	2414	2652	2676	2265	2340	3556

Tabelle AH 6: N-Heterocyclen im Darmmalz bei den Schwelkversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g}/\text{kg MTS}$]	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Pyrazin	n.n.							
2-me-Pyrazin	3,9	3,8	3,9	2,5	3,6	4,2	3,2	3,6
4-me-Thiazol	0,9	0,7	0,7	0,5	0,8	0,8	0,7	0,7
2,5-dime-Pyrazin	4,4	4,2	4,2	2,8	3,0	5,1	3,3	3,2
2,6-dime-Pyrazin	Sp.	0,4	Sp.	0,2	Sp.	0,5	0,3	Sp.
2,3-dime-Pyrazin	Sp.	Sp.	Sp.	0,7	Sp.	0,9	Sp.	0,9
Trime-Pyrazin	1,3	1,5	1,1	1,7	1,1	2,2	1,4	1,9
2-et-3,6-dime-Pyrazin	1,5	0,9	0,8	1,0	0,8	1,8	1,0	0,8
2-et-3,5-dime Pyrazin	n.n.	n.n.	n.n.	0,5	n.n.	Sp.	n.n.	Sp.
Pyrrrol	28,6	28,2	30,6	15,3	24,4	24,3	22,0	26,8
2-ac-Thiazol	10,0	11,8	8,8	9,1	7,3	14,8	13,0	7,8
2-me-Benzoxazol	5,3	6,9	4,9	5,3	4,8	7,4	8,1	3,8
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	Sp.
Pyrazol	3,8	4,4	3,5	3,5	3,5	2,2	1,7	3,8
Benzothiazol	11,1	17,8	12,5	20,7	17,9	14,7	10,7	7,1
2-ac-Pyrrrol	41,9	56,2	28,1	41,8	46,6	88,0	64,5	30,2
Indol	6,0	5,9	3,5	6,6	5,7	6,0	7,6	5,5
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/kg MTS]</u>								
Pyridin	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3
2-me-Pyridin	1,4	1,1	1,4	0,3	0,9	0,9	0,9	1,0
Iso-Thiazol	0,2	0,2	0,3	Sp.	0,3	Sp.	Sp.	0,1
2-ethyl-Pyrazin	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,4	0,3	0,2
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	0,4	0,6	0,4	0,5	0,5	0,8	0,7	0,3
Maltoxazin	2,5	3,0	2,5	2,4	2,9	2,5	2,2	1,0
Σ Pyrazine	11,3	11,1	10,4	9,6	8,8	15,1	9,6	10,6

Tabelle AH 7: Aromastoffe in der Pfannevollwürze bei den Schwelkversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	S1 PFV	S2 PFV	S3 PFV	S4 PFV	S5 PFV	S6 PFV	S7 PFV	S8 PFV
<u>Aldehyde</u>								
3-me-Butanal	319	388	372	289	286	321	303	235
2-me-Butanal	169	204	176	172	175	211	188	144
Pentanal	13	13	13	13	14	13	14	12
Hexanal	78	77	69	77	76	71	77	72
Heptanal	5,3	5,0	4,6	5,5	4,4	5,3	4,6	4,5
Nonanal	1,8	1,7	1,4	1,3	1,3	1,0	1,6	1,6
tr-2-Hexenal	4,7	5,6	4,8	5,8	6,8	7,7	7,2	7,6
tr-2-Heptenal	1,1	1,1	0,7	1,1	1,5	1,3	1,4	1,6
tr-2-Octenal	2,1	1,9	1,3	2,0	2,2	1,8	2,2	2,1
tr-2-Nonenal	2,0	2,3	1,3	1,6	2,1	2,2	2,3	2,1
tr, tr-2,4-Heptadienal	2,1	2,3	2,0	1,7	2,0	1,9	2,1	2,6
tr, tr-2,4-Nonadienal	1,9	2,0	1,9	2,1	1,6	1,6	1,8	1,7
tr,2-cis,6-Nonadienal	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6
tr,2-cis,4-Decadienal	0,5	0,6	0,3	0,5	0,5	1,0	0,7	0,5
tr, tr-2,4-Decadienal	2,9	2,8	2,5	2,6	2,8	2,6	3,0	2,8
Furfural	132	130	119	106	94	106	121	66
Benzaldehyd	6,1	7,1	6,1	5,9	5,6	8,1	5,4	8,7
Phenylethanal	423	434	434	349	430	376	461	334
<u>Ketone</u>								
2-Pentanon	2,3	2,3	2,3	2,5	2,2	2,3	2,1	2,0
2-Heptanon	2,6	2,7	2,3	2,7	2,5	3,1	2,5	2,2
3-Octen-2-on	2,3	2,3	2,0	2,3	2,2	2,2	2,1	1,8
2-Tridecanon	1,1	0,8	0,8	0,8	0,4	0,7	0,9	0,8
<u>Alkohole</u>								
3-me-Butanol	126	144	54	156	119	148	144	124
2-me-Butanol	18	21	129	18	20	26	23	16
1-Pentanol	25	25	21	23	24	22	22	20
1-Hexanol	46	46	38	46	39	54	43	42
1-Octanol	1,5	1,5	2,1	2,5	1,4	1,4	1,4	1,4
Dodecanol	8,7	6,2	6,2	6,5	5,3	6,7	6,4	6,1

Tabelle AH 7: Aromastoffe in der Pfannevollwürze bei den Schwelkversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	S1 PFV	S2 PFV	S3 PFV	S4 PFV	S5 PFV	S6 PFV	S7 PFV	S8 PFV
tr-2-Hexen-1-ol	5,1	5,6	6,3	6,5	4,2	3,9	4,5	6,8
1-Penten-3-ol	14,2	14,6	13,5	14,3	14,1	10,3	11,8	15,4
1-Octen-3-ol	7,8	7,9	7,3	8,0	7,8	7,0	7,1	7,3
Furfurylalkohol	16	20	15	18	19	23	17	18
Benzylalkohol	12	14	12	12	11	14	12	12
Phenylethanol	94	103	92	90	82	103	96	85
<u>Ester</u>								
Decansäure-me-ester	4,6	4,1	3,9	3,3	3,8	3,3	4,4	4,5
<u>Lactone</u>								
g-Octalacton	0,5	0,3	n.n.	1,0	0,4	0,7	0,5	Sp.
g-Nonalacton	3,8	4,3	4,2	4,3	3,9	4,1	3,7	3,7
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	17	18	19	18	16	18	17	16
<u>Furane</u>								
2-acetyl-furan	2,8	3,3	2,6	2,5	2,8	2,1	3,3	2,3
Pentyl-furan	6,8	6,2	5,3	5,4	4,8	5,7	6,7	5,5
<u>S-haltige Verbindungen</u>								
Dimethyl-disulfid	0,4	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,4	0,4
Methional	84	106	77	82	98	88	117	66
<u>Terpene</u>								
Σ Streckeraldehyde	1001	1139	1065	898	995	1003	1075	788
Σ Fettabbauprodukte	104	104	93	104	105	97	103	102

Tabelle AH 8: Aromastoffe in der Ausschlagwürze bei den Schwelkversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8	
	AW		AW		AW		AW		AW		AW		AW		AW	
<u>Aldehyde</u>																
3-me-Butanal	40	53	59	37	32	44	53	44								
2-me-Butanal	15	21	23	16	13	19	23	19								
Pentanal	1,1	1,1	1,5	1,8	1,2	1,5	1	1,1								
Hexanal	7,3	6,5	9,5	8,1	6,1	6,7	6,6	6,9								
Heptanal	0,8	0,8	1,1	0,9	0,7	0,8	1	1,2								
Nonanal	1,0	0,6	1,0	0,7	0,5	0,6	1,3	1,2								
tr-2-Hexenal	0,6	0,3	0,4	0,4	0,3	0,9	1,9	2,1								
tr-2-Heptenal	n.a.	Sp.	n.a.	3,3	n.a.	2,5	n.a.	n.a.								
tr-2-Octenal	0,7	0,7	0,2	0,8	0,6	0,8	0,4	0,7								
tr-2-Nonenal	n.a.	0,4	Sp.	n.a.	n.a.	0,4	1,1	0,9								
tr, tr-2,4-Heptadienal	0,5	0,6	0,9	0,7	0,5	0,6	0,6	0,7								
tr, tr-2,4-Nonadienal	1,0	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8								
tr,2-cis,6-Nonadienal	n.a.	n.a.	Sp.	n.a.	n.a.	Sp.	n.a.	Sp.								
tr,2-cis,4-Decadienal	0,6	0,4	Sp.	Sp.	0,3	0,7	0,6	0,6								
tr, tr-2,4-Decadienal	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	1,0	1,1	1,1								
Furfural	169	181	181	124	152	158	202	146								
Benzaldehyd	3,2	2,9	3,9	2,9	2,5	3,0	2,7	2,6								
Phenylethanal	240	249	263	200	230	232	291	256								
<u>Ketone</u>																
2-Pentanon	1,6	1,4	1,8	1,8	1,7	1,5	1,4	1,4								
2-Heptanon	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3								
3-Octen-2-on	0,7	0,6	0,5	0,3	0,5	0,4	0,6	0,5								
2-Tridecanon	7,7	4,6	6,7	6,4	2,1	8,8	6,2	5								
<u>Alkohole</u>																
3-me-Butanol	9,4	4,0	8,4	3,1	3,6	7,9	16,8	13								
2-me-Butanol	2,6	1,2	2,1	n.a.	1,1	2,1	4,9	3,0								
1-Pentanol	2,7	1,1	2,1	1,1	1,1	1,8	3,6	3,1								
1-Hexanol	3,5	1,0	2,3	0,8	0,8	2,1	5,0	4,0								
1-Octanol	0,6	0,7	0,5	0,3	0,4	0,4	0,6	0,5								
Dodecanol	6,8	7,0	8,1	6,8	6,5	5,9	7,6	7,2								

Tabelle AH 8: Aromastoffe in der Ausschlagwürze bei den Schwelkversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8	
	AW															
tr-2-Hexen-1-ol	1,3	0,5	1,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1,6	1,6	1,8	1,8
1-Penten-3-ol	Sp.	2	2	2,4	2,4											
1-Octen-3-ol	0,9	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,9	0,9	0,7	0,7
Furfurylalkohol	10,8	12,6	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	6,2	6,2	12,5	12,5	12,6	12,6	8,2	8,2
Benzylalkohol	14	14	17	13	13	13	13	13	13	13	14	14	14	14	13	13
Phenylethanol	69	76	77	65	65	65	65	65	69	69	88	88	80	80	71	71
<u>Ester</u>																
Decansäure-me-ester	2,2	n.a.	2,5	2,5	2	2										
<u>Lactone</u>																
g-Octalacton	0,8	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4
g-Nonalacton	2,8	2,6	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,4	2,4	2,8	2,8	2,7	2,7
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	9,0	7,7	9,5	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	7,1	7,1	8,3	8,3	8,3	8,3	6,8	6,8
<u>Furane</u>																
2-acetyl-furan	3,2	3,6	3,6	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,7	3,7	3,8	3,8	4,5	4,5	2,9	2,9
Pentyl-furan	2,3	2,3	3,2	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,0	2,0	2,2	2,2	3,0	3,0	2,4	2,4
<u>S-haltige Verbindungen</u>																
Dimethyl-disulfid	0,7	0,6	1,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	1,2	1,2	0,5	0,5	0,3	0,3
Methional	40	58	43	40	40	40	40	40	41	41	40	40	60	60	45	45
<u>Terpene</u>																
Caryophyllenoxid	6,3	3,7	8,4	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	3,2	3,2	6,3	6,3	4,8	4,8	6,5	6,5
Σ Streckeraldehyde	339	385	392	295	295	295	295	295	318	318	339	339	430	430	364	364
Σ Fettabbauprodukte	11,1	9,2	11,2	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	8,3	8,3	12,8	12,8	12,9	12,9	13,6	13,6

Tabelle AH 9: N-Heterocyclen in der Pflanzenvollwurz bei den Schwellversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	S1 PFV	S2 PFV	S3 PFV	S4 PFV	S5 PFV	S6 PFV	S7 PFV	S8 PFV
Pyrazin	2,0	1,5	1,4	2,2	1,3	1,6	1,9	1,6
2-me-Pyrazin	1,1	1,1	0,9	1,2	0,8	1,2	1,1	0,8
4-me-Thiazol	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,3	0,3
2,5-dime-Pyrazin	0,6	0,7	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6	0,5
2,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3-dime-Pyrazin	0,1	0,1	Sp.	0,1	Sp.	0,1	0,1	Sp.
Trime-Pyrazin	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2	0,4	0,3	0,2
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
2-et-3,5-dime Pyrazin	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,1	Sp.	Sp.
Pyrrrol	3,3	3,1	2,8	3,5	2,7	3,2	3,5	3,1
2-ac-Thiazol	8,7	9,3	9,3	9,7	7,2	9,5	8,1	7,4
2-me-Benzoxazol	1,5	1,9	2,8	2,1	1,4	2,0	1,6	1,9
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	Sp.	0,0	Sp.	Sp.	Sp.	0,1	Sp.	Sp.
Pyrazol	0,6	0,8	0,6	1,1	0,7	0,7	0,7	0,5
Benzothiazol	1,9	2,1	2,2	2,3	2,3	1,8	1,5	1,0
2-ac-Pyrrrol	9,3	10,8	8,3	10,0	8,3	14,6	9,8	5,6
Indol	8,9	6,1	5,9	5,2	4,1	6,5	6,3	3,8
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>								
Pyridin	0,17	0,13	0,13	0,17	0,09	0,13	0,10	0,10
2-me-Pyridin	0,48	0,35	0,41	0,40	0,21	0,32	0,30	0,30
Iso-Thiazol	0,16	0,12	0,12	0,17	0,09	0,13	0,10	0,10
2-ethyl-Pyrazin	0,07	0,08	0,07	0,07	0,05	0,07	0,10	0,10
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,12	0,10	0,10
Maltoxazin	0,42	0,32	0,30	0,24	0,29	0,36	0,40	0,20
Σ Pyrazine	4,2	4,1	3,4	5,1	3,2	4,7	4,3	3,4

Tabelle AH 10: N-Heterocyclen in der Ausschlagwürze bei den Schwellversuchen

N-Heterocyclen [µg/l] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8	
	AW															
Pyrazin	3,2	2,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	2,4	2,4	5,0	3,3	3,3	3,3
2-me-Pyrazin	1,8	1,7	2,1	1,9	2,1	1,9	1,9	1,9	2,4	2,4	1,9	1,9	3,6	2,1	2,1	2,1
4-me-Thiazol	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
2,5-dime-Pyrazin	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,7	0,7	0,6	0,6	1,0	0,5	0,5	0,5
2,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3-dime-Pyrazin	0,1	0,1	Sp.	0,1	Sp.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Trime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1
2-et-3,6-dime-Pyrazin	Sp.															
2-et-3,5-dime Pyrazin	Sp.															
Pyrrrol	1,7	1,4	1,6	1,3	1,6	1,3	1,3	1,3	1,8	1,8	1,7	1,7	4,1	2,1	2,1	2,1
2-ac-Thiazol	10	13	14	10	14	10	10	10	19	19	14	14	26	17	17	17
2-me-Benzoxazol	1,0	1,2	2,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,3	1,3	1,4	1,4	2,2	1,6	1,6	1,6
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	Sp.	0,1	0,1	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.									
Pyrazol	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7	0,3	0,3	0,3
Benzothiazol	1,0	1,2	1,3	1,5	1,3	1,5	1,5	1,5	1,7	1,7	1,4	1,4	1,9	1,0	1,0	1,0
2-ac-Pyrrrol	16	21	17	15	17	15	15	15	26	26	30	30	38	15	15	15
Indol	14	11	13	8	13	8	8	8	15	15	15	15	24	12	12	12
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>																
Pyridin	0,21	0,14	0,19	0,17	0,19	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,17	0,17	0,20	0,20	0,20	0,20
2-me-Pyridin	0,30	0,23	0,46	0,20	0,46	0,20	0,20	0,20	0,25	0,25	0,24	0,24	0,60	0,40	0,40	0,40
Iso-Thiazol	0,24	0,18	0,23	0,20	0,23	0,20	0,20	0,20	0,24	0,24	0,21	0,21	0,40	0,30	0,30	0,30
2-ethyl-Pyrazin	0,06	0,04	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	0,06	0,13	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,19	0,19	0,20	0,10	0,10	0,10
Maltoxazin	0,19	0,07	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,19	0,19	0,50	0,10	0,10	0,10
Σ Pyrazine	5,7	4,8	6,2	6,0	6,2	6,0	6,0	6,0	6,8	6,8	5,4	5,4	10,3	6,3	6,3	6,3

Tabelle AH 11: Aromastoffe im frischen Bier bei den Schwelkversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	S1 frisch	S2 frisch	S3 frisch	S4 frisch	S5 frisch	S6 frisch	S7 frisch	S8 frisch
<u>Aldehyde</u>								
2-Methyl-1-Propanal	18,6	23,4	31,7	18,1	21,0	19,6	19,1	27,6
3-Methylbutanal	12,3	13,8	17,2	13,1	14,1	13,7	16,8	14,7
2-Methylbutanal	4,6	5,6	6,9	4,8	5,1	5,2	4,9	5,0
2-Furfural	5,9	6,5	6,4	5,8	5,5	5,9	5,6	6,5
5-me-Furfural	1,8	1,7	2,1	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1
Methional	Sp.							
Benzaldehyd	1,0	1,2	1,2	1,0	1,2	0,9	0,9	1,1
2-Phenyl-Ethanal	22,0	27,5	27,3	22,5	24,8	19,5	23,9	21,1
<u>Ketone</u>								
3-Methylbutan-2-on	2,0	2,1	3,8	2,3	2,6	2,2	2,7	3,7
2-Pentanon	6,3	8,7	8,4	7,3	9,3	6,9	6,5	6,7
<u>Alkohole</u>								
n-Hexanol	5,1	5,9	6,2	5,3	4,9	5,3	4,0	3,8
n-Heptanol	6,9	13,3	7,5	6,7	6,5	6,4	5,4	4,6
n-Octanol	14,5	16,2	19,5	17,6	21,6	18,0	17,2	16,7
n-Decanol	2,2	2,4	3,1	2,5	3,2	2,9	2,3	2,4
n-Dodecanol	2,2	1,7	2,3	1,6	2,2	2,3	2,4	2,0
2-Furfuryl-Ethanol	644	546	682	604	419	458	552	726
2-Phenyl-Ethanol	15043	19101	16296	16370	15186	12414	14540	18770
Methionol	726	2383	842	1195	725	622	585	577
<u>Essigsäure-Ester</u>								
Essigsäure-Propionyl-Ester	24,8	32,8	29,6	29,5	26,1	22,5	30,0	30,2
Essigsäure-2-Methyl-1-Propyl-Ester	44,7	58,3	55,6	54,9	44,6	44,0	62,9	61,6
Essigsäure-Butyl-Ester	Sp.							
Essigsäure-Hexyl-Ester	5,9	5,0	5,5	4,7	3,9	4,6	6,7	6,3
Essigsäure-Octyl-Ester	2,3	2,7	2,6	2,2	2,3	2,4	2,2	2,5
Essigsäure-Furfuryl-Ester	5,8	5,7	6,8	6,2	4,2	4,8	5,8	4,7
Essigsäure-Methionyl-Ester	83	68	74	53	62	64	55	58
Essigsäure-2-Phenyl-Ethyl-Ester	933	1245	962	1046	933	795	994	1074
<u>Methyl-Ester</u>								
Hexansäure-Methyl-Ester	2,7	3,0	3,2	2,6	3,1	2,6	2,8	2,8

Tabelle AH 11: Aromastoffe im frischen Bier bei den Schwelkversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8	
	frisch															
<u>Ethyl-Ester</u>																
Propionsäure-Ethyl-Ester	62,3	79,6	70,8	73,2	60,3	58,1	77,5	87,2								
Buttersäure-Ethyl-Ester	103,2	120,8	113,4	103,9	92,0	101,7	107,7	108,8								
Hexansäure-Ethyl-Ester	188,0	192,4	184,9	165,2	160,4	172,4	217,7	209,1								
Heptansäure-Ethyl-Ester	13,5	12,2	13,9	11,4	10,8	11,8	14,7	15,5								
Octansäure-Ethyl-Ester	284	310	285	261	245	249	265	264								
Nonansäure-Ethyl-Ester	Sp.	1,1	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6								
Decansäure-Ethyl-Ester	32,9	22,9	28,0	16,6	22,6	24,7	19,9	21,9								
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	10,8	41,2	10,7	18,2	9,2	7,8	6,9	8,2								
Milchsäure-Ethyl-Ester	401	448	542	395	451	297	348	430								
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	1,5	0,7	1,3								
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,3	Sp.	1,0	Sp.	1,0	1,1	1,4	Sp.								
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	9,6	8,9	9,5	8,6	7,8	8,6	9,7	8,6								
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,3								
<u>Lactone</u>																
gamma-Nonalacton	15,8	15,0	15,5	14,1	14,8	14,9	14,6	13,4								
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	26,8	28,7	59,0	55,0	39,6	38,7	31,2	61,6								
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	n.a.	n.a.	18,9	n.a.	n.a.	6,1	7,0	9,4								
<u>Furane</u>																
2-Acetyl-Furan	8,8	5,8	5,7	4,3	2,7	3,4	3,4	3,7								
2-Propionyl-Furan	3,7	3,5	3,8	3,4	2,9	2,9	3,6	3,2								
<u>Terpene</u>																
Linalool	1,5	1,0	1,1	0,8	1,5	1,1	1,8	0,9								
Geraniol	2,6	3,3	2,9	2,6	2,8	2,6	2,7	2,4								
β -Damascenon (r)	1,9	2,0	2,2	1,8	1,7	2,2	2,0	1,9								
(E)-Nerolidol	1,0	1,1	1,4	1,1	1,2	1,3	1,7	1,5								
Humulenepoxid II	3,0	2,4	4,7	4,1	3,0	3,5	4,7	6,6								
sonst. Heterocyclen																
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	Sp.	Sp.	2,0	Sp.	1,6	2,5	2,0	1,7								
Dihydroactinidiol	12,3	10,4	18,5	11,7	9,3	12,2	9,7	15,4								

Tabelle AH 12: Aromastoffe im forciert gälerten Bier bei den Schwellversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
	forciert							
<u>Aldehyde</u>								
2-Methyl-1-Propanal	26,7	42,6	46,5	25,1	27,4	32,8	25,3	30,5
3-Methylbutanal	22,0	22,7	26,7	20,1	19,9	23,4	23,1	19,6
2-Methylbutanal	8,9	10,0	11,3	7,8	7,6	8,8	7,4	6,2
2-Furfural	76,0	88,9	82,6	91,8	79,4	79,9	93,8	92,9
5-me-Furfural	1,9	1,9	2,3	1,8	1,8	2,0	2,0	2,2
Methional	12,3	Sp.						
Benzaldehyd	1,3	1,4	2,1	1,3	1,4	1,2	1,2	1,1
2-Phenyl-Ethanal	45,6	49,5	48,8	41,6	40,4	38,4	39,9	34,3
<u>Ketone</u>								
3-Methylbutan-2-on	2,7	2,6	4,2	2,7	2,9	2,8	3,1	4,0
2-Pentanon	7,6	9,4	8,8	7,4	9,2	7,5	6,5	6,4
<u>Alkohole</u>								
n-Hexanol	4,4	5,0	5,3	4,5	4,1	4,5	3,3	3,1
n-Heptanol	7,0	13,1	7,6	6,8	6,1	6,5	4,9	4,3
n-Octanol	14,8	15,2	19,5	17,5	20,6	17,7	15,6	1,9
n-Decanol	2,1	2,1	2,8	2,1	2,7	2,6	2,0	2,0
n-Dodecanol	1,9	1,5	2,0	1,4	1,8	1,8	1,8	1,7
2-Furfuryl-Ethanol	897	835	854	646	494	570	590	647
2-Phenyl-Ethanol	15901	19276	16420	15593	14045	12080	12931	16328
Methionol	930	2290	857	988	987	733	592	653
<u>Essigsäure-Ester</u>								
Essigsäure-Propionyl-Ester	27,4	33,7	29,7	29,5	24,9	23,3	29,9	28,8
Essigsäure-2-Methyl-1-Propyl-Ester	47,5	58,2	54,9	55,7	42,3	44,6	61,9	59,4
Essigsäure-Butyl-Ester	1,3	Sp.						
Essigsäure-Hexyl-Ester	5,7	5,0	5,5	4,6	3,8	4,5	6,2	6,0
Essigsäure-Octyl-Ester	1,8	2,3	2,4	1,8	1,6	1,7	1,6	1,9
Essigsäure-Furfuryl-Ester	1,3	1,5	1,9	1,1	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Essigsäure-Methionyl-Ester	72,9	55,0	63,4	44,0	50,6	53,2	47,3	44,9
Essigsäure-2-Phenyl-Ethyl-Ester	858,9	1149,8	916,9	1004,6	830,3	724,6	886,4	997,7
<u>Methyl-Ester</u>								
Hexansäure-Methyl-Ester	2,7	2,8	3,1	2,7	2,8	2,7	2,7	2,7

Tabelle AH 12: Aromastoffe im forciert gälerten Bier bei den Schwellkversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8		
	forciert																
<u>Ethyl-Ester</u>																	
Propionsäure-Ethyl-Ester	70		72	83			74		58		60		78		84		
Buttersäure-Ethyl-Ester	107		113	119			105		88		104		106		107		
Hexansäure-Ethyl-Ester	181		176	183			161		152		166		204		196		
Heptansäure-Ethyl-Ester	13,6		13,3	12,9			11,5		10,4		11,4		13,4		13,5		
Octansäure-Ethyl-Ester	253		261	264			223		215		210		228		218		
Nonansäure-Ethyl-Ester	2,6		2,8	3,2			2,9		2,4		2,7		2,6		2,5		
Decansäure-Ethyl-Ester	28,7		23,8	17,5			12,6		18,6		20,8		17,4		16,3		
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	9,8		9,4	33,7			14,6		7,4		6,6		6,2		6,4		
Milchsäure-Ethyl-Ester	438		579	465			385		415		392		320		301		
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	1,0		Sp.	Sp.			0,9		Sp.		1,0		1,1		Sp.		
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,2		Sp.	Sp.			Sp.		Sp.		Sp.		1,2		Sp.		
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	19,7		20,7	18,6			18,8		15,7		18,4		16,2		15,6		
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,5		0,5	0,5			0,5		0,5		0,5		0,5		0,4		
<u>Lactone</u>																	
gamma-Nonalacton	18,9		19,6	18,9			18,3		17,3		19,0		17,6		17,0		
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	39,9		62,9	33,2			53,9		45,7		40,1		30,0		58,9		
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	27,0		30,9	29,9			22,6		29,0		26,3		n.a.		9,2		
<u>Furane</u>																	
2-Acetyl-Furan	4,1		3,7	4,0			3,5		3,5		5,0		4,9		3,9		
2-Propionyl-Furan	4,5		6,0	3,9			4,2		4,0		6,3		4,0		5,8		
<u>Terpene</u>																	
Linalool	1,9		1,7	1,7			1,3		2,1		1,8		2,3		1,5		
Geraniol	2,5		2,9	3,1			2,5		2,6		2,5		2,4		2,3		
β -Damascenon (r)	5,8		6,9	6,2			6,5		5,4		6,9		5,6		6,1		
(E)-Nerolidol	2,2		2,5	2,1			1,8		2,0		2,3		2,6		2,1		
Humulenepoxid II	2,6		4,5	2,2			3,5		2,0		2,7		3,2		4,7		
sonst. Heterocyclen																	
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	7,9		10,3	6,0			7,5		8,6		13,1		11,7		10,2		
Dihydroactinidiol	12,6		18,1	10,6			12,2		9,3		11,9		9,2		15,0		

Tabelle AH 13: N-Heterocyclen im frischen Bier bei den Schwellkversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Stw.)	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8	
	frisch															
Pyrazin	3,6	4,8	5,4	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,2	3,7	3,2	3,7	3,7	4,0	4,0
2-me-Pyrazin	2,5	2,7	3,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4	2,6	2,4	2,6	2,6	2,1	2,1
4-me-Thiazol	0,3	Sp.	Sp.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Sp.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2,5-dime-Pyrazin	0,4	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3
2,6-dime-Pyrazin	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
2,3-dime-Pyrazin	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Trime-Pyrazin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pyrrrol	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,9	0,7	0,9	0,9	0,7	0,7
2-ac-Thiazol	0,5	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
2-me-Benzoxazol	0,4	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,2	n.a.	0,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2
Pyrazol	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Sp.	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Nicotinsre-et-ester	7,1	6,7	8,6	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,4	6,8	6,5	6,8	6,5	6,5	6,3	6,3
Benzothiazol	1,1	1,2	1,3	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,0	1,0
2-ac-Pyrrrol	57	68	59	57	57	57	57	57	55	80	65	80	65	65	43	43
Indol	1,4	1,7	1,8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>																
Pyridin	0,52	0,61	0,70	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,40	0,49	0,56	0,49	0,56	0,56	0,59	0,59
2-me Pyridin	0,31	0,37	0,60	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,26	0,32	0,26	0,32	0,32	0,29	0,29
Iso-Thiazol	0,46	0,55	0,68	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,47	0,47	0,52	0,47	0,52	0,52	0,42	0,42
2-ethyl-Pyrazin	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrrolizin	0,08	0,13	0,12	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,15	0,11	0,15	0,11	0,11	0,07	0,07
Maltoxazin	0,52	0,69	0,61	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,55	0,79	0,65	0,79	0,65	0,65	0,43	0,43
Σ Pyrazine	7,6	8,7	10,8	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6	7,3	8,1	7,3	8,1	8,1	7,5	7,5

Tabelle AH 14: N-Heterocyclen im forciert gealterten Bier bei den Schwellversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	S1 forciert	S2 forciert	S3 forciert	S4 forciert	S5 forciert	S6 forciert	S7 forciert	S8 forciert
Pyrazin	3,9	4,0	6,3	3,8	3,7	3,8	3,3	4,0
2-me-Pyrazin	2,2	2,6	3,3	2,5	2,1	2,2	2,2	2,2
4-me-Thiazol	0,2	0,1	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
2,5-dime-Pyrazin	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3
2,6-dime-Pyrazin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2,3-dime-Pyrazin	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
Trime-Pyrazin	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Pyrrrol	1,4	1,6	1,6	1,5	1,3	1,8	1,5	1,2
2-ac-Thiazol	0,3	0,5	0,6	0,8	0,4	0,9	0,7	0,5
2-me-Benzoxazol	0,4	0,7	0,5	0,6	0,4	0,8	0,6	0,4
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	n.a.	0,7	n.a.	1,2	n.a.	1,4	n.a.	0,7
Pyrazol	Sp.	0,1	Sp.	0,1	Sp.	0,1	0,1	0,2
Nicotinsre-et-ester	19	16	19	17	18	18	19	18
Benzothiazol	1,0	1,1	1,3	1,0	1,1	1,0	1,1	0,9
2-ac-Pyrrrol	60	75	66	62	61	85	67	44
Indol	5,1	5,6	6,3	5,9	5,3	5,9	5,3	5,0
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>								
Pyridin	0,51	0,45	0,82	0,41	0,33	0,51	0,51	0,51
2-me Pyridin	0,41	0,34	0,58	0,21	0,22	0,31	0,20	0,31
Iso-Thiazol	0,51	0,57	0,70	0,51	0,44	0,51	0,51	0,51
2-ethyl-Pyrazin	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrrolizin	0,10	0,11	0,12	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10
Maltoxazin	0,41	0,57	0,58	0,41	0,44	0,61	0,51	0,31
Σ Pyrazine	7,5	8,4	10,9	8,6	6,9	8,8	6,7	8,1

Tabelle AH 15: Aromastoffe im Darmmalz bei den Abdarrversuchen

Malzaromastoffe [$\mu\text{g/kg MTS}$]	70	75	80	81,5	83	85	86	88	90	95
<u>Aldehyde</u>										
3-me-Butanal	747	1419	2344	2479	3515	3577	5608	6281	7584	15244
2-me-Butanal	338	603	996	1090	1510	1552	2426	2720	3400	6710
Pentanal	101	98	97	88	100	98	114	132	116	132
Hexanal	1399	1410	1188	1200	1342	1151	1345	1481	1248	1326
Heptanal	86	73	65	72	74	60	67	78	61	62
Nonanal	170	136	107	130	102	83	93	102	91	102
tr-2-Hexenal	1250	1332	1088	1114	1308	1250	825	800	716	564
tr-2-Heptenal	190	160	135	156	159	138	99	106	91	75
tr-2-Octenal	192	161	137	150	155	135	106	105	101	83
tr-2-Nonenal	1681	1788	1696	1997	2553	2061	1741	1765	1846	1563
tr, tr-2,4-Heptadienal	30	28	27	25	27	25	28	31	26	27
tr, tr-2,4-Octadienal	4,1	4,8	3,8	5,0	8,7	5,5	7,9	8,6	7,8	21
tr, tr-2,4-Nonadienal	341	320	305	314	373	332	266	249	264	226
tr,2-cis,4-Decadienal	67	58	45	51	48	39	44	40	36	34
tr, tr-2,4-Decadienal	292	259	204	239	208	181	201	205	163	159
Furfural	123	213	318	260	452	422	611	634	717	1183
Benzaldehyd	19	23	29	30	50	54	99	100	113	200
Phenylethanal	1445	2054	3187	3444	4361	4640	5232	5684	6682	10369
<u>Ketone</u>										
2-Pentanon	19	18	19	18	19	19	22	24	27	28
2-Heptanon	9,1	9,1	10,2	8,9	9,7	11,0	11,7	13,2	12,8	14,5
2-Decanon	3,7	3,5	4,1	3,3	5,3	4,0	4,6	4,6	4,8	5,4
2-Undecanon	4,8	3,0	4,1	2,6	4,2	5,7	4,8	7,4	7,7	5,2
2-Tridecanon	29	15	16	13	13	15	16	18	13	17
<u>Alkohole</u>										
3-me-Butanol	522	582	865	886	840	936	1024	962	1105	1231
2-me-Butanol	107	119	174	160	189	189	226	230	252	347
1-Pentanol	272	233	240	191	234	217	235	251	225	224
1-Hexanol	393	293	285	277	268	257	249	234	212	187
1-Octanol	27	22	23	24	23	21	24	27	24	27
tr-2-Hexen-1-ol	226	183	169	193	108	154	122	95	88	68

Tabelle AH 15: Aromastoffe im Darmmalz bei den Abdarrversuchen

Malzaromastoffe [$\mu\text{g/kg MTS}$]	70	75	80	81,5	83	85	86	88	90	95
1-Penten-3-ol	485	429	493	399	409	410	389	445	569	448
1-Octen-3-ol	61	49	47	47	47	45	49	52	48	52
Furfurylalkohol	338	285	215	197	187	189	203	166	156	194
Benzylalkohol	584	449	391	390	431	314	359	399	300	209
Phenylethanol	400	413	525	593	576	611	677	710	683	727
<u>Ester</u>										
Decansäure-me-ester	32	28	25	26	25	24	27	37	21	24
<u>Lactone</u>										
g-Octalacton	43	38	36	38	40	37	33	36	34	35
g-Nonalacton	93	80	65	64	61	60	61	55	54	43
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	177	165	148	118	153	142	164	162	156	159
<u>Furane</u>										
2-acetyl-Furan	n.n.	n.n.	10	12	19	21	26	31	42	75
Pentyl-Furan	62	49	47	45	45	40	44	52	39	48
<u>S-haltige Verbindungen</u>										
Dimethyl-disulfid	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	1,0	1,0	3,2	4,0	5,4	18
Methional	286	553	676	725	1007	910	889	904	937	1280
<u>Terpene</u>										
Caryophyllenoxid	51	44	37	30	20	26	32	31	33	57
Σ Streckeraldehyde	2834	4653	7232	7767	10443	10734	14255	15690	18717	33802
Σ Fettabbauprodukte	3916	3848	3326	3347	3668	3340	3042	3219	2958	2726

Tabelle AH 16: N-Heterocyclen im Darmmalz bei den Abdarrversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g}/\text{kg MTS}$]	70	75	80	81,5	83	85	86	88	90	95
Pyrazin	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	8,6	8,7
2-me-Pyrazin	1,4	2,0	3,4	4,9	5,7	6,8	7,4	7,1	13	19
4-me-Thiazol	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	Sp.	Sp.	Sp.	0,5	Sp.
2,5-dime-Pyrazin	Sp.	1,7	3,4	2,9	2,4	5,7	6,8	6,7	11	16
2,6-dime-Pyrazin	n.n.	0,2	0,3	0,6	0,5	0,4	0,7	n.a.	0,9	1,2
2,3-dime-Pyrazin	Sp.	Sp.	Sp.	0,7	Sp.	n.a.	0,9	0,6	1,1	2,1
Trime-Pyrazin	n.a.	Sp.	0,4	0,5	0,7	1,4	1,6	1,5	2,1	3,5
2-et-3,6-dime-Pyrazin	Sp.	Sp.	0,6	0,7	0,9	1,3	1,5	1,8	2,6	5,1
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,6	0,6	1,1	1,0	1,0	1,2	1,2	1,4	1,7	1,8
Pyrrrol	30	23	29	38	40	42	40	36	48	42
2-ac-Thiazol	6,4	8,0	9,7	11	14	18	19	18	20	29
2-me-Benzoxazol	Sp.	Sp.	2,1	3,1	3,4	3,6	4,9	4,7	8,2	13,2
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	1,1	1,8	1,5	1,4	1,9	2,7	3,1	2,7	2,9	3,6
Pyrazol	4,2	3,1	3,6	1,5	4,7	9,1	5,6	7,4	5,9	4,1
Benzothiazol	17	14	13	9	13	17	15	13	12	13
2-ac-Pyrrrol	9	19	40	51	67	78	96	104	129	239
Indol	7,3	7,5	7,1	7,9	7,7	10,7	10,9	8,1	9,8	16,6
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/kg MTS]</u>										
Pyridin	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	0,9	1,0	0,7	1,1	0,7
2-me-Pyridin	0,8	0,5	0,7	1,2	1,3	1,4	2,0	1,2	2,0	2,3
Iso-Thiazol	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5
2-ethyl-Pyrazin	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,1	1,1	0,9	1,1	1,9
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	0,1	0,2	0,4	0,4	0,5	0,7	1,2	1,3	1,3	2,5
Maltoxazin	0,5	0,8	1,6	1,6	1,7	2,0	2,3	2,3	2,9	3,6
Σ Pyrazine	3	7	11	13	14	21	24	23	45	63

Tabelle AH 17: Aromastoffe in der Pfannevollwürze bei den Abdarrversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	70	75	80	83	85	88	90	95
	PFV							
<u>Aldehyde</u>								
3-me-Butanal	47	88	143	309	380	601	786	1059
2-me-Butanal	28	47	74	151	187	283	377	502
Pentanal	5,5	6,4	7,3	8,9	11,0	13,9	11,2	11,5
Hexanal	30	37	40	46	67	74	63	60
Heptanal	1,7	1,6	2,1	2,9	2,4	3,5	2,8	2,3
Nonanal	1,0	1,0	1,2	1,3	1,8	1,5	1,7	1,6
tr-2-Hexenal	3,1	4,2	3,4	12,3	9,1	10,2	9,7	11,5
tr-2-Heptenal	0,7	0,8	0,6	2,0	1,9	1,4	1,7	1,4
tr-2-Octenal	0,7	0,9	0,7	1,7	2,2	1,7	1,5	1,5
tr-2-Nonenal	0,6	0,8	0,8	2,1	1,7	1,9	1,6	1,3
tr, tr-2,4-Heptadienal	0,5	0,6	0,6	0,7	0,6	1,0	0,6	0,8
tr, tr-2,4-Octadienal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	Sp.	n.n.	n.n.	0,3
tr, tr-2,4-Nonadienal	0,5	0,5	0,6	1,2	1,1	1,6	1,5	1,9
tr,2-cis,4-Decadienal	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
tr, tr-2,4-Decadienal	2,9	4,1	3,7	5,5	6,0	6,8	7,2	8,0
Furfural	7,7	18	21	44	64	87	103	134
Benzaldehyd	1,8	1,0	2,9	4,0	6,0	8,3	8,8	9,6
Phenylethanal	72	103	127	225	292	386	399	437
<u>Ketone</u>								
2-Pentanon	1,3	1,5	1,6	1,7	2,2	1,8	2,0	2,1
2-Heptanon	0,5	0,5	0,7	0,9	1,2	1,4	1,2	1,2
2-Decanon	0,1	Sp.	0,2	n.a.	n.a.	0,8	0,8	1,0
2-Undecanon	0,1	n.n.	0,1	Sp.	0,2	0,2	0,2	0,5
2-Tridecanon	0,9	0,6	0,7	0,9	2,1	1,7	1,8	1,5
<u>Alkohole</u>								
3-me-Butanol	36	53	73	132	169	197	185	189
2-me-Butanol	5,8	8,8	12	23	29	40	41	42
1-Pentanol	14	15	14	20	20	30	27	23
1-Hexanol	8,4	8,4	9,2	15	15	19	17	13
1-Octanol	0,9	1,0	1,2	1,3	4,7	1,9	1,5	1,7

Tabelle AH 17: Aromastoffe in der Pfannevollwürze bei den Abdarrversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	70	75	80	83	85	88	90	95
	PFV							
tr-2-Hexen-1-ol	1,7	1,7	1,7	2,5	2,2	2,9	2,8	1,7
1-Penten-3-ol	6,6	5,2	6,4	n.a.	9,5	25,1	22,8	20,9
1-Octen-3-ol	1,8	2,1	2,2	3,1	4,0	4,5	3,9	3,6
Furfurylalkohol	7,9	8,3	7,4	15,9	14,4	19,1	18,1	17,0
Benzylalkohol	8,8	11	10	15	14	20	18	17
Phenylethanol	20	30	40	66	61	110	107	99
<u>Ester</u>								
Decansäure-me-ester	15	18	16	21	29	28	26	23
<u>Lactone</u>								
g-Octalacton	0,2	Sp.	Sp.	0,4	0,8	0,6	0,8	0,9
g-Nonalacton	3,0	3,7	2,5	6,1	7,0	5,5	6,0	5,1
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	5,4	6,4	7,7	9,5	11,6	14,2	12,4	10,3
<u>Furane</u>								
2-acetyl-Furan	n.n.	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	2,2	3,8	4,4
Pentyl-Furan	0,9	0,8	0,9	1,7	1,1	2,3	2,0	2,5
<u>S-haltige Verbindungen</u>								
Dimethyl-disulfid	0,1	n.a.	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,5
Methional	7,8	16	10	40	59	61	90	110
<u>Terpene</u>								
Caryophyllenoxid	1,1	1,0	1,7	4,9	5,1	6,2	5,7	6,4
Σ Streckeraldehyde	156	255	358	730	924	1339	1661	2117
Σ Fettabbauprodukte	47	56	59	73	102	127	114	113

Tabelle AH 18: Aromastoffe in der Ausschlagwürze bei den Abdarrversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	70		75		80		83		85		88		90		95	
	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW	AW
<u>Aldehyde</u>																
3-me-Butanal	39	41	42	55	45	48	52	55	45	48	48	48	48	48	52	52
2-me-Butanal	18	24	26	26	20	22	26	26	20	22	22	22	22	23	25	25
Pentanal	1,2	1,0	1,2	1,2	0,9	1,1	1,2	1,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
Hexanal	5,0	3,2	4,8	4,7	3,1	3,2	4,7	4,7	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9
Heptanal	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
Nonanal	0,8	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
tr-2-Hexenal	12	13	6,3	11	15	9,1	11	11	15	12	12	12	12	12	32	32
tr-2-Heptenal	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
tr-2-Octenal	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
tr-2-Nonenal	0,4	0,3	0,4	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
tr, tr-2,4-Heptadienal	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,5	0,5
tr, tr-2,4-Octadienal	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	n.n.	n.n.	Sp.	n.n.	n.n.	n.n.
tr, tr-2,4-Nonadienal	Sp.	Sp.	0,2	1,6	0,2	0,3	1,6	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,4
tr,2-cis,4-Decadienal	Sp.	n.n.	0,1	n.n.												
tr, tr-2,4-Decadienal	14	12	9,9	8,6	9,9	9,9	8,6	8,6	9,9	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	10	10
Furfural	47	61	52	71	83	81	71	71	83	83	81	81	81	93	111	111
Benzaldehyd	2,4	2,2	2,3	2,0	2,0	2,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,2	2,1	2,1	2,0	2,0
Phenylethanal	94	118	114	152	156	169	152	152	156	168	169	168	168	168	161	161
<u>Ketone</u>																
2-Pentanon	0,9	0,7	0,8	1,4	1,0	1,1	1,4	1,4	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
2-Heptanon	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2-Decanon	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
2-Undecanon	0,5	0,2	0,6	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
2-Tridecanon	3,0	2,8	2,9	2,0	1,5	2,3	2,0	2,0	1,5	2,0	2,3	2,3	2,0	2,0	1,2	1,2
<u>Alkohole</u>																
3-me-Butanol	5,7	2,9	9,3	8,9	4,6	11	8,9	8,9	4,6	7,2	11	11	7,2	7,2	4,8	4,8
2-me-Butanol	1,5	0,3	2,0	1,6	1,0	2,9	1,6	1,6	1,0	1,6	2,9	2,9	1,6	1,6	1,4	1,4
1-Pentanol	3,2	1,1	2,2	1,8	1,2	1,8	1,8	1,8	1,2	1,7	1,8	1,8	1,7	1,7	2,1	2,1
1-Hexanol	1,1	0,2	0,9	0,8	0,4	0,7	0,8	0,8	0,4	0,4	0,7	0,7	0,4	0,4	0,2	0,2
1-Octanol	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Tabelle AH 18: Aromastoffe in der Ausschlagwürze bei den Abdarrversuchen

Würzearomastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	70		75		80		83		85		88		90		95	
	AW															
tr-2-Hexen-1-ol	0,4	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	Sp.	Sp.	n.n.	n.n.
1-Penten-3-ol	n.a.															
1-Octen-3-ol	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,6	0,6
Furfurylalkohol	n.a.	n.a.	3,1	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
Benzylalkohol	5,0	5,0	5,0	6,0	5,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	7,1	7,1
Phenylethanol	40	55	52	62	52	56	62	62	56	56	65	65	68	68	71	71
<u>Ester</u>																
Decansäure-me-ester	9,3	6,7	6,1	5,2	6,1	5,3	5,2	5,2	5,3	5,3	5,0	5,0	6,1	6,1	7,1	7,1
<u>Lactone</u>																
g-Octalacton	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6
g-Nonalacton	5,9	5,6	4,8	5,7	4,8	4,6	5,7	5,7	4,6	4,6	5,0	5,0	5,3	5,3	4,6	4,6
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	3,7	2,5	3,2	2,8	3,2	2,9	2,8	2,8	2,9	2,9	3,6	3,6	1,8	1,8	1,7	1,7
<u>Furane</u>																
2-acetyl-l-Furan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	Sp.	n.n.	n.n.	Sp.							
Pentyl-Furan	n.a.	0,6	n.a.	0,9	0,9	0,3	0,3	n.a.	n.a.							
<u>S-haltige Verbindungen</u>																
Dimethyl-disulfid	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Methional	26	25	24	55	24	58	55	55	58	58	59	59	67	67	87	87
<u>Terpene</u>																
Caryophyllenoxid	1,2	0,8	1,3	1,2	1,3	2,0	1,2	1,2	2,0	2,0	1,9	1,9	1,7	1,7	0,7	0,7
Σ Streckeraldehyde	178	210	208	289	208	282	289	289	282	282	300	300	309	309	327	327
Σ Fettabbauprodukte	32	30	22	26	22	29	26	26	29	29	24	24	25	25	46	46

Tabelle AH 19: N-Heterocyclen in der Pflannevollwürze bei den Abdarrversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	70	75	80	83	85	88	90	95	
	PFV	PFV	PFV	PFV	PFV	PFV	PFV	PFV	
Pyrazin	Sp.	0,5	0,7	1,0	1,2	1,3	1,3	1,4	
2-me-Pyrazin	0,2	0,4	0,4	1,0	1,3	1,4	2,0	2,2	
4-me-Thiazol	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
2,5-dime-Pyrazin	Sp.	Sp.	0,2	0,6	1,0	0,9	1,6	1,8	
2,6-dime-Pyrazin	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	
2,3-dime-Pyrazin	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,2	Sp.	0,2	0,2	
Trime-Pyrazin	n.n.	0,1	0,1	Sp.	0,1	0,1	0,4	0,5	
2-et-3,6-dime-Pyrazin	n.n.	Sp.	Sp.	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4	
2-et-3,5-dime Pyrazin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	
Pyrrrol	1,4	1,4	1,8	3,1	2,8	2,9	2,7	2,6	
2-ac-Thiazol	5,1	5,0	6,5	9,3	9,8	9,4	9,6	7,5	
2-me-Benzoxazol	2,2	1,6	1,9	2,6	3,6	2,9	1,9	2,3	
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,1	0,2	0,1	0,1	Sp.	Sp.	0,1	0,2	
Pyrazol	0,3	0,2	0,3	Sp.	0,9	0,6	0,7	0,2	
Benzothiazol	2,2	2,0	2,3	2,5	1,3	1,6	1,5	1,9	
2-ac-Pyrrrol	1,2	2,1	3,9	9,7	12	14	17	26	
Indol	3,0	3,1	3,3	5,4	5,4	5,4	4,1	6,0	
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>									
Pyridin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
2-me-Pyridin	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,3	0,4	0,4	
Iso-Thiazol	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	
2-ethyl-Pyrazin	n.n.	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	Sp.	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	
Maltoxazin	0,0	0,0	0,1	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4	
Σ Pyrazine	0,4	1,2	1,6	3,0	4,1	4,1	6,2	7,0	

Tabelle AH 20: N-Heterocyclen in der Ausschlagwürze bei den Abdarrversuchen

N-Heterocyclen [µg/l] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	70		75		80		83		85		88		90		95	
	AW															
Pyrazin	3,1	3,3	3,5	2,4	2,8	2,5	2,0	1,8	2,2	2,2	2,5	2,0	2,0	2,0	1,8	1,8
2-me-Pyrazin	4,8	2,3	2,2	1,8	2,2	2,0	2,0	1,8	2,2	2,2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,2
4-me-Thiazol	n.n.	Sp.														
2,5-dime-Pyrazin	Sp.	Sp.	0,3	0,2	0,5	0,6	0,5	0,2	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	1,1	1,1
2,6-dime-Pyrazin	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3-dime-Pyrazin	n.n.	n.n.	Sp.													
Trime-Pyrazin	Sp.	Sp.	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2-et-3,6-dime-Pyrazin	Sp.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2-et-3,5-dime Pyrazin	n.n.															
Pyrrrol	2,7	1,4	1,4	1,2	1,7	1,5	1,0	1,2	1,7	1,7	1,5	1,0	1,0	1,3	1,3	1,3
2-ac-Thiazol	21	16	19	14	13	15	11	14	13	13	15	11	11	9	9	9
2-me-Benzoxazol	5,5	3,2	1,9	1,9	2,1	1,3	1,9	1,9	2,1	2,1	1,3	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	Sp.	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Pyrazol	0,6	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1
Benzothiazol	3,7	1,9	2,1	1,6	1,7	1,8	2,2	1,6	1,7	1,7	1,8	2,2	2,2	2,2	1,5	1,5
2-ac-Pyrrrol	13	12	14	20	22	26	35	20	22	22	26	35	35	35	56	56
Indol	26	14	12	12	15	13	12	12	15	15	13	12	12	12	2	2
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>																
Pyridin	0,32	0,14	0,17	0,12	0,17	0,14	0,11	0,12	0,17	0,17	0,14	0,11	0,11	0,09	0,09	0,09
2-me-Pyridin	1,06	0,35	0,36	0,31	0,33	0,29	0,16	0,31	0,33	0,33	0,29	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15
Iso-Thiazol	0,24	0,15	0,20	0,16	0,20	0,23	0,15	0,16	0,20	0,20	0,23	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14
2-ethyl-Pyrazin	n.a.	0,08	0,09	0,08	0,03	0,04	0,05	0,08	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	0,12	0,07	0,09	0,12	0,13	0,18	0,23	0,12	0,13	0,13	0,18	0,23	0,23	0,34	0,34	0,34
Maltoxazin	0,15	0,12	0,14	0,13	0,15	0,30	0,31	0,13	0,15	0,15	0,30	0,31	0,31	0,33	0,33	0,33
Σ Pyrazine	8,4	5,9	6,4	4,7	6,0	5,2	5,0	4,7	6,0	6,0	5,2	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0

Tabelle AH 21: Aromastoffe im frischen Bier bei den Abdarrversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	70		75		80		83		85		88		90		95	
	frisch															
Propionsäure-Ethyl-Ester	61	60	60	67	60	60	67	64	73	73	64	72	72	72	72	72
Buttersäure-Ethyl-Ester	100	102	89	104	89	89	104	98	100	100	98	96	96	101	101	101
Hexansäure-Ethyl-Ester	225	202	196	217	196	196	217	209	209	209	201	197	197	204	204	204
Heptansäure-Ethyl-Ester	7,4	11	8,6	9,4	8,6	8,6	9,4	11	9,3	9,3	11	16	16	14	14	14
Octansäure-Ethyl-Ester	266	266	241	229	241	241	229	216	227	227	216	239	239	243	243	243
Nonansäure-Ethyl-Ester	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
Decansäure-Ethyl-Ester	19	23	16	19	16	16	19	19	19	19	19	15	15	20	20	20
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	5,0	5,1	6,3	7,6	6,3	6,3	7,6	3,4	4,4	4,4	3,4	6,3	6,3	10,4	10,4	10,4
Milchsäure-Ethyl-Ester	n.a.	284	728	739	728	728	739	494	705	705	494	340	340	360	360	360
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	1,9	1,5	1,9	2,1	1,9	1,9	2,1	2,7	3,7	3,7	2,7	1,6	1,6	7,6	7,6	7,6
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,0	0,8	0,9	Sp.	0,9	0,9	Sp.	0,8	0,8	0,8	0,8	Sp.	Sp.	0,7	0,7	0,7
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	8,3	6,9	3,9	4,7	3,9	3,9	4,7	7,2	8,0	8,0	7,2	9,1	9,1	3,6	3,6	3,6
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<u>Lactone</u>																
gamma-Nonalacton	14	12	13	11	13	13	11	11	12	12	11	10	10	9,6	9,6	9,6
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	38	36	38	36	38	38	36	40	37	37	40	35	35	32	32	32
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	6,9	9,4	12	Sp.	12	12	Sp.	Sp.	11,2	11,2	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
<u>Furane</u>																
2-Acetyl-Furan	Sp.	Sp.	1,4	Sp.	1,4	1,4	Sp.	2,7	2,4	2,4	2,7	3,5	3,5	5,2	5,2	5,2
2-Propionyl-Furan	2,3	2,4	2,3	2,1	2,3	2,3	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1
<u>Terpene</u>																
Linalool	2,1	1,1	1,5	0,8	1,5	1,5	0,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,2	1,2	0,9	0,9	0,9
Geraniol	2,4	2,4	2,3	2,6	2,3	2,3	2,6	2,6	2,5	2,5	2,6	2,9	2,9	2,2	2,2	2,2
β -Damascenon (r)	1,6	1,7	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2
(E)-Nerolidol	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Humulenepoxid II	3,7	2,5	3,1	3,5	3,1	3,1	3,5	3,4	3,3	3,3	3,4	3,0	3,0	3,3	3,3	3,3
sonst. Heterocyclen																
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	1,7	1,7	1,4	1,6	1,4	1,4	1,6	1,2	1,8	1,8	1,2	1,2	1,2	0,9	0,9	0,9
Dihydroactinidiolid	16	12	14	16	14	14	16	15	16	16	15	11	11	12	12	12

Tabelle AH 22: Aromastoffe im forciert gealterten Bier bei den Abdarrversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	70	75	80	83	85	88	90	95
	forciert							
Propionsäure-Ethyl-Ester	61	55	65	65	70	60	72	71
Buttersäure-Ethyl-Ester	102	95	96	103	99	95	96	98
Hexansäure-Ethyl-Ester	203	188	185	201	191	188	181	185
Heptansäure-Ethyl-Ester	11,6	11,2	8,3	10,2	10,3	9,2	12,4	9,3
Octansäure-Ethyl-Ester	249	265	250	245	209	217	223	237
Nonansäure-Ethyl-Ester	3,5	3,4	3,7	3,4	3,2	3,3	2,6	2,9
Decansäure-Ethyl-Ester	14	19	15	17	14	16	10	17
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	3,2	4,5	6,5	7,5	3,5	3,0	4,8	10,3
Milchsäure-Ethyl-Ester	326	268	n.a.	464	293	323	304	305
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	2,9	2,0	2,5	3,9	5,3	4,8	3,3	8,9
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,1	1,0	1,0	Sp.	0,9	Sp.	0,7	0,8
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	17	17	16	17	16	18	14	18
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<u>Lactone</u>								
gamma-Nonalacton	17	17	17	16	16	17	15	15
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	44	44	46	51	45	44	44	44
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	44	n.a.	12	n.a.	13	n.a.	11	7,5
<u>Furane</u>								
2-Acetyl-Furan	1,3	2,3	2,7	2,5	3,2	5,3	6,9	10
2-Propionyl-Furan	3,1	3,0	3,1	2,9	2,9	3,2	3,0	2,9
<u>Terpene</u>								
Linalool	3,4	1,7	2,1	1,4	2,4	2,3	1,7	1,5
Geraniol	2,2	2,4	2,3	2,5	2,4	2,5	2,9	2,8
β -Damascenon (r)	5,1	4,5	5,1	5,1	5,0	5,2	4,3	5,1
(E)-Nerolidol	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
Humuleneoxid II	3,2	2,4	2,7	3,0	2,8	3,2	2,7	2,9
sonst. Heterocyclen								
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	9,9	8,4	8,1	7,7	14	10	13	7,3
Dihydroactinidiol	14	15	15	15	14	15	12	13

Tabelle AH 23: N-Heterocyclen im frischen Bier bei den Abdarrversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	70		75		80		83		85		88		90		95	
	frisch															
Pyrazin	4,7	3,1	4,0	3,5	3,4	3,2	2,5	2,8								
2-me-Pyrazin	3,2	2,1	2,9	2,6	2,9	2,9	2,7	3,0								
4-me-Thiazol	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1								
2,5-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	1,0								
2,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4								
2,3-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3								
Trime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3								
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1								
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0								
Pyrrrol	0,6	0,4	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	1,0								
2-ac-Thiazol	n.n.	Sp.	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5								
2-me-Benzoxazol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4								
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,3	n.a.	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3								
Pyrazol	0,1	Sp.	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2								
Nicotinsre-et-ester	6,0	5,5	5,1	5,7	5,1	4,9	5,9	6,5								
Benzothiazol	1,4	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,1	1,0								
2-ac-Pyrrrol	25	37	49	74	80	86	105	168								
Indol	1,9	1,9	2,0	1,7	1,6	1,6	1,7	1,5								
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>																
Pyridin	0,43	0,32	0,40	0,33	0,38	0,36	0,23	0,22								
2-me Pyridin	0,54	0,24	0,39	0,45	0,45	0,49	0,18	0,36								
Iso-Thiazol	0,30	0,27	0,34	0,24	0,18	0,48	n.a.	0,31								
2-ethyl-Pyrazin	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,07								
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrrolizin	0,01	0,02	0,04	0,07	0,09	0,10	0,14	0,25								
Maltoxazin	0,18	0,33	0,49	0,71	0,75	0,88	1,13	1,75								
Σ Pyrazine	8,7	5,8	8,0	7,4	7,9	7,9	7,0	8,3								

Tabelle AH 24: N-Heterocyclen im forciert gealterten Bier bei den Abdarrversuchen

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	70	75	80	83	85	88	90	95	
	forciert								
Pyrazin	6,2	4,9	4,5	4,3	4,5	3,8	3,5	3,3	
2-me-Pyrazin	3,3	3,1	2,9	3,1	3,1	2,9	2,9	3,3	
4-me-Thiazol	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	
2,5-dime-Pyrazin	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	1,1	
2,6-dime-Pyrazin	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	
2,3-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	
Trime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	
Pyrrrol	1,1	1,1	1,2	1,5	1,6	1,7	1,3	2,3	
2-ac-Thiazol	n.a.	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,7	
2-me-Benzoxazol	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	1,1	1,0	1,0	1,0	0,8	1,0	1,1	0,7	
Pyrazol	0,1	n.a.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	
Nicotinsre-et-ester	14	13	13	13	14	14	13	14	
Benzothiazol	2,0	1,6	1,4	1,4	1,3	1,1	1,3	1,1	
2-ac-Pyrrrol	24	38	48	73	78	84	103	165	
Indol	5,8	5,5	6,1	5,6	5,5	5,7	4,6	4,8	
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>									
Pyridin	0,51	0,40	0,43	0,37	0,40	0,37	0,29	0,24	
2-me Pyridin	0,70	0,51	0,49	0,54	0,48	0,43	0,60	0,34	
Iso-Thiazol	0,51	0,30	0,30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
2-ethyl-Pyrazin	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,08	
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrrolizin	n.n.	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,13	0,23	
Maltoxazin	0,11	0,21	0,34	0,51	0,52	0,61	0,85	1,12	
Σ Pyrazine	11,1	9,6	9,2	9,4	9,7	9,0	9,1	9,6	

Tabelle AH 25: Aromastoffe in den Malzen und Würzen mit einem definierten DMS-P- und TBZ-Gehalt

Aromastoffe [$\mu\text{g}/\text{kg}$ MTS] bzw. [$\mu\text{g}/\text{l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	TL84		HK90		TL84		HK90		TL84		HK90		
	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	PFV	AW	PFV	AW
<u>Aldehyde</u>													
3-me-Butanal	2985	2314	3465	3763	2326	3793	260	170	56	48			
2-me-Butanal	1628	1172	2025	1996	1222	2181	160	81	23	19			
Pentanal	108	112	113	115	120	107	11	5,0	1,0	0,8			
Hexanal	1371	1425	1294	1403	1534	1218	53	29	5,8	6,5			
Heptanal	87	102	94	87	103	97	3,4	2,4	0,8	1,0			
Nonanal	94	82	131	111	82	159	1,2	3,7	1,0	0,8			
tr-2-Hexenal	810	600	652	756	559	585	5,1	6,2	0,3	0,4			
tr-2-Heptenal	80	82	52	70	69	47	1,1	1,7	n.a.	6,5			
tr-2-Octenal	85	89	53	78	94	66	1,2	0,6	0,6	0,5			
tr-2-Nonenal	1551	1417	1404	1654	1380	1441	1,5	1,2	0,5	0,5			
tr, tr-2,4-Heptadienal	34	35	34	34	35	33	1,5	1,6	0,4	0,6			
tr, tr-2,4-Octadienal	27	28	25	19	31	23	1,4	1,3	0,6	0,7			
tr, tr-2,4-Nonadienal	118	100	108	116	97	111	0,3	0,5	0,1	Sp.			
tr,2-cis,4-Decadienal	42	46	34	39	47	32	0,5	0,8	0,3	0,3			
tr, tr-2,4-Decadienal	226	213	172	179	260	146	2,1	1,4	0,8	0,7			
Furfural	576	469	848	695	508	962	115	139	155	188			
Benzaldehyd	29	25	49	34	32	61	5,0	4,6	2,1	2,6			
Phenylethanal	5461	3552	6895	6439	3774	7838	398	384	253	253			
<u>Ketone</u>													
2-Pentanon	48	44	39	50	42	40	1,9	1,8	1,3	1,4			
2-Heptanon	17	15	19	17	16	18	2,2	1,1	0,2	0,2			
3-Octen-2-on	20	19	21	20	21	20	1,8	1,2	0,4	0,4			
2-Tridecanon	81	23	54	60	98	74	0,7	7,6	2,5	3,6			
<u>Alkohole</u>													
3-me-Butanol	540	526	569	465	548	691	98	123	2,1	7,9			
2-me-Butanol	99	98	127	168	104	134	15	12	0,7	2,0			
1-Pentanol	137	153	132	132	167	130	14	13	n.a.	1,6			
1-Hexanol	316	417	277	288	371	260	28	23	0,7	1,6			
1-Octanol	18	17	24	19	14	26	1,2	2,3	0,3	0,5			
tr-2-Hexen-1-ol	150	123	108	116	99	97	3,0	4,3	0,3	1,2			

Tabelle AH 25: Aromastoffe in den Malzen und Würzen mit einem definierten DMS-P- und TBZ-Gehalt

Aromastoffe [$\mu\text{g}/\text{kg}$ MTS] bzw. [$\mu\text{g}/\text{l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	TL84		HK90		TL84		HK90		TL84		HK90		
	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	PFV	AW	PFV	AW
1-Penten-3-ol	136	144	85	120	146	83	120	146	83	8,8	Sp.	6,3	Sp.
1-Octen-3-ol	51	55	52	52	58	50	52	58	50	5,2	0,4	4,2	0,4
Furfurylalkohol	113	92	100	97	91	85	97	91	85	13	12	17	2
Benzylalkohol	56	68	73	45	55	86	45	55	86	9	11	12	12
Phenylethanol	378	377	410	386	364	447	386	364	447	70	57	93	81
<u>Ester</u>													
Decansäure-me-ester	17	18	14	17	21	15	17	21	15	3,2	n.a.	4,1	n.a.
<u>Lactone</u>													
g-Octalacton	24	32	28	24	32	26	24	32	26	0,5	0,2	0,6	n.n.
g-Nonalacton	14	16	15	15	15	16	15	15	16	2,8	2,0	2,6	2,0
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	144	134	130	144	109	125	144	109	125	14	7,4	15	6,5
<u>Furane</u>													
2-acetyl-furan	46	29	64	63	39	63	63	39	63	3,0	3,8	2,3	4,8
Pentyl-furan	75	75	80	73	83	74	73	83	74	5,0	2,0	3,6	2,7
<u>S-haltige Verbindungen</u>													
Dimethyl-disulfid	3,0	3,8	9,8	6,3	5,7	10	6,3	5,7	10	0,4	0,4	0,5	0,7
Methional	858	576	1159	1063	593	1312	1063	593	1312	73	45	71	43
<u>Terpene</u>													
Caryophyllenoxid	11	10	11	12	12	12	12	12	12	1,9	2,0	2,3	2,5
Σ Streckeraldehyde	10962	7067	12444	12238	7361	13883	12238	7361	13883	824	334	640	324
Σ Fettabbauprodukte	2775	2578	2364	2641	2662	2191	2641	2662	2191	66	8,1	44	16

Tabelle AH 26: N-Heterocyclen in den Malzen und Würzen mit einem definierten DMS-P- und TBZ-Gehalt

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/kg MTS}$] bzw. [$\mu\text{g/l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	TL84		HK90		TL84		HK90		TL84		HK90	
	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	AW	PFV	AW
Pyrazin	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	1,9	3,7	3,6
2-me-Pyrazin	5,2	3,7	6,4	5,4	3,7	8,3	5,4	3,7	8,3	1,3	2,4	2
4-me-Thiazol	0,6	Sp.	Sp.	0,6	1,2	Sp.	0,6	1,2	Sp.	0,3	0,1	0,1
2,5-dime-Pyrazin	4,3	3,2	6,8	4,8	3,3	7,5	4,8	3,3	7,5	0,8	0,5	1
2,6-dime-Pyrazin	0,5	Sp.	0,5	0,4	Sp.	0,6	0,4	Sp.	0,6	0,1	0,1	0,1
2,3-dime-Pyrazin	1,6	Sp.	Sp.	1,7	Sp.	Sp.	1,7	Sp.	Sp.	0,1	0,1	Sp.
Trime-Pyrazin	1,8	Sp.	2,0	1,2	1,3	2,2	1,2	1,3	2,2	0,3	0,1	0,2
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,9	0,7	2,7	1,2	1,3	3,2	1,2	1,3	3,2	0,1	Sp.	Sp.
2-et-3,5-dime Pyrazin	Sp.	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Pyrrrol	32	29	32	25	29	36	25	29	36	3	1	2
2-ac-Thiazol	9,5	7,9	12	9,0	8,9	10	9,0	8,9	10	13	12	14
2-me-Benzoxazol	4,8	Sp.	Sp.	2,8	5,2	Sp.	2,8	5,2	Sp.	1,7	1,1	1,7
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Pyrazol	4,0	Sp.	Sp.	3,9	4,0	3,8	3,9	4,0	3,8	0,5	0,3	0,4
Benzothiazol	9	7	8	6	8	11	6	8	11	1	1	1
2-ac-Pyrrrol	47	34	57	46	33	57	46	33	57	12	20	23
Indol	5,9	2,8	7,4	4,8	5,8	6,6	4,8	5,8	6,6	8,1	11,3	12,0
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/kg MTS]</u>												
Pyridin	0,3	0,5	0,6	0,3	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,1	0,1	0,2
2-me-Pyridin	1,2	1,2	1,4	1,1	1,0	1,6	1,1	1,0	1,6	0,5	0,3	0,3
Iso-Thiazol	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2
2-ethyl-Pyrazin	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	0,5	0,3	0,8	0,5	0,3	0,9	0,5	0,3	0,9	0,1	0,1	0,1
Maltoxazin	1,4	1,5	3,1	1,3	1,5	3,8	1,3	1,5	3,8	0,4	0,2	0,1
Σ Pyrazine	15	7,8	19	15	10	22	15	10	22	4,7	7,0	7,2

Tabelle AH 27: Aromastoffe im frischen und forciert gealterten Bier aus Malzen mit einem definierten DMS-P- und TBZ-Wert

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	TL84		HK 90		TL84		HK 90	
	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert
Propionsäure-Ethyl-Ester	82	94	82	86				
Buttersäure-Ethyl-Ester	93	101	89	91				
Hexansäure-Ethyl-Ester	184	174	187	173				
Heptansäure-Ethyl-Ester	9,1	9,5	11	10				
Octansäure-Ethyl-Ester	226	210	248	221				
Nonansäure-Ethyl-Ester	Sp.	2,2	0,7	2,6				
Decansäure-Ethyl-Ester	18	17	24	20				
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	6,5	6,4	14	12				
Milchsäure-Ethyl-Ester	328	338	279	275				
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	Sp.	Sp.	0,7	Sp.				
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.				
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	9,1	16	9,4	16				
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,3	0,4	0,4	0,5				
<u>Lactone</u>								
gamma-Nonalacton	11	14	12	15				
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	39	40	40	46				
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	8,0	n.a.	n.a.	n.a.				
<u>Furane</u>								
2-Acetyl-Furan	2,2	3,8	1,6	4,7				
2-Propionyl-Furan	3,3	5,2	3,6	4,3				
<u>Terpene</u>								
Linalool	0,6	1,2	0,8	1,2				
Geraniol	2,5	2,5	2,7	2,5				
β -Damascenon (r)	1,5	5,1	1,8	4,9				
(E)-Nerolidol	1,2	2,7	1,3	2,0				
Humulenepoxid II	2,7	2,4	2,8	2,1				
sonst. Heterocyclen								
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	1,6	11	1,8	8,6				
Dihydroactinidiolid	7,4	8,9	11	10				

Tabelle AH 28: N-Heterocyclen im frischen und forciert gealterten Bier aus Malzen mit einem definierten DMS-P- und TBZ-Gehalt

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	TL84		HK 90		TL84		HK 90	
	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert
Pyrazin	4,9	4,3	4,5	4,7				
2-me-Pyrazin	2,9	2,4	3,1	2,9				
4-me-Thiazol	0,1	0,1	0,1	0,1				
2,5-dime-Pyrazin	0,4	0,3	0,6	0,5				
2,6-dime-Pyrazin	0,2	0,2	0,3	0,3				
2,3-dime-Pyrazin	0,2	0,1	0,2	0,2				
Trime-Pyrazin	0,2	0,2	0,3	0,2				
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1				
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,2	0,2	0,2	0,3				
Pyrrrol	0,6	1,1	0,8	1,5				
2-ac-Thiazol	0,5	0,8	0,5	0,4				
2-me-Benzoxazol	0,4	0,7	0,6	0,7				
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,6	1,7	0,5	1,8				
Pyrazol	Sp.	n.a.	Sp.	0,1				
Nicotinsre-et-ester	5,9	14	6,7	15				
Benzothiazol	1,0	0,8	1,2	1,0				
2-ac-Pyrrrol	63	61	69	69				
Indol	1,4	4,2	1,6	4,1				
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>								
Pyridin	0,4	0,3	0,5	0,5				
2-me Pyridin	0,2	0,2	0,3	0,3				
Iso-Thiazol	0,4	0,4	0,5	0,5				
2-ethyl-Pyrazin	0,0	0,0	0,1	0,1				
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrolizin	0,1	0,1	0,1	0,1				
Maltoxazin	0,6	0,5	0,7	0,7				
Σ Pyrazine	9,7	9,5	9,7	11				

Tabelle AH 29: Aromastoffe in den Malzen und Würzen bei Variation der Aufheizrate beim Abbarren

Aromastoffe [$\mu\text{g}/\text{kg}$ MTS] bzw. [$\mu\text{g}/\text{l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	VGL		VGL		AUFHR		AUFHR		VGL		AUFHR		AUFHR	
	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	PFV	AW	PFV	AW	AW
<u>Aldehyde</u>														
3-me-Butanal	4077	3245	5539	3546	3001	5265	371	41	315	38				
2-me-Butanal	2468	1922	3344	2156	1474	2896	186	16	141	15				
Pentanal	119	120	152	117	120	149	11	0,8	6	0,8				
Hexanal	1700	1710	1579	1475	1626	1587	25	5,5	23	5,1				
Heptanal	119	118	127	97	114	123	4,1	0,3	2,4	0,5				
Nonanal	149	139	230	127	131	198	3,2	2,1	3,8	2,6				
tr-2-Hexenal	151	104	205	168	89	187	3,7	Sp.	3,7	0,1				
tr-2-Heptenal	57	52	55	76	89	72	0,7	15	1,6	19				
tr-2-Octenal	89	90	73	88	108	91	0,8	0,2	1,8	0,2				
tr-2-Nonenal	1804	1560	1253	1460	1595	1342	1,8	0,5	5,3	0,7				
tr, tr-2,4-Heptadienal	26	30	33	32	35	31	1,9	0,5	2,5	0,6				
tr, tr-2,4-Octadienal	166	157	123	132	162	129	1,3	0,7	1,4	0,8				
tr, tr-2,4-Nonadienal	143	119	114	133	143	135	0,4	0,7	0,7	0,7				
tr,2-cis,4-Decadienal	45	60	39	63	80	45	1,0	Sp.	0,9	0,5				
tr, tr-2,4-Decadienal	195	266	164	197	254	175	3,3	2,6	2,9	2,2				
Furfural	656	589	1112	714	608	1046	159	219	172	190				
Benzaldehyd	54	42	106	78	49	99	6,0	2,6	6,2	2,6				
Phenylethanal	6164	3886	10719	6114	4723	9875	504	302	503	277				
<u>Ketone</u>														
2-Pentanon	n.a.	28	n.a.	16	13	n.a.	3,9	3,2	3,8	3,1				
2-Heptanon	15	12	22	18	16	21	1,9	0,2	1,1	0,2				
3-Octen-2-on	6,0	6,1	Sp.	5,2	6,8	4,2	1,7	1,4	3,9	n.n.				
2-Tridecanon	13	8,7	13	10	8,9	12	0,5	2,2	6,2	3,9				
<u>Alkohole</u>														
3-me-Butanol	864	741	1102	631	799	1089	146	1,6	113	4,3				
2-me-Butanol	206	156	349	190	222	321	17	Sp.	15	Sp.				
1-Pentanol	36	25	19	15	18	18	16	1,9	14	2,7				
1-Hexanol	352	372	410	388	461	512	28	0,6	21	0,9				
1-Octanol	2,6	2,7	1,4	2,4	2,5	1,3	1,3	0,3	2,8	0,3				
tr-2-Hexen-1-ol	84	44	104	78	54	95	2,8	1,0	5,1	1,1				

Tabelle AH 29: Aromastoffe in den Malzen und Würzen bei Variation der Aufheizrate beim Abdarren

Aromastoffe [$\mu\text{g/kg MTS}$] bzw. [$\mu\text{g/l Würze (bez. auf 11,5 GG-\%)}$]	VGL		VGL		VGL		AUFHR		VGL		AUFHR		AUFHR	
	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	AW	PFV	AW	PFV	AW
1-Penten-3-ol	85	n.a.	n.a.	20	Sp.	n.a.	20	Sp.	n.a.	9,3	4,7	9,3	9,1	5,4
1-Octen-3-ol	71	79	73	76	82	75	76	82	75	5,8	1,7	5,8	8,2	2,8
Furfurylalkohol	134	122	143	133	138	142	133	138	142	15	Sp.	15	13	1,5
Benzylalkohol	61	74	185	67	79	148	67	79	148	11	14	11	14	13
Phenylethanol	417	366	623	505	539	678	505	539	678	107	88	107	89	79
<u>Ester</u>														
Decansäure-me-ester	24	24	27	16	23	25	16	23	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<u>Lactone</u>														
g-Octalacton	33	36	33	27	33	34	27	33	34	1,5	3,1	1,5	1,2	3,6
g-Nonalacton	15	14	36	39	21	28	39	21	28	3,3	2,7	3,3	0,9	3,6
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	154	142	207	146	162	187	146	162	187	18	7,8	18	58	9,5
<u>Furane</u>														
2-acetyl-furan	33	14	69	38	20	73	38	20	73	4,0	5,2	4,0	5,3	5,6
Pentyl-furan	80	96	112	59	62	107	59	62	107	4,3	1,1	4,3	21	2,4
<u>S-haltige Verbindungen</u>														
Dimethyl-disulfid	30	20	29	12	4,6	18	12	4,6	18	0,7	n.n.	0,7	0,9	n.n.
Methional	451	219	586	489	241	502	489	241	502	90	60	90	65	35
<u>Terpene</u>														
Caryophyllenoxid	13	14	32	26	18	27	26	18	27	2,4	54	2,4	n.a.	62
Σ Streckeraldehyde	13215	9314	20293	12384	9488	18637	12384	9488	18637	1157	423	1157	1030	368
Σ Fettabbauprodukte	2355	2317	2148	2114	2278	2191	2114	2278	2191	45	32	45	44	36

Tabelle AH 30: N-Heterocyclen in den Malzen und Würzen bei Variation der Aufheizrate beim Abdarren

N-Heterocyclen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ MTS] bzw. [$\mu\text{g}/\text{l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	VGL		AUFHR		VGL		AUFHR		VGL		AUFHR	
	Φ -DM	AUFHR	Φ -DM	AUFHR	PFV	AW	PFV	AW	PFV	AW	PFV	AW
Pyrazin	Sp.	Sp.	0,9	2,3	0,8	2,4						
2-me-Pyrazin	8,8	6,3	1,1	1,8	1,5	1,7						
4-me-Thiazol	Sp.	0,3	0,1	Sp.	0,1	Sp.						
2,5-dime-Pyrazin	9,5	7,9	0,9	0,6	0,9	0,6						
2,6-dime-Pyrazin	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1						
2,3-dime-Pyrazin	2,0	1,9	0,3	0,2	0,2	0,1						
Trime-Pyrazin	2,5	1,8	0,5	0,2	0,3	0,1						
2-et-3,6-dime-Pyrazin	1,9	2,0	0,3	Sp.	0,3	0,1						
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,7	0,9	0,1	Sp.	0,1	Sp.						
Pyrrrol	32	30	2,7	1,3	2,7	1,1						
2-ac-Thiazol	10	11	1,1	12	1,3	13						
2-me-Benzoxazol	Sp.	Sp.	1,4	0,9	1,3	1,0						
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	Sp.	0,5	0,4	Sp.	Sp.	0,1						
Pyrazol	2,6	2,4	0,2	0,3	0,3	0,1						
Benzothiazol	6,2	5,8	0,9	0,6	0,8	0,5						
2-ac-Pyrrrol	92	82	20	31	18	28						
Indol	8,8	8,2	8,3	16	7,9	12						
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/kg MTS]</u>												
Pyridin	0,7	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1						
2-me-Pyridin	1,4	1,2	0,2	0,1	0,4	0,1						
Iso-Thiazol	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2						
2-ethyl-Pyrazin	0,7	0,7	n.n.	0,1	0,1	0,1						
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	1,0	0,9	0,2	0,2	0,1	0,2						
Maltoxazin	5,4	3,2	0,4	0,3	0,1	0,1						
Σ Pyrazine	27	22	4,6	5,4	4,3	5,2						

Tabelle AH 31: Aromastoffe im frischen und forciert gealterten Bier bei Variation der Aufheizrate beim Abdarren

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	VGL		AUFHR		VGL		AUFHR	
	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert
Propionsäure-Ethyl-Ester	104	98	99	102				
Buttersäure-Ethyl-Ester	127	123	121	124				
Hexansäure-Ethyl-Ester	166	159	163	157				
Heptansäure-Ethyl-Ester	11	11	10	10				
Octansäure-Ethyl-Ester	244	216	226	202				
Nonansäure-Ethyl-Ester	2,2	2,3	Sp.	2,0				
Decansäure-Ethyl-Ester	16	15	20	18				
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	32	30	18	17				
Milchsäure-Ethyl-Ester	366	302	376	335				
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	Sp.	Sp.	Sp.	1,0				
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.				
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	12	21	11	18				
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,5	0,6	0,5	0,6				
<u>Lactone</u>								
gamma-Nonalacton	13	17	12	18				
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	73	85	79	79				
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	18	38	20	42				
<u>Furane</u>								
2-Acetyl-Furan	Sp.	Sp.	2,4	Sp.				
2-Propionyl-Furan	4,5	4,9	4,5	5,6				
<u>Terpene</u>								
Linalool	0,8	1,7	1,7	2,8				
Geraniol	3,0	3,1	3,1	3,3				
β -Damascenon (r)	Sp.	6,0	Sp.	7,0				
(E)-Nerolidol	1,5	4,3	1,5	3,9				
Humulenepoxid II	6	7	12	17				
sonst. Heterocyclen								
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	Sp.	5,2	Sp.	5,8				
Dihydroactinidiolid	22	27	24	32				

Tabelle AH 32: N-Heterocyclen im frischen und forciert gealterten Bier bei Variation der Aufheizrate beim Abdarren

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l 5 GG-% Stw.)	VGL		AUFHR		VGL		AUFHR	
	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert
Pyrazin	1,6	1,3	0,8	1,0				
2-me-Pyrazin	2,1	2,2	1,9	1,9				
4-me-Thiazol	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.				
2,5-dime-Pyrazin	0,6	0,6	0,5	0,5				
2,6-dime-Pyrazin	0,3	0,3	0,2	0,2				
2,3-dime-Pyrazin	0,4	0,4	0,2	0,2				
Trime-Pyrazin	0,4	0,4	0,3	0,2				
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1				
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,1	Sp.	0,1	Sp.				
Pyrrrol	0,3	0,5	0,4	0,5				
2-ac-Thiazol	0,2	0,3	0,2	0,4				
2-me-Benzoxazol	0,1	0,2	0,2	0,1				
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,2	0,2	0,3	0,2				
Pyrazol	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.				
Nicotinsre-et-ester	7,4	15	7,1	15				
Benzothiazol	1,1	1,0	1,0	1,0				
2-ac-Pyrrrol	94	95	86	85				
Indol	1,7	4,7	1,7	4,3				
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>								
Pyridin	0,2	0,2	0,1	0,2				
2-me Pyridin	0,1	0,1	0,1	0,1				
Iso-Thiazol	0,2	0,2	0,2	0,2				
2-ethyl-Pyrazin	0,0	0,1	0,1	0,1				
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrolizin	0,2	0,2	0,1	0,1				
Maltoxazin	0,8	0,6	0,7	0,6				
Σ Pyrazine	5,7	4,5	4,5	4,4				

Tabelle AH 33: Aromastoffe in den Malzen und Würzen des Einhorden- und Zweihordendarrversuches

Aromastoffe [$\mu\text{g/kg MTS}$] bzw. [$\mu\text{g/l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	EHD		EHD		ZHD		EHD		ZHD		EHD		ZHD	
	Φ -DM	S. oben	Φ -DM	S. unten	Φ -DM	S. oben	Φ -DM	S. unten	Φ -DM	S. oben	Φ -DM	S. unten	Φ -DM	S. unten
<u>Aldehyde</u>														
3-me-Butanal	2945	1908	3583	3408	3101	4423	437	104	508	93				
2-me-Butanal	1696	1044	2179	2009	1830	2668	258	37	312	34				
Pentanal	114	125	132	115	128	138	15	1,7	14	1,5				
Hexanal	1472	1502	1586	1284	1701	1523	75	12	72	10				
Heptanal	89	97	103	97	118	108	3,9	1,9	5,4	1,8				
Nonanal	117	117	116	188	114	141	2,4	7,1	2,2	5,7				
tr-2-Hexenal	417	289	575	359	576	507	1,9	0,3	1,8	0,2				
tr-2-Heptenal	83	99	91	73	112	87	0,6	23	0,8	20				
tr-2-Octenal	99	115	112	85	138	105	0,4	0,7	0,7	0,7				
tr-2-Nonenal	1517	1461	2061	1318	2462	1907	1,6	1,5	1,6	1,3				
tr, tr-2,4-Heptadienal	30	33	32	33	37	33	2,6	1,3	1,8	1,3				
tr, tr-2,4-Octadienal	180	181	180	106	255	122	1,6	1,6	1,3	1,5				
tr, tr-2,4-Nonadienal	140	130	167	166	179	175	0,6	2,4	0,8	2,3				
tr,2-cis,4-Decadienal	50	61	50	39	69	48	0,2	0,8	0,3	0,7				
tr, tr-2,4-Decadienal	210	247	211	146	290	158	2,7	3,6	2,5	3,3				
Furfural	674	380	1004	808	777	1129	168	357	214	349				
Benzaldehyd	37	27	102	65	67	97	7,4	4,9	9,5	4,9				
Phenylethanal	6484	3064	11221	9160	7403	12336	524	412	649	403				
<u>Ketone</u>														
2-Pentanon	13	17	14	16	13	14	4,2	4,1	4,3	3,8				
2-Heptanon	18	14	21	22	14	23	2,4	0,8	2,6	0,6				
3-Octen-2-on	4,1	4,7	6,1	4,7	4,4	5,6	1,4	3,5	1,4	2,6				
2-Tridecanon	12	9,5	9,8	8,0	9,4	9,7	n.a.	7,0	0,6	5,6				
<u>Alkohole</u>														
3-me-Butanol	835	596	902	831	877	835	172	20	270	34				
2-me-Butanol	237	181	269	277	234	279	19	5,8	35	8,1				
1-Pentanol	13	14	15	27	22	18	25	9,5	23	8,3				
1-Hexanol	512	537	375	438	443	356	32	4,9	34	5,1				
1-Octanol	2,7	2,4	2,7	1,8	3,0	2,6	1,5	0,7	1,2	0,8				
tr-2-Hexen-1-ol	129	74	119	59	141	100	2,8	1,8	4,7	2,1				

Tabelle AH 33: Aromastoffe in den Malzen und Würzen des Einhorden- und Zweihordendarrversuches

Aromastoffe [$\mu\text{g}/\text{kg}$ MTS] bzw. [$\mu\text{g}/\text{l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	EHD		EHD		EHD		EHD		EHD		EHD		ZHD		ZHD	
	Φ -DM	S. oben	Φ -DM	S. unten	Φ -DM	S. oben	Φ -DM	S. unten	Φ -DM	S. oben	Φ -DM	S. unten	AW	PFV	AW	PFV
1-Penten-3-ol	23	19	31	31	31	21	32	32	21	31	32	16	16	13	13	15
1-Octen-3-ol	77	74	73	73	83	78	84	84	78	83	84	6,6	6,1	6,2	6,2	5,5
Furfurylalkohol	97	121	145	145	126	199	177	177	199	126	177	19	2,8	26	26	2,4
Benzylalkohol	68	73	56	56	72	85	70	70	85	72	70	13	20	14	14	19
Phenylethanol	564	394	514	514	753	724	641	641	724	753	641	94	89	191	191	174
<u>Ester</u>																
Decansäure-me-ester	18	17	16	16	21	21	22	22	21	21	22	6,0	4,3	6,1	6,1	n.a.
<u>Lactone</u>																
g-Octalacton	30	32	26	26	29	36	28	28	36	29	28	0,8	5,6	1,3	1,3	4,6
g-Nonalacton	31	24	29	29	28	23	21	21	23	28	21	2,2	3,6	3,1	3,1	2,4
Dihy-5,5-dime-2(3H)-Furanon	144	152	187	187	162	162	180	180	162	162	180	21	30	22	22	26
<u>Furane</u>																
2-acetyl-furan	30	11	87	87	73	32	96	96	32	73	96	3,7	9,8	4,9	4,9	7,9
Pentyl-furan	54	56	62	62	63	63	67	67	63	63	67	5,1	7,3	6,6	6,6	5,3
<u>S-haltige Verbindungen</u>																
Dimethyl-disulfid	4,7	2,4	8,2	8,2	15	8,2	17	17	8,2	15	17	1,5	1,8	2,5	2,5	1,6
Methional	950	420	1275	1275	1510	945	1764	1764	945	1510	1764	58	44	89	89	46
<u>Terpene</u>																
Caryophyllenoxid	25	21	22	22	20	17	20	20	17	20	20	3,2	86	4,2	4,2	68
Σ Streckeraldehyde	12113	6463	15916	15916	18595	13347	21289	21289	13347	18595	21289	1285	603	1568	1568	581
Σ Fettabbauprodukte	2385	2365	2043	2043	2684	2943	2489	2489	2943	2684	2489	97	62	92	92	56

Tabelle AH 34: N-Heterocyclen in den Malzen und Wurzeln des Einhorden- und Zweihordendarrversuches

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/kg MTS}$] bzw. [$\mu\text{g/l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	EHD		ZHD		EHD		ZHD	
	Φ -DM	AW	Φ -DM	AW	PFV	AW	PFV	AW
Pyrazin	Sp.	1,8	5,9	0,9	1,5	2,7		
2-me-Pyrazin	5,3	1,6	12	0,9	2	3		
4-me-Thiazol	0,3	Sp.	0,3	0,1	0,2	0,0		
2,5-dime-Pyrazin	5,0	0,6	7,6	0,8	1,2	1,0		
2,6-dime-Pyrazin	0,3	0,1	0,4	n.n.	0,1	0,1		
2,3-dime-Pyrazin	1,3	0,1	2,2	0,1	0,2	0,2		
Trime-Pyrazin	2,3	0,2	3,1	0,3	0,5	0,2		
2-et-3,6-dime-Pyrazin	1,3	0,1	2,6	0,2	0,3	0,1		
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,5	Sp.	1,0	n.n.	0,1	0,1		
Pyrrrol	27	1,6	33	2,6	3,2	1,7		
2-ac-Thiazol	9,7	13	15	8,8	11	15		
2-me-Benzoxazol	5,8	0,8	n.a.	1,1	1,5	1,2		
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,5	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1		
Pyrazol	2,1	0,2	6,2	0,2	0,5	0,3		
Benzothiazol	6,5	1,0	6,1	1,2	0,9	0,7		
2-ac-Pyrrrol	75	29	114	15	27	42		
Indol	10	14	9,4	7,8	7,8	13		
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/kg MTS]</u>								
Pyridin	0,5	0,1	0,8	n.n.	0,1	0,1		
2-me-Pyridin	1,0	0,3	1,7	0,2	0,4	0,3		
Iso-Thiazol	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1	0,2		
2-ethyl-Pyrazin	0,5	n.n.	1,3	0,1	0,1	n.n.		
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	0,7	0,1	1,5	0,1	0,2	0,2		
Maltoxazin	4,5	0,1	6,2	0,4	0,4	0,1		
Σ Pyrazine	17	4,7	37	3,4	6,0	7,0		

Tabelle AH 35: Aromastoffe im frischen und forciert gealterten Bier des Einhornen- und Zweihordendarrversuches

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	EHD		ZHD		ZHD	
	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert
<u>Aldehyde</u>						
2-Methyl-1-Propanal	19		n.a.	27	19	
3-Methylbutanal	17		20	25	28	
2-Methylbutanal	5,3		6,7	7,4	8,3	
2-Furfural	5,2		6,7	63	66	
5-me-Furfural	3,8		3,9	4,0	4,0	
Methional	13		15	16	17	
Benzaldehyd	Sp.		0,8	0,9	0,9	
2-Phenyl-Ethanal	25		27	42	44	
<u>Ketone</u>						
3-Methylbutan-2-on	8,6		9,7	9,1	9,5	
2-Pentanon	7,1		1,0	7	7	
<u>Alkohole</u>						
n-Hexanol	2,9		3,1	2,5	2,8	
n-Heptanol	6,5		8,0	6,6	8,1	
n-Octanol	12		13	12	13	
n-Decanol	2,1		2,7	2,2	2,5	
n-Dodecanol	1,1		1,2	1,0	1,1	
2-Furfuryl-Ethanol	529		666	542	215	
2-Phenyl-Ethanol	12144		13649	12496	12898	
<u>Essigsäure-Ester</u>						
Essigsäure-Propionyl-Ester	36		37	34	35	
Essigsäure-2-Methyl-1-Propyl-Ester	71		75	69	70	
Essigsäure-Butyl-Ester	Sp.		Sp.	Sp.	0,8	
Essigsäure-Hexyl-Ester	6,4		6,8	6,1	6,3	
Essigsäure-Octyl-Ester	3,0		3,4	2,8	3,0	
Essigsäure-Furfuryl-Ester	8,3		8,2	2,4	2,4	
Essigsäure-Methionyl-Ester	37		39	37	37	
Essigsäure-2-Phenyl-Ethyl-Ester	1018		1122	999	1117	
<u>Methyl-Ester</u>						
Hexansäure-Methyl-Ester	2,9		3,0	2,8	2,9	
<u>Ethyl-Ester</u>						

Tabelle AH 35: Aromastoffe im frischen und forciert gealterten Bier des Einhornen- und Zweihordendarrversuches

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	EHD		ZHD		EHD		ZHD	
	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert	frisch	forciert
Propionsäure-Ethyl-Ester	76	74	92	86				
Buttersäure-Ethyl-Ester	128	125	144	137				
Hexansäure-Ethyl-Ester	176	171	199	188				
Heptansäure-Ethyl-Ester	13	13,6	14	14				
Octansäure-Ethyl-Ester	221	208	239	222				
Nonansäure-Ethyl-Ester	Sp.	1,8	Sp.	1,9				
Decansäure-Ethyl-Ester	11	11	11	11				
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	28	27	39	36				
Milchsäure-Ethyl-Ester	430	374	397	386				
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	1,4	1,7	1,8	1,2				
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	Sp.	Sp.	0,8	0,9				
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	9,1	17	6,3	16				
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,5	0,6	0,8	0,6				
<u>Lactone</u>								
gamma-Nonalacton	13	17	12	17				
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	74	80	80	79				
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	21	40	24	29				
<u>Furane</u>								
2-Acetyl-Furan	Sp.	Sp.	1,5	1,4				
2-Propionyl-Furan	4,8	5,5	4,9	5,3				
<u>Terpene</u>								
Linalool	6,9	7,5	8,3	8,5				
Geraniol	3,3	3,4	3,5	3,5				
β -Damascenon (r)	3,0	7,0	3,6	7,5				
(E)-Nerolidol	1,4	2,9	1,4	2,7				
Humulenepoxid II	12	14	9,8	13				
sonst. Heterocyclen								
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	1,1	7	1,2	9,2				
Dihydroactinidiolid	23	30	25	33				

Tabelle AH 36: N-Heterocyclen im frischen und forciert gealterten Bier des Einhornen- und Zweihordendarrversuches

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	EHD		ZHD		ZHD	
	frisch	frisch	frisch	forciert	forciert	forciert
Pyrazin	3,1	4,8	2,7	1,4		
2-me-Pyrazin	2,3	3,1	2,6	3,7		
4-me-Thiazol	Sp.	0,1	0,1	0,1		
2,5-dime-Pyrazin	0,6	1,0	0,6	1,0		
2,6-dime-Pyrazin	0,2	0,4	0,3	0,4		
2,3-dime-Pyrazin	0,2	0,4	0,3	0,4		
Trime-Pyrazin	0,3	0,4	0,4	0,5		
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,1	0,2	0,1	0,2		
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,1	0,1	0,1	0,1		
Pyrrrol	0,4	0,5	1,0	1,2		
2-ac-Thiazol	0,2	0,2	0,5	0,7		
2-me-Benzoxazol	Sp.	0,1	0,2	Sp.		
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,4	0,5	0,6	1,4		
Pyrazol	Sp.	0,1	0,5	0,1		
Nicotinsre-et-ester	7,3	8	15	15		
Benzothiazol	1,5	1,5	2,2	2,1		
2-ac-Pyrrrol	92	143	99	155		
Indol	1,8	2,2	5,6	6,3		
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>						
Pyridin	0,3	0,4	0,5	0,3		
2-me Pyridin	0,2	0,2	n.n.	n.n.		
Iso-Thiazol	0,5	0,3	0,4	0,6		
2-ethyl-Pyrazin	n.n.	0,2	0,1	0,2		
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrrolizin	0,2	0,3	0,2	0,3		
Maltoxazin	0,9	1,3	0,6	1,0		
Σ Pyrazine	7,4	11	7,7	9,1		

Tabelle AH 37: Aromastoffe in den dunklen Malzen und daraus hergestellten Würzen bei unterschiedlichem Schwelken

Aromastoffe [$\mu\text{g}/\text{kg}$ MTS] bzw. [$\mu\text{g}/\text{l}$ Würze (bez. auf 11,5 GG-%)]	HS		DS		Farbmalz		HS		DS		HS		DS		
	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	S. oben	S. unten	Φ -DM	PFV	AW	Φ -DM	S. unten	PFV	AW	PFV	AW
<u>Aldehyde</u>															
3-me-Butanal	8377	8432	9673	14580	11953	13629	1993	1050	189	992	223	992	189	992	223
2-me-Butanal	5898	6076	6854	10037	8151	9579	3208	744	70	715	94	715	70	715	94
Pentanal	232	98	120	122	94	108	218	13	1,2	9,2	1,6	9,2	1,2	9,2	1,6
Hexanal	812	896	578	699	975	648	1738	60	9,6	41	4,4	41	9,6	41	4,4
Heptanal	53	38	49	49	39	42	209	3,0	1,1	2,1	0,8	2,1	1,1	2,1	0,8
Nonanal	43	47	68	n.a.	n.a.	n.a.	701	6,1	5,5	5,8	4,6	6,1	5,5	5,8	4,6
tr-2-Hexenal	107	85	79	31	41	66	152	1,6	0,1	2,6	0,8	1,6	0,1	2,6	0,8
tr-2-Heptenal	66	62	64	150	101	178	565	1,9	22	5,3	15	1,9	22	5,3	15
tr-2-Octenal	111	125	74	330	53	66	1215	0,5	2,2	0,3	3,9	0,5	2,2	0,3	3,9
tr-2-Nonenal	439	475	323	121	115	112	707	2,6	1,7	2,5	1,2	2,6	1,7	2,5	1,2
tr, tr-2,4-Heptadienal	27	27	30	32	37	26	76	2,9	1,0	2,2	0,9	2,9	1,0	2,2	0,9
tr, tr-2,4-Octadienal	23	34	20	25	27	39	297	1,4	1,5	1,8	1,6	1,4	1,5	1,8	1,6
tr, tr-2,4-Nonadienal	157	123	164	212	232	206	136	1,0	5,9	0,9	12,0	1,0	5,9	0,9	12,0
tr,2-cis,4-Decadienal	25	21	17	15	17	13	747	0,5	1,1	0,9	1,1	0,5	1,1	0,9	1,1
tr, tr-2,4-Decadienal	106	112	81	93	115	61	1858	2,6	3,3	3,1	3,7	2,6	3,3	3,1	3,7
Furfural	2872	2384	2936	5468	3739	5563	86793	476	611	680	818	476	611	680	818
Benzaldehyd	244	187	278	240	172	190	8030	23	8,4	16	7,1	23	8,4	16	7,1
Phenylethanal	13115	11131	16306	15848	12908	19462	2541	789	580	556	604	789	580	556	604
<u>Ketone</u>															
2-Pentanon	24	30	32	32	19	16	99	4,3	3,7	3,7	3,1	4,3	3,7	3,7	3,1
2-Heptanon	71	59	64	126	96	98	71	5,8	0,5	6,7	0,5	5,8	0,5	6,7	0,5
3-Octen-2-on	9,6	9,3	Sp.	Sp.	17	n.a.	1290	3,2	2,4	2,9	2,6	3,2	2,4	2,9	2,6
2-Tridecanon	26	33	28	48	20	21	303	0,9	7,1	0,8	6,6	0,9	7,1	0,8	6,6
<u>Alkohole</u>															
3-me-Butanol	910	1800	875	1162	1055	1001	253	236	22	195	23	236	22	195	23
2-me-Butanol	1267	369	423	669	460	420	112	54	7,5	90	8,2	54	7,5	90	8,2
1-Pentanol	n.a.	105	92	230	228	324	373	25	2,9	20	3,5	25	2,9	20	3,5
1-Hexanol	177	252	219	248	217	246	543	27	2,9	23	3,0	27	2,9	23	3,0
1-Octanol	n.a.	n.a.	Sp.	n.a.	16	24	150	1,4	0,7	1,4	0,7	1,4	0,7	1,4	0,7
tr-2-Hexen-1-ol	23	18	19	20	20	17	111	5,0	2,9	6,8	4,4	5,0	2,9	6,8	4,4

Tabelle AH 38: N-Heterocyclen in den dunklen Malzen und daraus hergestellten Würzen bei unterschiedlichem Schwelken

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/kg MTS}$] bzw. [$\mu\text{g/l Würze (bez. auf 11,5 GG-\%)}$]	HS		DS		Farbmalz		HS		HS		DS	
	Φ -DM	PFV	AW	PFV	AW	PFV	AW					
Pyrazin	48	34	10770	7,5	5,1	4,1	3,8					
2-me-Pyrazin	138	167	15689	21	13	21	15					
4-me-Thiazol	Sp.	Sp.	40	Sp.	Sp.	0,1	Sp.					
2,5-dime-Pyrazin	103	153	2997	15	9,0	20	13					
2,6-dime-Pyrazin	8,2	13	1130	1,1	0,7	1,5	1,1					
2,3-dime-Pyrazin	22	25	1815	2,6	1,5	2,5	1,8					
Trime-Pyrazin	34	44	5,8	4,3	2,0	5,1	3,1					
2-et-3,6-dime-Pyrazin	41	55	1260	4,2	1,2	5,8	2,3					
2-et-3,5-dime Pyrazin	7,2	8,0	287	0,9	0,3	0,9	0,5					
Pyrrol	67	64	429	7,1	4,1	6,0	4,9					
2-ac-Thiazol	36	22	3013	10	8,6	4,3	4,5					
2-me-Benzoxazol	120	128	127	2,9	1,5	3,2	2,0					
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	10	16	267	1,4	1,0	1,8	1,5					
Pyrazol	172	87	210	13	5,0	6,0	3,4					
Benzothiazol	46	81	90	1,0	0,7	1,2	0,9					
2-ac-Pyrrol	1088	2383	3500	157	185	367	412					
Indol	19	25	960	11	14	10	13					
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/kg MTS]</u>												
Pyridin	0,8	0,7	126	0,1	0,1	0,1	0,1					
2-me-Pyridin	8,3	6,3	35	1,4	0,5	0,9	0,5					
Iso-Thiazol	1,5	1,5	38	0,4	0,4	0,3	0,4					
2-ethyl-Pyrazin	19	14	492	2,3	0,1	0,2	0,2					
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrolizin	15	29	87	1,7	1,5	3,3	3,1					
Maltoxazin	27	32	5,0	2,9	1,1	4,2	2,1					
Σ Pyrazine	430	528	34714	60	34	63	43					

Tabelle AH 39: Aromastoffe im frischen und forciert gealterten Bier aus dunklen Malzen bei unterschiedlichem Schwelken

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	HS		DS	
	frisch	forciert	frisch	forciert
<u>Aldehyde</u>				
2-Methyl-1-Propanal	18	20	30	29
3-Methylbutanal	31	57	43	84
2-Methylbutanal	10	19	17	33
2-Furfural	5,9	69	6,5	110
5-me-Furfural	4,2	4,6	5,4	6,1
Methional	19	26	35	40
Benzaldehyd	Sp.	1,3	1,3	1,5
2-Phenyl-Ethanal	38	72	65	107
<u>Ketone</u>				
3-Methylbutan-2-on	7,5	8,7	11	12
2-Pentanon	4,7	6	8,6	10
<u>Alkohole</u>				
n-Hexanol	2,6	2,3	2,5	2,2
n-Heptanol	3,6	3,7	8,0	8,2
n-Octanol	11	11	14	14
n-Decanol	2,1	1,9	2,8	2,8
n-Dodecanol	1,7	1,6	1,0	0,8
2-Furfuryl-Ethanol	618	727	826	973
2-Phenyl-Ethanol	12579	12668	13238	14542
<u>Essigsäure-Ester</u>				
Essigsäure-Propionyl-Ester	32	32	37	37
Essigsäure-2-Methyl-1-Propyl-Ester	69	70	75	75
Essigsäure-Butyl-Ester	Sp.	Sp.	5,9	Sp.
Essigsäure-Hexyl-Ester	5,0	4,7	5,2	5,0
Essigsäure-Octyl-Ester	2,9	2,3	3,0	2,8
Essigsäure-Furfuryl-Ester	9,9	2,9	14	3,8
Essigsäure-Methionyl-Ester	62	50	61	59
Essigsäure-2-Phenyl-Ethyl-Ester	1081	1005	1011	974
<u>Methyl-Ester</u>				
Hexansäure-Methyl-Ester	2,8	2,8	2,9	2,8
<u>Ethyl-Ester</u>				

Tabelle AH 39: Aromastoffe im frischen und forciert gealterten Bier aus dunklen Malzen bei unterschiedlichem Schwelken

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	HS		DS	
	frisch	forciert	frisch	forciert
Propionsäure-Ethyl-Ester	72	73	96	98
Buttersäure-Ethyl-Ester	124	128	117	120
Hexansäure-Ethyl-Ester	199	198	161	164
Heptansäure-Ethyl-Ester	10	11	13	15
Octansäure-Ethyl-Ester	255	211	229	223
Nonansäure-Ethyl-Ester	Sp.	1,7	0,7	1,6
Decansäure-Ethyl-Ester	23	18	21	22
cis-9-Decensäure-Ethyl-Ester (r)	16	13	36	36
Milchsäure-Ethyl-Ester	448	456	425	382
Furancarbonsäure-Ethyl-Ester	1,5	1,1	1,2	0,9
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	Sp.	Sp.	1,3	Sp.
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	8,6	15	12	20
2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester	0,5	0,5	0,9	0,6
<u>Lactone</u>				
gamma-Nonalacton	11	14	13	18
5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	77	87	105	115
Dihydro-5,5-Dimethyl-2(3H)-Furanon	15	37	28	52
<u>Furane</u>				
2-Acetyl-Furan	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
2-Propionyl-Furan	5,2	5,9	7,9	9,3
<u>Terpene</u>				
Linalool	5,2	5,6	6,9	7,9
Geraniol	5,9	5,7	8,3	8,4
β -Damascenon (r)	3,2	5,9	4,2	7,9
(E)-Nerolidol	1,6	3,4	1,5	2,4
Humulenepoxid II	22	10	18	18
sonst. Heterocyclen				
2,4,5-Trimethyl-1,3-Dioxolan (r)	1,4	9,5	1,1	5,9
Dihydroactinidiolid	27	32	25	36

Tabelle AH 40: N-Heterocyclusen im frischen und forciert gealterten Bier aus dunklen Malzen bei unterschiedlichem Schwelken

N-Heterocyclusen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	HS		DS		DS	
	frisch	frisch	frisch	frisch	forciert	forciert
Pyrazin	5,5	5,9	2,1	1,7		
2-me-Pyrazin	15	16	14	15		
4-me-Thiazol	Sp.	0,1	0,2	0,1		
2,5-dime-Pyrazin	7,8	11	7,8	11		
2,6-dime-Pyrazin	2,7	4,1	2,8	4,2		
2,3-dime-Pyrazin	2,8	3,1	2,8	3,1		
Trime-Pyrazin	3,6	5,2	3,8	5,4		
2-et-3,6-dime-Pyrazin	1,7	3,3	1,9	3,4		
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,5	0,7	0,5	0,8		
Pyrrrol	1,5	1,3	2,6	2,4		
2-ac-Thiazol	5,1	2,8	3,5	2,4		
2-me-Benzoxazol	0,7	0,4	0,5	0,5		
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	2,3	2,6	2,0	3,2		
Pyrazol	0,5	0,5	0,4	2,2		
Nicotinsre-et-ester	6,9	8,3	16	16		
Benzothiazol	1,1	1,0	1,6	1,5		
2-ac-Pyrrrol	550	1036	576	1133		
Indol	2,1	1,4	5,0	3,5		
<u>N-Heterocyclusen [rel. Area/l]</u>						
Pyridin	0,3	0,4	0,3	0,3		
2-me Pyridin	0,1	0,1	0,0	0,0		
Iso-Thiazol	0,7	0,7	0,1	0,3		
2-ethyl-Pyrazin	1,4	1,1	1,4	1,1		
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrrolizin	1,6	2,6	1,8	3,1		
Maltoxazin	4,6	8,8	4,1	7,7		
Σ Pyrazine	42	52	38	48		

Tabelle AH 42: N-Heterocyclen in Pfannevoll- und Ausschlagwürzen bei Schüttungsvariation von dunklem Malz

N-Heterocyclen [µg/l] (berechnet auf 11,5 GG-% Extrakt)	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6
	PFV	PFV	PFV	PFV	PFV	PFV	AW	AW	AW	AW	AW	AW
Pyrazin	2,1	3,4	3,9	3,0	16	26	2,3	2,3	1,8	1,5	5,7	7,5
2-me-Pyrazin	6,9	14	19	17	34	40	2,9	4,9	5,8	5,7	10	8,5
4-me-Thiazol	0,1	0,1	0,1	Sp.	0,1	0,1	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	n.n.	n.n.
2,5-dime-Pyrazin	6,5	13	18	19	18	8,9	1,6	3,3	4,4	4,9	5,0	1,4
2,6-dime-Pyrazin	0,5	1,0	1,4	1,6	2,4	2,9	0,1	0,3	0,4	0,4	0,6	0,5
2,3-dime-Pyrazin	0,9	1,8	2,3	2,7	4,6	4,8	0,2	0,5	0,6	0,7	1,3	0,9
Trime-Pyrazin	2,0	3,6	4,9	5,7	6,6	5,1	0,3	0,6	0,7	1,0	1,0	0,4
2-et-3,6-dime-Pyrazin	2,2	4,0	5,9	6,5	5,4	3,0	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	Sp.
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,4	0,8	1,1	1,2	1,2	0,9	0,1	0,1	0,2	Sp.	0,1	Sp.
Pyrrrol	3,2	4,1	5,8	6,4	4,3	2,7	2,6	3,6	2,9	3,3	3,4	1,9
2-ac-Thiazol	7,8	7,7	6,2	5,8	9,4	5,5	5,1	4,9	3,4	3,4	6,0	7,3
2-me-Benzoxazol	1,5	2,2	3,7	3,6	4,1	3,9	0,5	0,5	1,2	0,8	0,9	0,9
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,7	1,2	1,8	1,6	1,5	0,6	0,4	0,6	0,9	0,6	0,5	0,3
Pyrazol	2,8	4,6	5,3	6,2	10,6	0,6	0,5	0,8	1,2	1,2	2,2	Sp.
Benzothiazol	1,1	1,0	1,0	1,3	1,0	1,3	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6
2-ac-Pyrrrol	105	196	302	231	105	18	124	269	402	293	129	30
Indol	4,0	4,1	4,6	5,8	6,0	5,4	12	13	11	12	12	14
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>												
Pyridin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
2-me-Pyridin	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
Iso-Thiazol	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
2-ethyl-Pyrazin	0,2	0,2	0,2	1,6	2,8	1,3	0,0	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
5-ac-2,3-dihy-1(H)-Pyrrrolizin	1,0	1,9	3,0	2,7	1,3	0,3	1,0	2,1	3,3	2,7	1,3	0,3
Maltoxazin	1,6	1,8	1,7	3,9	1,3	0,3	1,2	1,6	2,5	1,8	0,5	Sp.
Σ Pyrazine	22	43	58	60	92	94	8,2	13	15	15	25	20

Tabelle AH 43: Aromastoffe im frischen und forciert gealterten Bier bei Schüttungsvariation von dunklem Malz

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1,5 GG-% Stw.)	FS1		FS2		FS3		FS4		FS5		FS6		FS7		FS8		FS9		FS10			
	frisch	forciert																				
<u>Aldehyde</u>																						
2-Methyl-1-Propanal	15	47	19	69	14	68	29	48	29	27	14	87	29	27	14	87	29	27	14	87	29	27
3-Methylbutanal	21	35	28	56	31	63	39	93	39	56	31	45	39	56	31	45	39	56	31	45	39	56
2-Methylbutanal	8,7	13	12	27	14	30	20	46	20	27	14	25	20	27	14	25	20	27	14	25	20	25
2-Furfural	5,0	71	5,7	107	6,0	106	6,1	40	6,1	107	6,0	15	6,1	107	6,0	15	6,1	107	6,0	15	6,1	15
5-me-Furfural	2,4	2,5	Sp.	2,9	2,6	3,2	3,5	4,4	3,5	3,3	2,6	3,3	3,5	3,3	2,6	3,3	3,5	3,3	2,6	3,3	3,5	3,3
Methional	Sp.	Sp.	Sp.	23	22	26	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	22	Sp.	Sp.	Sp.	22	Sp.	Sp.	Sp.	22	Sp.	Sp.	Sp.
Benzaldehyd	1,2	1,4	1,4	1,8	1,5	2,1	2,3	2,1	2,3	1,9	1,5	2,7	2,3	1,9	1,5	2,7	2,3	1,9	1,5	2,7	2,3	2,7
2-Phenyl-Ethanal	37	63	51	87	59	105	63	137	63	48	59	73	63	81	59	73	63	81	59	73	63	73
<u>Ketone</u>																						
3-Methylbutan-2-on	4,5	3,8	4,7	4,5	4,3	4,4	4,1	4,8	4,1	4,0	4,3	5,7	4,1	4,8	4,3	5,7	4,1	4,8	4,3	5,7	4,1	5,7
2-Pentanon	11	10	11	11	11	11	11	11	11	14	11	13	11	14	11	13	11	14	11	13	11	13
<u>Alkohole</u>																						
n-Hexanol	3,4	2,7	3,2	2,5	3,0	4,2	3,0	2,2	3,0	2,5	3,0	1,9	3,0	2,2	3,0	1,9	3,0	2,2	3,0	1,9	3,0	1,9
n-Heptanol	7,8	7,6	7,2	7,1	5,5	5,5	4,0	4,1	4,0	5,0	5,5	5,5	4,0	4,1	4,0	4,9	4,0	4,1	4,0	5,5	4,0	5,5
n-Octanol	11	10	13	13	10	10	17	17	17	19	10	21	17	17	17	19	17	17	17	21	17	21
n-Decanol	1,8	1,7	2,5	2,3	1,9	1,8	4,8	2,5	4,8	4,3	1,9	2,2	4,8	2,5	4,8	3,2	4,8	2,5	4,8	2,2	4,8	2,2
n-Dodecanol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,6	1,4	1,6	1,3	1,0	1,3	1,6	1,4	1,6	1,2	1,6	1,4	1,6	1,3	1,6	1,3
2-Furfuryl-Ethanol	656	471	728	706	829	674	1415	1410	1415	1068	829	711	1415	1046	1415	1046	1415	1046	1415	711	1415	711
2-Phenyl-Ethanol	10683	10160	12255	10651	10089	10421	14466	15536	14466	14652	10089	15180	14466	14955	14466	14955	14466	15536	14466	15180	14466	15180
<u>Essigsäure-Ester</u>																						
Essigsäure-Propionyl-Ester	30	26	28	27	27	26	32	32	32	24	27	32	32	24	27	32	32	24	27	32	32	32
Essigsäure-2-Methyl-1-Propyl-Ester	52	47	49	49	51	49	55	54	55	40	51	47	55	41	49	41	55	41	49	47	55	47
Essigsäure-Butyl-Ester	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.																		
Essigsäure-Hexyl-Ester	4,4	4,1	3,8	3,4	3,6	3,4	4,0	4,2	4,0	3,5	3,6	4,1	4,0	3,6	3,8	3,6	4,0	3,6	3,8	4,1	4,0	4,1
Essigsäure-Octyl-Ester	2,2	2,6	2,7	2,4	2,3	2,2	2,4	1,6	2,4	1,8	2,3	2,2	2,4	1,6	2,7	1,6	2,4	1,6	2,7	2,2	2,4	1,5
Essigsäure-Furfuryl-Ester	7,5	3,0	8,1	2,7	9,5	3,6	13	4,2	13	10	9,5	3,6	13	3,3	8,1	4,2	13	3,3	8,1	4,6	13	4,6
Essigsäure-Methionyl-Ester	26	24	27	22	29	28	51	50	51	40	29	38	51	38	27	50	51	38	27	35	51	35
Essigsäure-2-Phenyl-Ethyl-Ester	749	757	753	730	709	726	820	814	820	678	709	701	820	662	753	814	820	662	753	701	820	701
<u>Methyl-Ester</u>																						
Hexansäure-Methyl-Ester	2,6	2,4	2,4	2,5	2,6	2,5	2,5	2,7	2,5	2,6	2,6	2,7	2,5	2,7	2,4	2,7	2,5	2,7	2,4	2,5	2,5	2,5
<u>Ethyl-Ester</u>																						
Propionsäure-Ethyl-Ester	74	64	82	8	70	69	87	88	87	86	70	86	87	86	82	88	87	86	82	86	87	108

Tabelle AH 44: N-Heterocyclen im frischen und forciert gälerten Bier bei Schüttungsvariation von dunklem Malz

N-Heterocyclen [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 1 l, 5 GG-% Stw.)	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6	FS4	FS5	FS6
	frisch	forciert	forciert	forciert											
Pyrazin	n.a.	n.a.	n.a.	13	14	23	n.a.	n.a.	n.a.	13	14	22	13	14	22
2-me-Pyrazin	4,0	5,8	6,8	8,2	18	14	5,1	4,9	7,4	8,2	17	15	8,2	17	15
4-me-Thiazol	n.n.	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	Sp.	n.n.	n.n.	n.n.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
2,5-dime-Pyrazin	1,5	2,6	4,0	4,1	4,8	1,4	1,7	2,7	4,2	4,1	4,4	1,3	4,1	4,4	1,3
2,6-dime-Pyrazin	0,7	1,0	1,5	1,6	2,6	2,0	0,7	1,1	1,6	1,6	2,4	1,8	1,6	2,4	1,8
2,3-dime-Pyrazin	0,5	0,8	1,1	1,3	2,4	1,7	0,5	0,8	1,2	1,3	2,2	1,6	1,3	2,2	1,6
Trime-Pyrazin	0,6	1,0	1,4	1,5	2,0	0,9	0,7	1,0	1,5	1,5	1,9	0,8	1,5	1,9	0,8
2-et-3,6-dime-Pyrazin	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3	0,1
2-et-3,5-dime Pyrazin	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	Sp.	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
Pyrrrol	0,9	0,8	1,2	2,8	3,3	1,9	1,3	1,5	1,5	3,4	7,0	3,2	3,4	7,0	3,2
2-ac-Thiazol	1,4	2,0	2,2	2,0	6,4	6,3	1,0	1,5	2,4	2,5	7,2	5,9	2,5	7,2	5,9
2-me-Benzoxazol	0,9	Sp.	Sp.	Sp.											
Sme. Dime-6,7-dihy-CPP	0,9	2,3	1,6	2,1	2,7	0,9	0,7	1,1	3,0	2,3	2,1	1,1	2,3	2,1	1,1
Pyrazol	Sp.	Sp.	Sp.	0,6	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,6	Sp.	Sp.	0,6	Sp.	Sp.
Nicotinsre-et-ester	5,8	6,9	6,3	6,9	7,2	7,7	12	15	13	14	16	16	14	16	16
Benzothiazol	1,3	4,4	1,4	1,1	2,1	1,3	4,8	4,1	1,4	1,1	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2
2-ac-Pyrrrol	517	800	1123	1082	531	120	509	793	1221	1123	588	132	1123	588	132
Indol	2,2	2,2	1,7	1,4	2,5	2,3	4,7	5,0	4,4	2,9	4,1	5,5	2,9	4,1	5,5
<u>N-Heterocyclen [rel. Area/l]</u>															
Pyridin	0,6	0,4	0,1	0,4	0,3	0,9	0,1	0,4	0,1	0,4	0,3	1,2	0,4	0,3	1,2
2-me Pyridin	n.a.	n.a.	n.a.	0,5	1,1	2,1	n.a.	n.a.	n.a.	0,5	1,2	2,3	0,5	1,2	2,3
Iso-Thiazol	0,8	1,4	1,5	1,1	1,5	1,5	1,9	0,7	1,9	1,1	1,3	3,7	1,1	1,3	3,7
2-ethyl-Pyrazin	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,2	0,3	0,5	0,2
5-ac-2,3-dihy-1(H)-pyrrrolizin	1,3	2,1	3,1	2,9	1,6	0,4	1,2	1,1	3,4	2,9	1,8	0,4	2,9	1,8	0,4
Maltoxazin	5,9	8,4	11	8,8	4,7	1,2	4,5	6,6	9,7	8,8	4,8	1,2	8,8	4,8	1,2
Σ Pyrazine	8,6	14	17	32	48	45	9,7	12	20	32	45	43	32	45	43