

Technische Universität München
Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I

**TECHNOLOGISCHE MASSNAHMEN ZUR ERZIELUNG MALZ-
AROMATISCHER DUNKLER BIERE HOHER GESCHMACKS-
STABILITÄT NACH CHARAKTERISIERUNG DER SCHLÜSSEL-
AROMASTOFFE IN AUSGEWÄHLTEN DUNKLEN BIEREN**

Thomas Preuß

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr. K. Sommer
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. W. Back
	2. apl. Prof. Dr. H. Miedaner

Die Dissertation wurde am 07.12.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 29.01.2001 angenommen.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von 1997 bis 2000 am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I der Technischen Universität München in Weihenstephan angefertigt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Werner Back möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas sowie die fachliche Unterstützung und die wertvollen Anregungen danken, die zur Durchführung und Gestaltung der Arbeit beitrugen.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Clemens Forster und Herrn Dr. Bernhard Thum für Ihre stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung in technologischen und analytischen Fragen.

Allen Diplomanden und Semesterarbeitern, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei hier gedankt. Dies gilt vor allen für die Arbeiten von Herrn Thomas Morawe, Herrn Boris Zboralski und Herrn Georg Kristan.

Meiner Katrin danke ich für die Durchsicht der Arbeit und die motivierende Unterstützung im letzten Drittel dieser Arbeit.

Der Pyraser Brauerei möchte ich für das freundlicherweise zur Verfügung gestellte Probenmaterial für die Aromaextraktverdünnungsanalyse danken.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und ihre Unterstützung und Verständnis bedanken, die sie meiner Arbeit entgegenbrachten. Insbesondere möchte ich für die tatkräftige Hilfe von Herrn Oskar Brand bei der Kleinmälzung der dunklen Malze danken.

Zuguterletzt gilt mein Dank der Wissenschaftsförderung der deutschen Brauwirtschaft e.V. für die finanzielle Förderung dieses Forschungsvorhabens.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
2	LITERATURÜBERSICHT UND GRUNDLAGEN.....	3
2.1	FLÜCHTIGE VERBINDUNGEN IN MALZ UND BIER.....	3
2.2	AROMARELEVANZ FLÜCHTIGER VERBINDUNGEN.....	5
2.3	BILDUNG FLÜCHTIGER VERBINDUNGEN WÄHREND DER MAILLARDREAKTION.....	11
2.4	VERÄNDERUNGEN DES BIERAROMAS WÄHREND DER ALTERUNG.....	16
3	MATERIAL UND METHODEN.....	20
3.1	METHODEN ZUR IDENTIFIZIERUNG VON SCHLÜSSELAROMA- STOFFEN.....	20
3.1.1	Extraktion der Aromastoffe.....	20
3.1.1.1	Extraktion für die Verdünnungsanalyse.....	20
3.1.1.2	Destillation der flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum (HVT).....	20
3.1.1.3	Trennung in neutrale und saure Komponenten.....	21
3.1.1.4	Headspace-Analyse.....	22
3.1.2	Chromatographische Methoden.....	22
3.1.2.1	Kapillargaschromatographie.....	22
3.1.2.2	Headspace-Kapillargaschromatographie.....	23
3.1.2.3	Bestimmung des Retentionsindex.....	24
3.1.2.4	GC/Massenspektrometrie.....	25
3.1.3	Sensorische Analysen.....	25
3.1.3.1	Kapillargaschromatographie-Olfaktometrie.....	25
3.1.3.2	Aromaextraktverdünnungsanalyse.....	26
3.1.3.3	Statische Headspace Aromaextraktverdünnungsanalyse.....	26
3.1.3.4	Bestimmung von Schwellenwerten.....	27
3.2	QUANTITATIVE AROMASTOFFANALYSEN.....	30
3.2.1	Streckeraldehyde in Malz und Würze.....	30
3.2.2	Bestimmung der Aromastoffe in Bier mittels Festphasenextraktion.....	32
3.2.3	Streckeraldehyde in Bier.....	35
3.2.4	Höhere Alkohole und Ester in Bier.....	39
3.3	CHEMISCH-TECHNISCHE ANALYSEN.....	41
3.3.1	Gerstenanalysen.....	41
3.3.2	Malzanalysen.....	41
3.3.3	Würzeanalysen.....	42
3.3.4	Bieranalysen.....	42
3.4	SENSORISCHE ANALYSEN DER BIERE.....	43
3.4.1	Verkostung nach DLG.....	43

3.4.2	Spezielle Bewertung des Malzaromas.....	43
3.4.3	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	44
3.5	HERSTELLUNG DER DUNKLEN MALZE.....	44
3.5.1	Gerste.....	45
3.5.2	Weichen und Keimen.....	46
3.5.3	Darren.....	46
3.6	WÜRZE- UND BIERHERSTELLUNG.....	49
3.7	FORCIERTE UND NATÜRLICHE ALTERUNG DER ABGEFÜLLTEN BIERE.....	52
4	BESCHREIBUNG DER DARRVERSUCHE.....	54
4.1	ABDARRVERSUCHE.....	54
4.1.1	Variation der Abdarrtemperatur.....	55
4.1.2	Variation der Abdarrzeit.....	56
4.2	LÖSUNGSVERSUCHE.....	57
4.2.1	Variation der Keimgutfeuchte.....	58
4.2.2	Variation der 65 °C-Rast beim Schwelken.....	59
5	ERGEBNISSE DER IDENTIFIZIERUNG VON SCHLÜSSEL- AROMASTOFFEN.....	61
5.1	AUSWAHL DES UNTERSUCHUNGSMATERIALS.....	61
5.2	IDENTIFIZIERUNG WICHTIGER AROMASTOFFE.....	63
5.2.1	Frisches dunkles Bier.....	63
5.2.2	Frisches helles Bier.....	73
5.2.3	Forciert gealtertes dunkles Bier.....	77
5.2.4	Gealtertes dunkles Bier.....	82
5.2.5	Zusammenfassung.....	87
5.3	ERMITTLUNG DER AROMAUNTERSCHIEDE.....	88
5.3.1	Vergleich der frischen Biere.....	89
5.3.2	Vergleich des frischen dunklen und der gealterten dunklen Biere	92
5.3.3	Zusammenfassung.....	95
5.4	ERMITTLUNG VON SCHWELLENWERTEN.....	97
5.5	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG.....	99
6	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER DARRVERSUCHE.....	104
6.1	UNTERSCHIEDLICHE ABDARRTEMPERATUREN.....	104
6.1.1	Die Malze.....	104
6.1.1.1	Chemisch-technische Analysen.....	104
6.1.1.2	Streckeraldehyde im Darrmalz.....	106

6.1.2	Die Würzen.....	107
6.1.2.1	Chemisch-technische Analysen.....	107
6.1.2.2	Streckeraldehyde in den Würzen.....	108
6.1.3	Die Biere.....	110
6.1.3.1	Chemisch-technische Analysen.....	110
6.1.3.2	Aromastoffe in den Bierem.....	111
6.1.3.3	Sensorische Analysen.....	114
6.1.4	Veränderungen während der Alterung der Biere.....	116
6.1.4.1	Aromastoffe.....	116
6.1.4.2	Sensorische Analysen.....	118
6.1.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	121
6.2	UNTERSCHIEDLICHE ABDARRZEITEN.....	125
6.2.1	Die Malze.....	125
6.2.1.1	Chemisch-technische Analysen.....	125
6.2.1.2	Streckeraldehyde im Darrmalz.....	127
6.2.2	Die Würzen.....	127
6.2.2.1	Chemisch-technische Analysen.....	127
6.2.2.2	Streckeraldehyde in den Würzen.....	129
6.2.3	Die Biere.....	130
6.2.3.1	Chemisch-technische Analysen.....	130
6.2.3.2	Aromastoffe in den Bierem.....	131
6.2.3.3	Sensorische Analysen.....	133
6.2.4	Veränderungen während der Alterung der Biere.....	134
6.2.4.1	Aromastoffe.....	134
6.2.4.2	Sensorische Analysen.....	136
6.2.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	140
6.3	UNTERSCHIEDLICHE KEIMGUTFEUCHTE.....	143
6.3.1	Die Malze.....	143
6.3.1.1	Chemisch-technische Analysen.....	143
6.3.1.2	Streckeraldehyde im Darrmalz.....	144
6.3.2	Die Würzen.....	145
6.3.2.1	Chemisch-technische Analysen.....	145
6.3.2.2	Streckeraldehyde in den Würzen.....	146
6.3.3	Die Biere.....	147
6.3.3.1	Chemisch-technische Analysen.....	147
6.3.3.2	Aromastoffe in den Bierem.....	148
6.3.3.3	Sensorische Analysen.....	150
6.3.4	Veränderungen während der Alterung der Biere.....	151
6.3.4.1	Aromastoffe.....	151
6.3.4.2	Sensorische Analysen.....	153
6.3.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	156
6.4	Variation der 65 °C-RAST BEIM SCHWELKEN.....	160
6.4.1	Die Malze.....	160
6.4.1.1	Chemisch-technische Analysen.....	160
6.4.1.2	Streckeraldehyde im Darrmalz.....	161
6.4.2	Die Würzen.....	162
6.4.2.1	Chemisch-technische Analysen.....	162
6.4.2.2	Streckeraldehyde in den Würzen.....	163

6.4.3	Die Biere.....	163
6.4.3.1	Chemisch-technische Analysen.....	163
6.4.3.2	Aromastoffe in den Bieren.....	164
6.4.3.3	Sensorische Analysen.....	166
6.4.4	Veränderungen während der Alterung der Biere.....	167
6.4.4.1	Aromastoffe.....	167
6.4.4.2	Sensorische Analysen.....	168
6.4.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	171
7	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG.....	175
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	178
9	ANHANG.....	185

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

%	Prozent	GC	Gaschromatograph
α	alpha	GC-O	Gaschromatographie- Olfaktometrie
β	beta		
γ	gamma	GG-	Gewichts/Gewichts-
μ	Mikro	ggf.	gegebenenfalls
\emptyset	Durchschnitt	GSW	Gruppenschwellenwert
>	größer	GV-	Gewichts/Volumen-
Σ	Summe	h	Stunde
&	und	H	Wasserstoff
Δ	Wärme	H ₂ O	Wasser
(E)-	trans	HVT	Hochvakuumtransfer
(Z)-	cis-	I.D.	Innerer Durchmesser
°C	Grad Celsius	iS	individueller Schwel- lenwert
5%-Ph- 95%MeSi	5% Phenyl-95%-Methyl-Silox- an Kapillar-Film	ISTD	Interner Standard
14%-Cyanopro- Pr. Me-Si.	14%-Cyanopropylphenyl-Methyl- siloxan Kapillarfilm	k	Kilo
AEVA	Aromaextraktverdünnungsanalyse	KI	Konfidenzintervall
AW	Ausschlagwürze	KM	Kühlmittewürze
a_w	Wasseraktivität	lfr.	lufttrocken
ber.	berechnet	LmBG	Lebensmittel- und Be- darfsgegenständegesetz
bez.	bezogen	m	Meter
bzw.	beziehungsweise	max.	maximal, Maximum
c	Konzentration	MEBAK	Mitteuropäische Brautechnische Analy- senkommission
C	Kohlenstoff		
¹⁴ C	deuterierter Kohlenstoff	min.	minimal, Minimum
ca.	zirka	min.	Minute
CHARM	Combined Hedonic Aroma Response Measurement	ml	Milliliter
cm	Zentimeter	MS	Massenspektrometer
CO ₂	Kohlensäure	MTrS	Malztrockensubstanz
dest.	destilliert	N	Anzahl
DFA	Deutsche Forschungsanstalt	N-	Stickstoff-
d.h.	das heißt	NBF	neutral-basische Frak- tion
Dia.	Diacetyl		
Diss.	Dissertation	NRW	Nord-Reihn-Westfalen
DLG	Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft	p.A.	zur Analyse
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazine	Pa	Pascal
EBC	European Brewery Convention	PFBOA	2,3,4,5,6-(Pentafluoro- benzyl)-hydroxylamin
ECD	Elektroneneinfangdetektor		
EI	Elektronenstoßionisation	Ref.	Referenz
F-Abluft	relative Feuchtigkeit der Abluft	RI	Retentionsindex
FAN	freier Aminostickstoff	RT	Retentionszeit
F.D.	Filmdicke	S	Standardabweichung
FD-Faktor	Flavour-Dilution-Faktor	SDE	Simultane Destillation und Extraktion
FFAP	Free fatty acid phase		
FID	Flammenionisationsdetektor	SF	saure Fraktion
g	Gramm		

SHA	statische Headspace Aromaextrakt- verdünnungsanalyse	v.a.	vor allem
t	Zeit	vgl.	vergleiche
TBZ	Thiobarbitursäurezahl	VK	Variationskoeffizient
T.U.	Technische Universität	VZ	Verhältniszahl
uH	unter der Horde	wfr.	wasserfrei
üH	über der Horde	z.B.	zum Beispiel
V	Volumen	ZKG	zylindronischer Gär- tank

Ann. NY Acad. Sci.	Annals of the New York Academy of Science
Carbohydr. Res.	Carbohydrate Research
Chem. Ber.	Chemische Berichte
Chem. Pharm. Bull.	Chemical and Pharmaceutical Bulletin
Crit. Rev. Food Chem.	Critical Review on Food Chemistry
Fak. Brau Lemi und Milchw.	Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft
Helv. Chem. Acta	Helvetica Chemica Acta
J. Agric. Food Chem.	Journal of Agriculture and Food Chemistry
J. Am. Soc. Brew. Chem.	Journal of the American Society of Brewing Chemistry
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Inst. Brew.	Journal of the Institute of Brewing
J. Sci. Food Agr.	Journal of the Science of Food and Agriculture
MBAA Tech. Quart.	Master Brewer Assosiation America Technical Quaterly
Monatsschr. Brau	Monatsschrift für Brauwissenschaft
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

Zahlreiche Arbeiten der Vergangenheit beschäftigten sich mit der Veränderung des Aromas und der Bildung flüchtiger Substanzen während der Prozesse der Malz – und Bierbereitung sowie einer möglichen Beeinflussung der Geschmacksstabilität der Biere. Die meisten davon konzentrierten sich dabei lediglich auf die Identifizierung flüchtiger Verbindungen, ohne eine Aussage über deren Aromabeitrag zu treffen.

Die flüchtige Fraktion von Bier ist sehr komplex. Insgesamt wurden schon mehr als 530 Substanzen in verschiedenen Biertypen gefunden¹, von denen aber nur ein geringer Teil wirklich zum Gesamtaroma des Bieres beiträgt.

Um das Aroma von Bieren und deren geschmackliche Stabilität während der Lagerung gezielt beeinflussen zu können, ist es nötig, sowohl die Verbindungen, die einen signifikanten Einfluß auf das Aroma eines frischen Bieres besitzen als auch diejenigen, die für die geschmackliche Veränderung von Bieren bei der Alterung verantwortlich sind, zu ermitteln.

Über die Veränderung von flüchtigen Verbindungen während der Malz- und Bierbereitung sowie der Lagerung bzw. Alterung heller Biere und deren Einfluß auf das Aroma wurde in früheren Arbeiten schon ausführlich berichtet^{2,3,4,5,6}. Dunkle Biere sind dagegen hinsichtlich ihrer Aromastoffzusammensetzung und deren Veränderung während der Lagerung relativ unerforscht.

Schwerpunkt dieser Arbeit soll es sein, die Schlüsselaromastoffe für das Malzaroma und die Alterung dunkler Biere zu ermitteln und anhand der Ergebnisse und der erhaltenen Erkenntnisse aus begleitenden sensorischen und analytischen Prüfungen technologische Versuche durchzuführen mit dem Ziel, malzaromatische dunkle Biere hoher Geschmacksstabilität herzustellen.

Aufgrund der Vielfalt der Aromanoten, durch die sich dunkle Biere auszeichnen (süßlich-malzig über karamelartig, röstig bis hin zu brenzlig) war es nötig, sich in dieser Arbeit auf

¹Maarse, H.; Visscher, C. A.: Volatile compounds in food, supply 3, TNO, Zeist (Niederlande)

²Graf, H.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1984

³Eichhorn, P.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1987

⁴Lustig, S.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1994

⁵Schieberle, P.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 193 (1991), 558-565

⁶Thum, B.: TU-München-Weihenstephan, Dissertation, 1997

die Untersuchung eines bestimmten Typs, des „malzaromatischen dunklen Bieres“ zu konzentrieren.

Die Identifizierung der potenten Aromastoffe erfolgte mittels Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) und Berechnung der Aromawerte der Verbindungen. Zur Ermittlung der Schlüsselaromastoffe des Malzaromas wurden ein frisches dunkles und zum Vergleich ein frisches helles Bier untersucht. Um die Veränderungen in der Zusammensetzung der Schlüsselaromastoffe bei der Alterung dunkler Biere zu erfassen, wurde das frische dunkle Bier zusätzlich im forciert gealterten Zustand und nach einer Lagerung von 39 Wochen bei 20 °C mittels AEVA analysiert.

Für die wichtigen primären Aromastoffe sollte anschließend, soweit noch nicht vorhanden, eine brauchbare Analytik zur Quantifizierung der Verbindungen entwickelt werden, um die Aromawerte berechnen und die Veränderung der Aromastoffe bei den technologischen Versuchen und der Alterung verfolgen zu können.

Bei den technologischen Versuchen zur Erzielung malzaromatischer Biere hoher Geschmacksstabilität wird den Parametern bei der Herstellung dunkler Malze besonderes Augenmerk geschenkt, da die Bildung der für das Dunkelmalzaroma dunkler Biere relevanten Verbindungen überwiegend im Rahmen der Maillardreaktion und des Streckerabbaus gebildet werden.

Für die Darrversuche wurde einheitliches Grünmalz einer Gerstencharge nach einem standardisierten Weich- und Keimverfahren im Kleinmaßstab hergestellt und in der prozeßgesteuerten Pilotdarre des Lehrstuhls im 20 kg Maßstab gedarrt.

Die definiert hergestellten Malze wurden nach einem standardisierten Verfahren mit einem festgelegten Schüttungsanteil des dunklen Malzes im Pilotmaßstab verbraut. Die resultierenden Biere wurden im frischen und gealterten Zustand sowohl sensorisch als auch mit geeigneten analytischen Methoden zur Beschreibung des Aromas dunkler Biere und deren Geschmacksstabilität untersucht und bewertet.

Ebenso wurden die Veränderungen der Streckeraldehyde 2- und 3- Methylbutanal sowie 2- Methylpropanal in den Darrmalzen und den entsprechenden Würzen mit eigens entwickelten gaschromatographischen Analysen verfolgt. Darüberhinaus wurden die speziellen Analysen von gängigen chemisch-technischen Malz-, Würze- und Bieranalysen begleitet.

2 Literaturübersicht und Grundlagen

2.1 Flüchtige Verbindungen in Malz und Bier

Schon 1894 präparierte *Brand*⁷ aus einem stechend riechenden Kondensat aus einem Hektoliter Malz eine Substanz. Die Struktur dieses sogenannten Maltols wurde 1905 von *Peratoner und Taburello*⁸ korrigiert.

*Damm und Kringstad*⁹ führten 1964 erste Untersuchungen über flüchtige Carbonylverbindungen in Gerste und Malz durch. Dabei konnten sie durch Austreiben der flüchtigen Substanzen und anschließendes Ausfällen der Aldehyde als 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) Acetaldehyd, Propanal, Isobutanal und 2-Methylbutanal aus Gersten- und Malzmaischen isolieren. In dunklem Malz und Karamalz fanden sie große Mengen leichtflüchtiger Aldehyde, wohingegen sie in Gerste und Grünmalz keine nachweisen konnten.

*Bärwald et. al.*¹⁰ untersuchten 1969 Gerste und Malz mittels gaschromatographischer Methoden. Sie stellten fest, daß sowohl Gerste als auch Malz überwiegend flüchtige Carbonylverbindungen enthalten, wobei in höher abgedarrten Malzen mehr höhersiedende Carbonylverbindungen nachzuweisen waren.

Ebenfalls gaschromatographisch, aber unter Verwendung der Headspace-Probenahmetechnik, untersuchten *Arkima und Ronkainen*¹¹ 1971 die leichtflüchtigen Aldehyde in Gerste und Malz. Sie wiederum fanden heraus, daß in Gerste noch keine leichtflüchtigen Aldehyde nachgewiesen werden können und diese erst während des Darrprozesses gebildet werden.

*Nishimura und Sugibayashi*¹² konnten 1971 erstmals Pyrazine im Malz nachweisen.

⁷Brand, J.: Chem. Ber., 27, I, 806-810

⁸Peratoner, A.; Taburello, A.: Chem. Zentralbl., 76 (1905), II, 680

⁹Damm, E; Kringstad, H.: J. Inst. Brew. 70 (1964), 38-42

¹⁰Bärwald, G.; Niefind, H.-J.; ten Hompel, U.: Monatsschr. Brau. 22 (1969), 114-117

¹¹Arkima, V.; Ronkainen, P.: Monatsschr. Brau. 24 (1971), 161-163

¹²Nishimura, K.; Sugibayashi, K.; Masuda, M.: J. Food Sci. 36 (1971), 819

*Kavanagh et al.*¹³ identifizierten 1974 mehrere Pyrazine sowohl im Darmmalz, in der Würze als auch im Bier. In der flüchtigen Fraktion des Grünmalzes hingegen konnten sie diese Pyrazine nicht nachweisen, was darauf hindeutet, daß diese erst während des Darrens gebildet werden.

Eine Vielzahl an phenolischen Verbindungen, darunter Vinylguajakol und Guajakol, identifizierten 1974 *Deki und Yoshimura*¹⁴ in getorftem Malz. Ebenso fanden sie Pyrazine, Säuren und Aldehyde.

Tressl et al.^{15,16} identifizierten mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie eine Vielzahl an flüchtigen Verbindungen, die bei der Reaktion von reduzierenden Zuckern und Aminosäuren zu Maillardprodukten entstehen. In Würze und Bier konnten so erstmals unter anderem Maltol, Hydroxymaltol und über 20 weitere flüchtige Substanzen nachgewiesen werden. Ebenso konnten in Würze neben 4-Vinylguajakol und anderen phenolischen Verbindungen noch etliche flüchtige Carbonylverbindungen aus dem Streckerabbau der Aminosäuren bestimmt werden.

Viele der flüchtigen Verbindungen im Malz, v.a. Carbonylverbindungen, sind im fertigen Bier nicht mehr nachzuweisen¹⁷. Die meisten Aldehyde und Ketone werden während der Gärung des Bieres in die entsprechenden höheren Alkohole und Ester reduziert¹⁸. Dagegen gelangen viele Phenole, Pyrazine, Furane und γ -Pyrone über das Malz in das fertige Bier, woraus *Peppard* einen Einfluß dieser Verbindungen auf das Bieraroma zurückführte¹⁷.

Auf die Bildung flüchtiger Verbindungen während des Darrprozesses und deren Einfluß auf das fertige Bier konzentrierten sich eine Reihe von Arbeiten^{19,20,21,22,23,24}. *Narziß et al.*¹⁹

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

¹⁴Deki, M.; Yoshimura, M.: Chem. Pharm. Bull., 22 (1974), 1748-1764

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

¹⁶Tressl, R.: Brauwelt 116 (1976), 1252-1259

¹⁷Peppard, T.L.; Sheelagh, A.H.; Laws, D.R.: Flavour '81. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1981; S. 579-597

¹⁸Peppard, T.L.; Halsey, S.A.: J. Inst. Brew. 87 (1981), 386-390

¹⁹Narziß, L.; Miedaner, H.; Schwill, A.; Schmidt, R.: Monatsschr. Brau. 38 (1985), 128-136

²⁰Koch, M.: TU-München – Weihenstephan, Dissertation, 1987

²¹Narziß, L.; Miedaner, H.; Koch, M.: Monatsschr. Brau. 41 (1988), 344-352

²²Narziß, L.; Miedaner, H.; Koch, M.: Monatsschr. für Brau. 42 (1989), 232-242

²³Seaton, J.C.: Proc. 21st Congr. Eur. Brew. Conv. 1987, 177-188

²⁴Forster, C.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1996

fanden dabei heraus, daß die flüchtigen Stickstoff-Heterozyklen mit erhöhter Abdarrtemperatur und -zeit eine Zunahme erfahren, jedoch ohne vorheriges Vermälzen der Gerste und Schwelken des Grünmalzes einer Abnahme unterliegen.

*Forster*²⁴ stellte 1996 fest, daß die vorwiegend bei der Keimung der Gerste auf enzymatischem Wege gebildeten ungesättigten Carbonyle, Alkohole und Ketone während des Schwelkens eine starke Abnahme erfahren. Dagegen zeigen die bei der Maillardreaktion gebildeten Streckeraldehyde, Furane und N-Heterozyklen beim Abdarren ab Temperaturen über 70 °C einen exponentiellen Anstieg. Dabei ist für die Bildung der Maillardprodukte bei hellen Malzen nicht die absolute Höhe der Abdarrtemperatur, sondern die thermische Belastung (Temperatur und Zeit) ausschlaggebend.

Bei der Herstellung dunkler Malze wirken sich die eingehaltenen Rasten bei höheren Wassergehalten während der Schwelkphase positiv auf die Bildung von Maillardprodukten aus und führen zu einem typischen Dunkelmalzaroma.

2.2 Aromarelevanz flüchtiger Verbindungen

Die unter 2.1 vorgestellten Arbeiten konzentrierten sich hauptsächlich auf die Identifizierung und Quantifizierung flüchtiger Verbindungen, ohne auf den Einfluß der einzelnen Substanzen zum Gesamtaroma näher einzugehen.

1957 postulierten *Patton und Josephson*²⁵, daß nur Verbindungen, deren Konzentration im Lebensmittel über ihrem Geruchsschwellenwert liegt, zum Gesamtaroma beitragen. Um die relevanten Verbindungen für das Aroma von Brot herauszufinden, stellten *Rothe und Thomas*²⁶ 1963 folgende Gleichung auf:

$$\text{Aromawert} = \frac{\text{gefundene Konzentration des Aromastoffs}}{\text{Geschmacksschwellenwert in Wasser}}$$

Demnach tragen nur solche Verbindungen, deren Aromawert über 1 liegt, zum Gesamtaroma von Brot bei.

²⁵Patton, S.; Josephson, D.V.: Food Res., 22 (1957), 316-318

²⁶Rothe, M.; Thomas, B.: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 219 (1993), 302-310

*Fuller et al.*²⁷ beschrieb 1964 erstmals die sogenannte Sniffing-Technik (GC-O). Diese Technik wurde in den 50 er Jahren unter der Annahme entwickelt, daß nicht alle flüchtigen Verbindungen in Lebensmitteln auch Aromastoffe sind. Bei der GC-O wird ein Aromaeextrakt gaschromatographisch getrennt, wobei der Trägergasstrom am Ende der Kapillarsäule im Verhältnis 1:1 geteilt, ein Teil im Detektor analysiert und der andere an einem Sniffing Port abgerochen wird. Dadurch können die flüchtigen Verbindungen, die einen Geruchseindruck vermitteln, von den übrigen Substanzen unterschieden und der jeweilige Aromaeindruck charakterisiert werden.

Das Aromawertkonzept in Verbindung mit Malz und dunklem Bier wandte 1971 *Collins*²⁸ an. Er identifizierte verschiedene Pyrazine in gerösteter Gerste und ermittelte anschließend von einigen davon deren Schwellenwert in dunklem Bier. Den Verbindungen mit sehr niedrigen Schwellenwerten (v.a. Dimethylpyrazinen) maß er eine große Bedeutung für das Malzaroma bei. Eine genauere Quantifizierung der Pyrazine in einem 120 °C abgedarrten Malz durch *Kavanagh et al.*²⁹ ergab aber, verglichen mit den ermittelten Schwellenwerten von Collins, zu niedrige Gehalte der identifizierten Verbindungen.

Die erste umfassende Untersuchung zur Ermittlung des Beitrages einzelner flüchtiger Verbindungen zum Gesamtaroma des Bieres führte *Meilgaard*^{30,31} durch. Er berechnete die Aromawerte von 250 flüchtigen Substanzen, die im Bier vorkommen, anhand ihrer Konzentrationen und Schwellenwerte im Bier. Dabei ermittelte er unter anderem neben Ethanol und CO₂ auch einige Ester (z.B. 3-Methylbutylacetat und Ethylhexanoat), höhere Alkohole (z.B. 3-Methylbutanol), Dialkylsulfite (z.B. Dimethylsulfid) und verschiedene kurzkettige Fettsäuren (z.B. Buttersäure) als wichtige Aromastoffe in hellen amerikanischen Bieren.

Auf verschiedene flüchtige Fraktionen eines Malzextrakts wandten zum ersten Mal *Tressl et al.*³² 1977 die Sniffing-Technik an. Dabei wurden 40 der „riechenden Verbindungen“ als Pyrazine, Pyrrole, Thiazole und Nicotinsäureester identifiziert.

²⁷Fuller, G.H.; Steltenkamp, R.; Tisserand, G.A.: Ann. NY Acad. Sci., 116 (1994), 711-724

²⁸Collins, E.: J. Agric. Food Chem., 19 (1971), 533-535

²⁹Kavanagh, T.E.; Steward, S.R.; Clarke, B.: J. Proc. 13th Conv. Inst. Brew. (Aust. N.Z.Sect.) 1974, 51

³⁰Meilgaard, M.C.: MBAA Techn. Quart. 12 (1975), 151-168

³¹Meilgaard, M.C.: J. Agric. Food Chem., 30 (1982), 1009-1017

³²Tressl, R.; Renner, R.; Kossa, T.; Köppler, H.: Eur. Brew. Conv. Proc. 16th Congr. 1977, 693-707

*Farley und Nursten*³³ charakterisierten 1980 verschiedene Fraktionen eines Malzextraktes nach ihrem Geruchseindruck und fanden dabei über 50 Aromastoffe, unter anderem 2-Phenylethanol, 2- und 3-Methylbutanal, Phenylacetaldehyd und Methional. Unterschiedliche Malze untersuchte *Seaton*³⁴ 1987, wobei er unter anderem Vanillin als geruchsaktive Verbindung identifizierte.

*Narziß et al.*³⁵ stellten 1988 mittels Wasserdampfdestillation aus verschiedenen Malztypen Extrakte her, die sie anschließend am GC untersuchten und am Sniffing Port abrochen. Im Extrakt eines Farbmalzes konnten sie so über 120 verschiedene Geruchseindrücke beschreiben.

Mit der GC-O ist es möglich, die geruchsaktiven flüchtigen Verbindungen zu erkennen, deren Geruchsqualität zu beschreiben und sie mit einem analytischen Parameter, dem Retentionsindex, näher zu bestimmen. Ob eine dieser Verbindungen einen wesentlichen Beitrag zum Gesamtaroma des jeweiligen Lebensmittels leistet oder nur wenig dazu beiträgt, kann mit der Bewertung eines einzelnen GC-Laufes aber nicht erfolgen.

*Acree et al.*³⁶ entwickelten 1984 zur Bewertung der Aromarelevanz von Aromastoffen, die CHARM-Analyse (Combined Hedonic Aroma Response Measurement).

Hierbei wird der Trägergasstrom am Sniffing Port abgerochen und die Dauer der einzelnen Aromaeindrücke bestimmt. Anschließend wird der Extrakt schrittweise verdünnt und erneut abgerochen und bewertet. Aus den verschiedenen Läufen werden dann die CHARM-Werte der Aromastoffe in der Probe berechnet.

Grosch et al.^{37,38} entwickelten zum gleichen Zweck die Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA). Der Aromaextrakt wird bei dieser Methode stufenweise jeweils im Verhältnis 1:1 mit dem Lösungsmittel verdünnt und mit der Sniffing-Technik so lange untersucht, bis sensorisch keine Verbindung mehr wahrgenommen werden kann. Die einzelnen geruchsaktiven Verbindungen werden anhand ihres Flavour Dilution-Faktors (FD-Faktor)

³³Farley, D.R.; Nursten, H.E.: J. Sci. Food Agric. 31 (1980), 386-390

³⁴Seaton, J.C.: Proc. 21st Congr. Eur. Brew. Conv. 1987, 177-188

³⁵Narziß, L.; Miedaner, H.; Koch, M.: Monatsschr. Brau. 41 (1988), 344-352

³⁶Acree, T.E.; Barnard, J.; Cunningham, D.G.: Food Chemistry, 14, 1984, 273-286

³⁷Schmid, W.; Grosch, W.: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 182 (1986), 407-412

³⁸Ullrich, F.; Grosch, W.: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 184 (1987), 277-282

bewertet. Der FD-Faktor gibt an, mit wieviel Teilen Lösungsmittel der konzentrierte Extrakt verdünnt werden muß, damit die Substanz gerade noch wahrgenommen werden kann. Die flüchtigen Verbindungen mit den höchsten FD-Faktoren gelten hierbei als potente bzw. primäre Aromastoffe.

Die Aromaextraktverdünnungsanalyse wurde zum ersten Mal durch *Schieberle*³⁹ auf Bier angewandt. Die AEVA der flüchtigen Verbindungen aus einem hellen Vollbier ergab 33 primäre Geruchsstoffe mit überwiegend fruchtigen, malzigen und blumigen Aromenoten. Die höchsten FD-Faktoren wiesen dabei 3-Methylbutanol, 2-Phenylethanol, 4-Vinyl-2-methoxyphenol, 3- und 2-Methylbuttersäure, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon (Furaneol) und Buttersäure auf.

Nach forcierter Alterung eines hellen Vollbieres unter extremsten Bedingungen, 5 Minuten mit etwa 200 ml/min. Sauerstoff gespült und anschließend 14 Tage bei 40 °C gelagert (Kopfraum der Flasche 100 ml), veränderten sich die FD-Faktoren der meisten primären Aromastoffe des frischen Bieres nicht. Andererseits traten Phenylacetaldehyd, 3-Methyl-3-mercaptopbutylformiat und eine unbekannte Verbindung (süßlich, anisartig) als zusätzliche wichtige Aromastoffe in dem gealterten Bier auf, wohingegen (E)-2-Nonenal zwar im gealterten Bier einen höheren FD-Faktor besaß, aber seinen Schwellenwert nicht überschritt.

Ein Vergleich der Aromawerte, berechnet anhand der Geruchsschwellenwerte in Wasser, von hellem Bier mit denen von dunklem Bier und Weißbier ergab signifikant höhere Werte für Furaneol (karamelartig) im dunklen Bier sowie für 4-Vinyl-2-methoxyphenol (Gewürznelke) im Weißbier. Der Beitrag dieser Verbindungen zum Gesamtaroma des jeweiligen Bieres konnte durch sensorische Untersuchungen bestätigt werden. Außerdem weisen die Gehalte an Furaneol in hellem und dunklem Malz (bis zu 15 mal höher⁴⁰) darauf hin, daß zumindest ein Teil des höheren Furaneolgehaltes in dunklen Bieren aus dem Malz ins Bier übergeht.

Acht der wichtigsten Aromastoffe von hellem Vollbier wiesen beim Vergleich der Aromawerte mit zwei alkoholfreien Bieren deutlich niedrigere Werte auf.

³⁹Schieberle, P.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 193 (1991), 558-565

⁴⁰Schieberle, P.: 3rd Wartburg Aroma Symposium 1991, Eisenach

Untersuchungen von *Beal und Mottram*^{41,42} 1994 mit Hilfe der AEVA zeigten, daß 2- und 3- Methylbutanal die höchsten FD-Faktoren in einem Röstmalzextrakt aufweisen. Die beiden Verbindungen, die einen malzigen Geruchseindruck vermitteln, erfuhren während des Röstvorgangs eine starke Zunahme. Einige wichtige Aromastoffe konnten aber nicht identifiziert werden.

*Perpète und Collin*⁴³ untersuchten 1999 Würze, alkoholfreies Bier und helles Bier mittels AEVA. Sie identifizierten 3-Methylthiopropionaldehyd als den potentesten Aromastoff in Würze und als den Schlüsselaromastoff für den würzeartigen Fehlgeschmack in alkoholfreiem Bier. Außerdem fanden sie heraus, daß es genauso wie 3-Methylbutanal, das zusammen mit 2-Methylbutanal in der Literatur als in erster Linie ursächlich für den starken Würzefehlgeschmack in alkoholfreiem Bier beschrieben wurde, durch Enzyme der Hefe reduziert wird. Dabei stellten sie fest, daß der Methionalgehalt umso stärker abnahm, je größer die 3-Methylbutanalreduktaseaktivität war.

Jüngste Untersuchungen von *Fickert und Schieberle*^{44,45} mittels AEVA identifizierten 3-Methylbutanal, 1-Octen-3-one, Methional, (E;E)-2,4-Decadienal, Vanillin, 2- und 3-Methylbuttersäure und Furaneol als die potentesten Aromastoffe in Karamalz, was auf den Streckerabbau und die Lipidperoxidation als wichtigste Reaktionen zur Bildung von Schlüsselaromastoffen in Malz hinweist.

Für die sehr flüchtigen Verbindungen Dimethylsulfid und Isobutanal konnte mit Hilfe statischer Headspace-Olfaktometrie ein wichtiger Beitrag zum Gesamtroma von Karamalz nachgewiesen werden.

Ein Vergleich der Schlüsselaromastoffe aus einem Karamalz- und einem Karamalzbierextrakt ergab, daß einige Aromastoffe des Karamalzes unverändert in das Bier übergangen. So leisten z.B. Methional, (E)- β -Damascenon, Furaneol, 2- und 3-Methylbuttersäure, 4-Ethenyl-2-methoxyphenol und Vanillin einen bedeutenden Beitrag zum Gesamtroma beider Lebensmittel. (E,E)-2,4-Decadienal und Dimethyltrisulfid, wichtige Malzaromastoffe, leisteten hingegen keinen Beitrag zum Bieraroma.

⁴¹Beal, A.D.; Mottram, D.S.: J. Sci. Food Agr. 61 (1993), 17-22

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

⁴³Perpète, Ph.; Collin, S.: J. Agric. Food Chem., 47 (1999), 2374-2378

⁴⁴Fickert, B.; Schieberle, P.: Nahrung, 42 (1998), S. 371-375

⁴⁵Fickert, B.; Schieberle, P.: Proc. Europ. Brew. Conv. 27th Congress, Cannes 1999, S. 71-78

Zum ersten Mal konnte Dihydromaltol in einem Lebensmittel, dem Karamalz identifiziert werden.

Nach der Identifizierung der wichtigen geruchsaktiven Verbindungen muß die genaue quantitative Bestimmung des Aromastoffes im Lebensmittel erfolgen. Denn nur, wenn die flüchtige Verbindung in Konzentrationen über ihrem Schwellenwert im Lebensmittel (nicht in Wasser) vorliegt, ist ein direkter Einfluß auf das Gesamtaroma gegeben. Dabei ist eine möglichst schonende Aufarbeitung der Proben erforderlich, um die Ergebnisse der olfaktorischen Untersuchungen und der Quantifizierungsexperimente nicht durch Verluste oder die Bildung von Artefakten zu verfälschen.

*Pickett et al.*⁴⁶ stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß mit der Extraktion der Aromastoffe mittels Wasserdampfdestillation, einer früher häufig angewandten Extraktionstechnik, eine starke Artefaktbildung einhergeht.

Auch bei der simultanen Destillation und Extraktion (SDE) nach Likens und Nickerson ist die Möglichkeit der Neubildung von Aromastoffen auf thermischem Wege⁴⁷ gegeben. Diese Vermutung konnte durch *Pfnür et al.*⁴⁸ anhand der Neubildung von 5-Methyl-(E)-2-hepten-4-on während der Extraktion mit SDE eindrucksvoll bestätigt werden.

*Weurman et al.*⁴⁹ beschrieben 1970 eine sehr schonende Methode zur Isolierung von Aromastoffen. Hierbei wird der Lösungsmittel-extrakt im Hochvakuum destilliert, was die Anwendung sehr niedriger Temperaturen erlaubt.

*Schieberle und Grosch*⁵⁰ entwickelten basierend auf diesem Prinzip eine Apparatur zur Gewinnung der flüchtigen Fraktion aus einem Aromaextrakt. Dabei werden die flüchtigen Verbindungen von der nichtflüchtigen Matrix durch Destillation im Hochvakuum abgetrennt und anschließend in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle wieder auskondensiert.

⁴⁶Pickett, J.A.; Coates, J.; Sharpe, F.R.: Chem. Ind. (London), 1975, 571

⁴⁷Clark, R.G.; Nursten, H.E.: J. Sci. Food Agric., 27 (1976), 713-720

⁴⁸Pfnür, P.; Matsui, T.; Grosch, W.; Guth, H.; Hofmann, T.; Schieberle, P.: J. Agric. Food Chem., 47 (1999), 2044-2047

⁴⁹Weurman, C.; Groenen, P.J.; Van Gemert, L.J.: Die Nahrung, 14, 7 (1970), 607-616

⁵⁰Schieberle, P.; Grosch, W.: Fette Seifen Anstrichmittel, 87 (1985), 76-80

2.3 Bildung flüchtiger Verbindungen während der Maillardreaktion

Die vorhergehenden Arbeiten weisen darauf hin, daß die meisten relevanten Verbindungen oder deren Vorläufer für das Malz- und Bieraroma und speziell dem Dunkelmalzaroma dunkler Biere im Rahmen der Maillardreaktion während des Darrens gebildet werden. Einen Überblick über die Vielzahl der Maillardprodukte und deren mögliche Bildungswege gibt Abbildung 2.1 wieder.

*Drawert und Wächter*⁵¹ untersuchten 1984 die flüchtigen Verbindungen von Grünmalz und Darrmalz mittels Sniffing-Technik und stellten u.a. fest, daß 2,6-(E,Z)-Nonadienal im Vergleich zum Grünmalz im Darrmalz nicht mehr nachzuweisen war und der Gehalt von 4-Vinylguajakol um 2/3 abnahm.

Der Einfluß der Darrtechnologie auf die Bildung flüchtiger Aromastoffe im Malz und deren Einfluß auf die Malz- und Bierqualität wurde in mehreren Arbeiten untersucht^{52,53,54,55,56,57}.

Narziß et al.^{52,53,54} legten dabei den Schwerpunkt auf die Identifizierung und Quantifizierung flüchtiger Stickstoffheterozyklen im Malz in Abhängigkeit zur Keimgutfeuchte, der Keim- und Abdarrtemperatur sowie verschiedener Schwelkverfahren. So bewirkte unter anderem eine Erhöhung der Abdarrtemperatur heller Malze von 70 °C auf 100 °C eine Verzehnfachung der Summe aller erfaßten Stickstoffheterozyklen.

Forster et al.^{55,56,57} fanden heraus, daß es beim Abdarren ab Temperaturen über 70 °C zu einem exponentiellen Anstieg der Streckeraldehyde, Furane und N-Heterozyklen im Malz kommt, wohingegen verschiedene Aromastoffe aus dem Lipidstoffwechsel der Gerste beim Schwelken mit der Reduzierung des Wassergehaltes eine Abnahme erfahren.

Bei der Herstellung dunkler Malze wirken sich die eingehaltenen Rasten bei höheren Wassergehalten während der Schwelkphase positiv auf die Bildung von Maillardprodukten

⁵¹Drawert, F; Wächter, H: Monatsschr. Brau., 7 (1984), 304-313

⁵²Narziß, L.; Miedaner, H.; Schwill, A.; Schmidt, R.: Monatsschr. Brau. 38 (1985), 128-136

⁵³Narziß, L.; Miedaner, H.; Koch, M.: Monatsschr. Brau. 41 (1988), 344-352

⁵⁴Narziß, L.; Miedaner, H.; Koch, M.: Monatsschr. für Brau. 42 (1989), 232-242,

⁵⁵Forster, C.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1996

⁵⁶Forster, C.; Miedaner, H.; Narziß, L.; Back, W.: Eur. Brew. Conv. Proc. 25th Congr. Brüssel 1995, 475-483

⁵⁷Forster, C.; Narziß, L.; Back, W.: Tech. Q-Master Brew. Assoc. Am., 35 (1998), 73-77

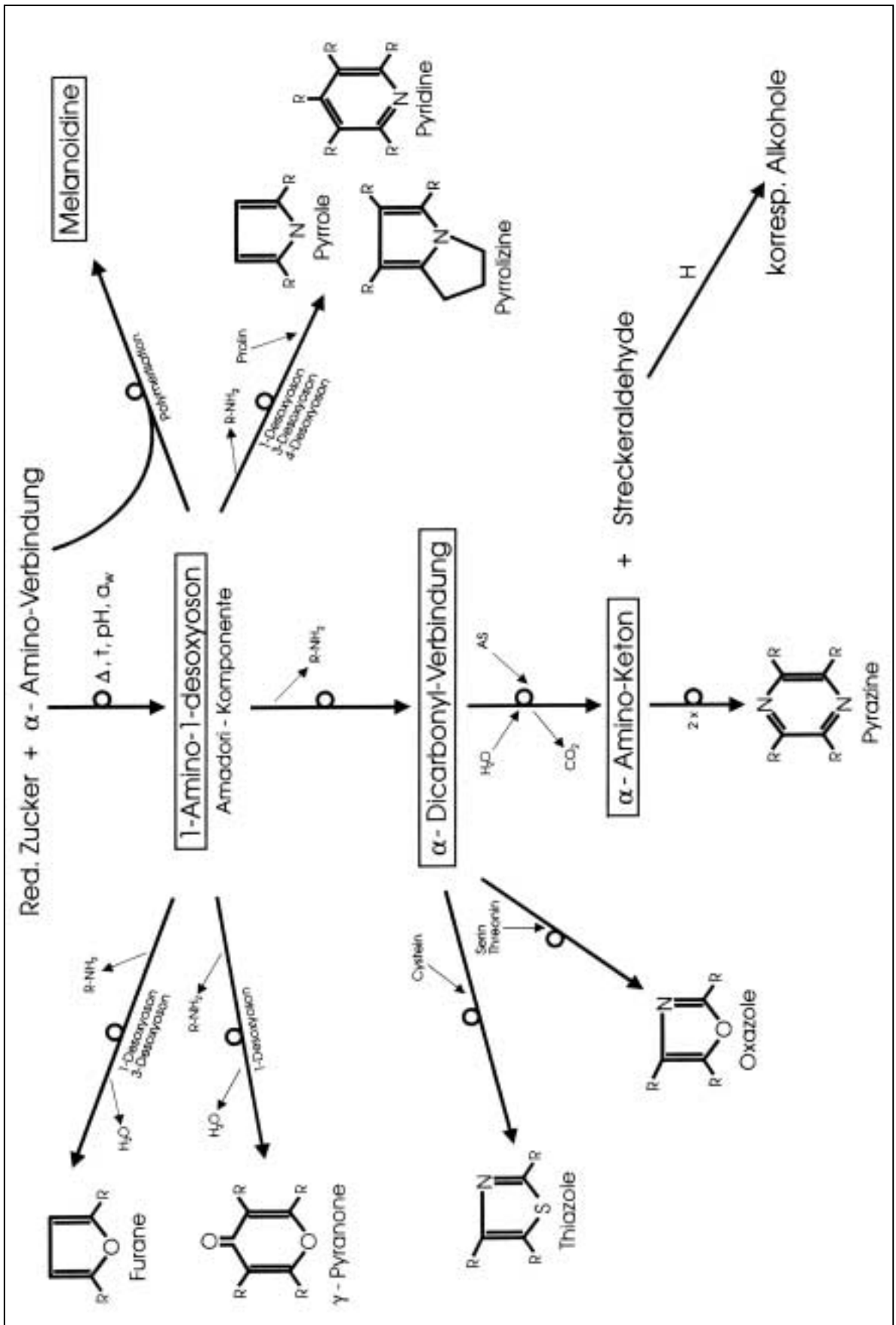


Abbildung 2.1: Bildung von Maillardreaktionsprodukten im Malz nach Forster⁵⁵

aus und führen zu einem typischen Dunkelmalzaroma. Dagegen weisen dunkle Biere, die mit Röstmalz hergestellt werden, wenig Malzaroma und leicht brenzlige Noten im Geruch auf.

Mittels vergleichender AEVA untersuchten *Fickert und Schieberle*⁵⁸ 1999 die wichtigen Aromastoffe in Gerste, Grünmalz und dunklem Malz. Es zeigte sich, daß bereits in der Gerste Malzaromastoffe, wie z.B. Methional, 1-Octen-3-ol und Vanillin mit geringen FD-Faktoren vorliegen.

Der Geruch des Grünmalzes wird durch Abbauprodukte der Lipidoxidation, wie (E,Z)-2,6-Nonadienal (grüne Gurke), (E)-2-Nonenal (grün) und trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal (metallisch) bestimmt, die im fertigen Darrmalz nicht mehr von Bedeutung sind.

Dagegen werden einige typische Malzaromastoffe mit malzigen oder karamelartigen Aromaeindrücken im Zuge der Maillardreaktion während des Darrens neu gebildet. Dazu gehören u. a. Maltol, Dihydromaltol und Furaneol. Ebenfalls während des Darrens werden durch den Streckerabbau vermehrt Aldehyde gebildet, v.a. 2- und 3-Methylbutanal sowie Methional.

Neben technologischen Versuchen zur Aufklärung der Aromaveränderung während der Maillardreaktion wurden auch gezielte Modellstudien zur Klärung der Reaktionsmechanismen bei der Entstehung einzelner Maillardprodukte durchgeführt.

Schon 1950 identifizierte *Patton*⁵⁹ beim Erhitzen von Glycin mit Maltose und Lactose Maltol. Zusammen mit *Flipse*⁶⁰ konnte er 1957 beim Erhitzen von Milch, die markierte ¹⁴C-Lactose enthielt, markiertes Maltol nachweisen.

Dihydromaltol wurde in Modellsystemen zur Aufklärung von Maillardprodukten 1972 von *Mills*⁶¹ sowie 1983 von *Mevisen und Baltes*⁶² identifiziert.

⁵⁸Fickert, B.; Schieberle, P.: Lebensmittelchemie, 53 (1999), 109

⁵⁹Patton, S.: J. Biol. Chem., 184 (1950), 131-134

⁶⁰Patton, S.; Flipse, R.J.: Science, 125 (1957), 1087-1088

⁶¹Mills, F.D.: Carbohydr. Res. 23 (1972), 433-436

⁶²Mevisen, L.; Baltes, W.: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 176 (1983), 206-207

*Tressl et al.*⁶³ führten 1981 Modellreaktionen mit verschiedenen Zuckern und Aminosäuren durch, um die Bildungsmechanismen von brotartigen und karamelartigen Aromaten im Malz zu klären. Dabei entstand aus Prolin und Glucose das Malzoxazin, eine trizyklische Verbindung, die als Hauptkomponente im Malz und Bier vorkommen soll und einen Cerealienflavour besitzt.⁶⁴

*Ledl et al.*⁶⁵ konnten 1986 zeigen, daß aus einem zentralen Zwischenprodukt beim Abbau von Disacchariden, einem β -Pyranon entweder überwiegend Isomaltol oder Maltol gebildet werden, je nachdem, ob die Verbindung einen Galactosyl- oder Glucosylrest enthält.

Bei der Bildung von Maltol aus Maltose wirken sich der Ausschluß von Sauerstoff, die Zugabe von Aminosäuren und eine Temperaturerhöhung positiv aus, wie die Arbeiten von *Yaylayan und Mandeville*⁶⁶ hervorbrachten. Aus Glucose, Fructose und Tagatose konnten sie bei ihren Untersuchungen kein Maltol bilden.

Furaneol ist als Reaktionsprodukt von hitzebehandelten Zuckern, v. a. der Rhamnose⁶⁷ bekannt. Ebenfalls kann sie aus Zuckerphosphaten (z.B. Fructose-1-6-biphosphate)⁶⁸ gebildet werden. Weder Rhamnose noch Zuckerphosphate liegen in Gerste oder gekeimter Gerste in ausreichenden Mengen vor. *Schieberle*⁶⁸ konnte jedoch in Modellstudien zeigen, daß in trockener Hitze, Bedingungen, wie sie beim Darren von Malz vorliegen, aus den dominierenden Zuckern Glucose, Maltose und v. a. Fructose größere Mengen an Furaneol gebildet werden können. Beispielhaft für die Bildung von Furaneol aus Zuckern nahm er einen generellen Reaktionsweg aus Fructose-1-6-biphosphat an⁶⁹.

⁶³Tressl, R.; Grünewald, K.G., Silwar, R.; Helak, B.: Eur. Brew. Conv. Proc. 18th Congr. Copenhagen 1981, 391-403

⁶⁴Tressl, R.; Helak, B.: Helv. Chem. Acta., 65, 47 (1982), 483-489

⁶⁵Ledl, F.; Ellrich, G., Klostermeyer, H.: Z. Lebenm. Unters. Forsch., 182 (1986), 19-24

⁶⁶Yaylayan, A.; Mandeville, S.: J. Agric. Food Chem., 42 (1994), 771-775

⁶⁷Shaw, P.E.; Berry, R.E.: J. Agric. Food Chem., 25 (1977), 641-644

⁶⁸Schieberle, P.: Characterication of Food: Emerging Methods., Kapitel 17, 403-428

⁶⁹Schieberle, P.:In: Flavour Precursors, American Chemical Society, Washington D.C. 1992, 164-174

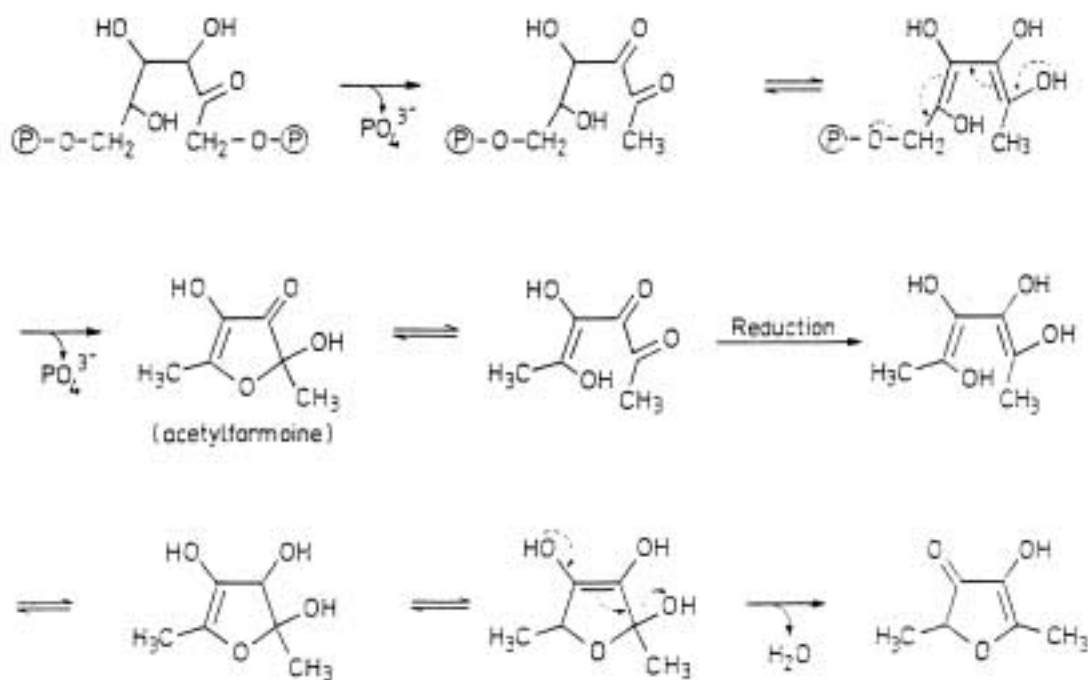


Abbildung 2.2: Bildung von Furaneol aus Fructose-1,6-bisphosphat über Acetylformion als Zwischenprodukt

Hofmann und Schieberle⁷⁰ fanden in jüngsten Untersuchungen in hitzebehandelten Glucose/Cystein- und Rhamnose/Cystein-Lösungen mittels AEVA jeweils Furaneol unter den Verbindungen mit den höchsten FD-Faktoren in beiden Lösungen. Außerdem konnten sie eine Reihe flüchtiger Aromastoffe detektieren, die zum ersten Mal mit den Reaktionen in Verbindung gebracht werden konnten. Dazu gehört z.B. das karamelartig riechende 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanon, das in beiden Lösungen vorliegt und in der Glucose/Cystein-Mischung zu den potentesten Aromastoffen zählt.

Ebenso zeigten sie den Bildungsweg zur Entstehung von 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (Furaneol) aus Rhamnose und den Reaktionsweg aus dem 3-Desoxyoson der Rhamnose über 5-Methylfurfural als Intermediat zum 5-Methyl-2-furfurylthiol, das kaffeeartig riecht, auf.

⁷⁰Hofmann, T. und Schieberle, P.: J. Agric. Food Chem., 45, 3 (1997), 898 –906

2.4 Veränderungen des Bieraromas während der Alterung

Untersuchungen von *Hashimoto*⁷¹ (1972) und *Wheeler*⁷² (1971) zeigten, daß stark oxidierte Biere nach Ausfällen der Carbonylverbindungen mittels Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin ihr Fehleroma nahezu vollständig verlieren. Deswegen konzentrierten sich erste Arbeiten über die Alterung und Geschmacksstabilität abgefüllter Biere auf die Identifizierung und Quantifizierung der Carbonylverbindungen und deren Veränderung während der Lagerung.

*Graf*⁷³ fand in seiner Arbeit eine Zunahme der Carbonylgehalte parallel zur Entwicklung des Alterungsaromas. Deutliche Konzentrationszunahmen während der Alterung des Bieres stellte er für 7 Aldehyde fest, u. a. für 2-Methylpropanal und tr-2-Nonenal.

Auf die Veränderung der Zusammensetzung der Carbonylverbindungen im Bier während der Alterung und den daraus resultierenden Einfluß auf die Geschmacksstabilität der Biere konzentrierte sich *Eichhorn*⁷⁴ in seiner Arbeit. Anhand von Bieren aus 34 Brauereien bekannter Technologie gelang es, eine hohe Korrelation zwischen der Summe der analytisch erfaßbaren Alterungssubstanzen und der Intensität des Alterungsgeschmackes, ermittelt mit einer spezifischen sensorischen Prüfung, abzuleiten. Dabei wurden die Gehalte der wichtigsten Substanzen für das Alterungsaroma zu Summenzahlen addiert, die geeignet sind, den Alterungszustand zu beschreiben.

Neben einigen Aldehyden, wie 2- und 3-Methylbutanal und Phenylethanal, könnten auch γ -Nonalacton und Nicotinsäureethylester als Alterungsindikatoren dienen.

*Lustig*⁷⁵ setzte sich 1994 in seiner Dissertation intensiv mit dem Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Alterung des Bieres auseinander. Dabei untersuchte er mit Hilfe multidimensionaler Gaschromatographie und Massenspektrometrie ein frisches, forciert gealtertes (1 Tag schütteln, 4 Tage bei 40 °C) und ein extrem altes helles Bier und verglich die ermittelten Aromastoffspektren halbquantitativ. Dadurch konnte er zusätzlich zu den

⁷¹Hashimoto, N.: J. Inst. Brew., 79 (1972), 43

⁷²Wheeler, R.E.; Pragnell, M.J.; Pierce, J.S.: EBC-Proc., Estoril 1971, S. 423

⁷³Graf, H.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1984

⁷⁴Eichhorn, P.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1991

⁷⁵Lustig, S.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1994

bereits bekannten, alterungsrelevanten Verbindungen einige neue, wie z.B. 3-Methyl-1-thio-Propanal und 2,4-Dimethyl-4-Cyclopenten-1,3-dion, identifizieren.

Außerdem stellte er bei seinen Untersuchungen fest, daß die Ethyl- und Acetatester mit zunehmender Lagerdauer eine signifikante Abnahme zeigten, wohingegen sauerstoffheterozyklische Substanzen, wie Furane und Furanone, in gealterten Bieren höhere Gehalte aufwiesen.

Die Verbindungen, die bei der Bieralterung eine signifikante Zunahme erfahren, wurden in zwei Gruppen unterteilt. Dabei wurden die Substanzen, die zu Beginn der Bieralterung einen starken Anstieg erfahren, zur Berechnung des dimensionslosen „Forcierindex“ und diejenigen, die erst im fortgeschrittenen Alterungsstadium eine erhöhte Konzentration aufweisen, zusammen mit Streckeraldehyden und 2-Furfural dem „Alterungsindex“ zugeordnet.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte (E)-2-Nonenal nicht als Leitkomponente für die Bieralterung bestätigt werden.

Modellversuche zur Bildung von Carbonylverbindungen bei der Lagerung von Bier führte *Thum*⁷⁶ in seiner Arbeit durch. Verschiedene Bierinhaltsstoffe, die direkt oder indirekt an möglichen Alterungsvorgängen beteiligt sein können, wurden zugemischt und die Auswirkungen auf die Konzentrationen der Aldehyde 2-Methylpropanal, 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal und Phenylacetaldehyd untersucht. Andere Carbonylverbindungen wie z.B. Furfural oder diverse Methylketone wurden wegen zu hoher Schwellenwerte in Bier in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Durch sensorische Experimente konnte gezeigt werden, daß, obwohl die wichtigsten „Alterungscarbonyle“ (vgl. Abbildung 2.3) zwar meistens ihre Schwellenwerte im Bier nicht erreichen, dennoch eine Wahrnehmung durch additive Verstärkung auftritt, die sich als süßlich-malzartiges Fehlroma äußert.

Erhöhte Sauerstoffgehalte des Bieres bedingen eine erhöhte Bildung von „Alterungscarbonylen“ bei der Lagerung, deren Entstehung durch die Oxidation der im Bier enthaltenen „höheren Alkohole“ zu erklären ist. Hingegen konnte durch Zumischung von „höheren Alkoholen“ keine vermehrte Carbonylbildung festgestellt werden.

⁷⁶Thum, B.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1997

Höhere Gehalte an Aminosäuren im Bier riefen eine Zunahme der vier Aldehyde hervor, was auf den Streckerabbau der Aminosäuren als möglichen Bildungsweg der Aldehyde hinweist.

Die im Rahmen der Modellversuche gemessenen, sehr hohen Gehalte an „Strecker-Aldehyden“ riefen bei den sensorischen Experimenten ebenfalls ein Alterungsaroma in hellem Bier hervor. Gehalte, die im hellen Bier bereits auf eine deutliche Alterung hinweisen, sind aber im frischen dunklen Bier normal bzw. typisch.

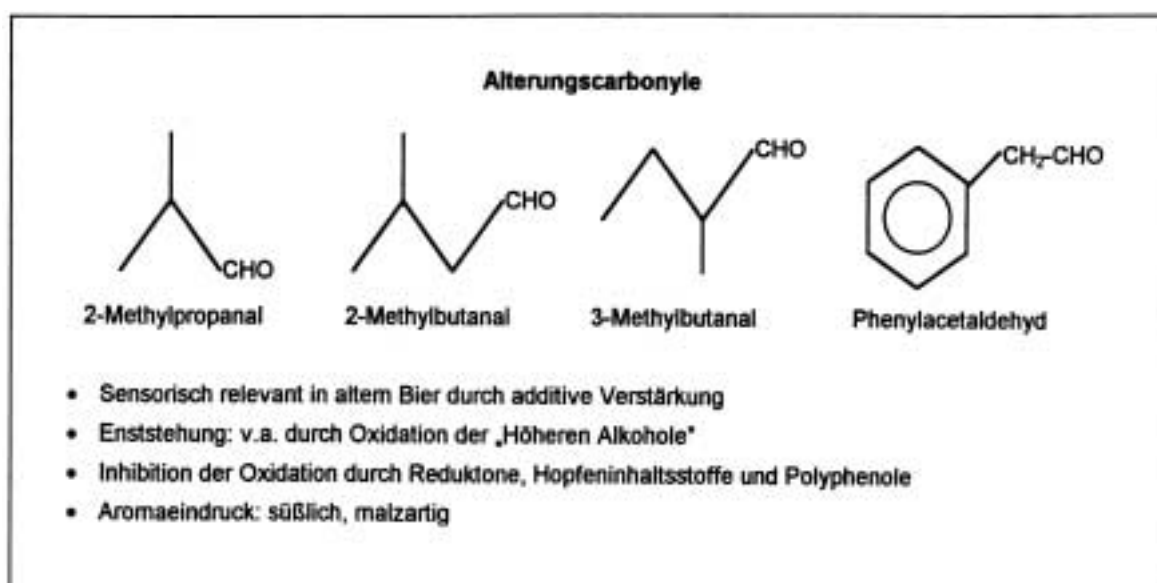


Abbildung 2.3: Wichtige „Alterungscarbonyle“ nach Thum

Den Einfluß verschiedener Spezialmalze auf das Aroma und die Geschmacksstabilität der daraus hergestellten dunklen Biere untersuchten 1998 *Forster et al.*⁷⁷. Dabei stellten sie fest, daß ein hoher Anteil an dunklem Malz (Münchner Typ) ein intensives und angenehmes Malzaroma im Bier erzeugt. Außerdem waren diese Biere äußerst geschmacksstabil, obwohl diese die höchsten Konzentrationen an Alterungskomponenten für helle Biere (Strecker-aldehyde, 2-Furfural) aufwiesen.

Dunkle Biere, die mit Zusatz von Röstmalz oder Farbebier hergestellt wurden, wiesen eine schlechtere Geschmacksstabilität auf. Dazu kam bei den mit Röstmalz hergestellten Bieren ein röstiges Aroma der frischen Biere.

⁷⁷Forster, C.; Narziß, L.; Back, W.: MBAA Tech. Quart., 35 (1998), 2, 73-77

*Evans et al.*⁷⁸ untersuchten 1999 mittels GC-Olfaktometrie ein frisches, natürlich gealtertes (20 °C u. Dunkelheit) und forciert gealtertes (6 Wochen bei 40 °C und Dunkelheit) Pilsner Bier. In Verbindung mit weiteren chemischen und sensorischen Analysen (GC/O und GC/ECD) konnten sie wahrnehmbare Veränderungen im Gesamtaroma des Bieres mit der Veränderung spezifischer Aldehyde in Verbindung bringen. So zeigten sich in Abhängigkeit der Lagerung unterschiedliche Gehalte an Methional, Phenylacetaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyde, Octanal und (E)-2-Nonenal.

Ihre Untersuchungen wiesen außerdem darauf hin, daß neben Aldehyden und Estern auch einige Schwefelverbindungen, wie z.B. Furfurylthiol oder 2-Methyl-3-furanthiol, an der Aromaveränderung während der Bieralterung beteiligt sein müssen.

Die vorhergehenden Arbeiten konzentrierten sich hauptsächlich auf die Identifizierung und Quantifizierung alterungsrelevanter Verbindungen und möglicher Alterungsindikatoren heller Biere. Der Beitrag, den die jeweiligen Aromastoffe (Ausnahme: Strecker-Aldehyde) zum Alterungsaroma leisten, und die Veränderungen während der Lagerung dunkler Biere generell, blieben bisher relativ unerforscht.

⁷⁸Evans, D.J.; Schmedding, D.J.M.; Bruijnje, A.; Heideman, T.; King, B.M.: J. Inst. Brew., 105 (1999), 5, 301-307

3 Material und Methoden

3.1 Methoden zur Identifizierung von Schlüsselaromastoffen

3.1.1 Extraktion der Aromastoffe

3.1.1.1 Extraktion für die Verdünnungsanalyse

Der Extrakt für die Verdünnungsanalyse wird mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion in einem Extraktionsperforator für spezifisch leichtere Extraktionslösungsmittel nach dem Prinzip von Kutscher-Stendel aus dem Bier gewonnen⁷⁹. Dabei werden 800 ml Bier in den Extraktionskolben (1 Liter) vorgelegt und dieser mit destilliertem Diethylether (Destillation über Füllkörperkolonne) bis zum Überlauf aufgefüllt. Unter ständigem Rühren wird der Extrakt bei Raumtemperatur in einen auf 40 °C temperierten Rundkolben, in dem 300 ml destillierter Diethylether vorgelegt sind, überführt. Dort wird das Lösungsmittel verdampft und anschließend am Rückflußkühler wieder kondensiert. Von dort läuft das Extraktionsmittel in den perforierten Extraktionseinsatz, durch den es feinverteilt wieder in das Extraktionsgut geleitet wird. Über den Überlauf gelangt das mit Extraktstoffen beladene Lösungsmittel wieder in den Siedekolben. Dieser Vorgang wird mindestens 6 Stunden lang fortgeführt.

Um Verluste leichtflüchtiger Verbindungen durch zu rasches Entbinden der Kohlensäure zu verhindern, wird die Rührleistung des Einsatzes erst nach und nach erhöht.

Der gewonnene Extrakt wird anschließend an einer Vigreux Kolonne (30 x 2cm) bei 40 °C auf ca. 150 ml eingengt, der Kolben fest verschlossen und im Kühlschrank gekühlt.

3.1.1.2 Destillation der flüchtigen Verbindungen im Hochvakuum (HVT)

Zur Abtrennung der flüchtigen Verbindungen von der nichtflüchtigen Matrix wird die Hochvakuumtransfertechnik (HVT) angewandt⁸⁰. Hierbei wird unter Verwendung der in Abbildung 3.1 dargestellten Apparatur der Extrakt im Hochvakuum destilliert.

⁷⁹Neumüller, O.-A.: Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl. (1985), Bd. 4, 3046

⁸⁰Schieberle, P.; Grosch, W.: Fette Seifen Anstrichmittel, 87 (1985), 76-80

Zuerst werden das Probengefäß und die Brücke auf 40 °C temperiert und die Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff befüllt. Anschließend wird das System mittels Hochvakuumpumpe PD 40L (Leybold) evakuiert. Wenn ein Unterdruck von ca. 10^{-4} mbar in der Apparatur erreicht ist, wird der gekühlte Extrakt in den Tropftrichter gefüllt, portionsweise in das temperierte Probengefäß zugetropft (dynamische Vorgehensweise) und die flüchtigen Verbindungen in die Kühlfalle überdestilliert. Nachdem der gesamte Aromaextrakt destilliert wurde, wird der Tropftrichter 2-3 mal mit einigen Millilitern destilliertem Diethylether gespült und ebenfalls zugetropft. Wenn sich keine Flüssigkeit mehr im Probengefäß befindet, wird die Destillation beendet und das Destillat aus der 1. Kühlfalle weiterverarbeitet.

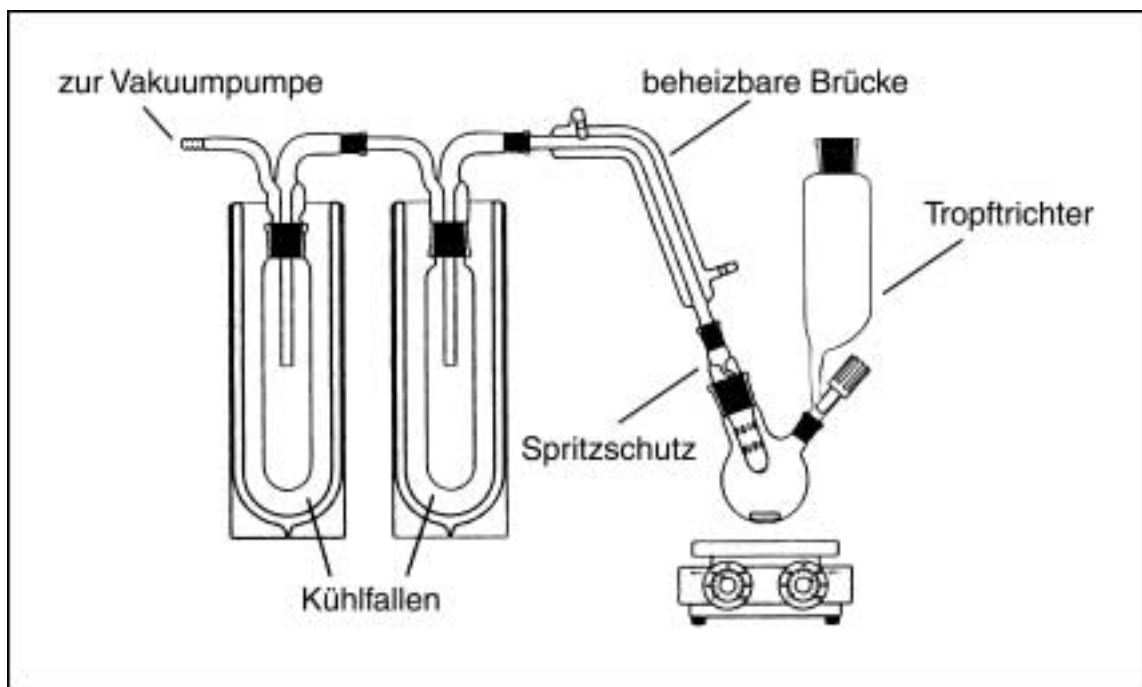


Abbildung 3.1: Apparatur für den Hochvakuumtransfer (dynamisch)

3.1.1.3 Trennung in neutrale und saure Komponenten

Das mittels Hochvakuumtransfer gewonnene Destillat wird vorsichtig aufgetaut und anschließend zweimal mit je 75 ml 8 %-iger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und die wässrige Lösung in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Die im Scheidetrichter verbliebene organische Phase enthält die neutralen und basischen Verbindungen (NBF = neutral-basische Fraktion).

Die wäßrige Lösung wird mit 15 %-iger Schwefelsäure auf pH 2,0 eingestellt und 3 mal mit dest. Diethylether (100/100/50 ml) extrahiert. Die 3 jeweils im Scheidetrichter verbliebenen organischen Phasen werden am Schluß vereinigt. Diese beinhalten die sauren Verbindungen (SF = saure Fraktion).

Beide Fraktionen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, mit dest. Diethylether gewaschen und zunächst an einer Vigreux Kolonne (30 x 2cm) und anschließend mittels Mikrodestillationsapparatur bei 40 °C auf 1000 µl eingengt.

3.1.1.4 Headspace-Analyse

Zur Erfassung der sehr leichtflüchtigen Verbindungen wird die statische Headspace Aromaextraktverdünnungsanalyse (SHA) durchgeführt⁸¹.

Sofort nach dem Öffnen der Flaschen werden 60 ml Bier in ein mit Septum verschlossenes, temperierbares Glasgefäß (250 ml) pipettiert und für 30 Minuten bei 40 °C äquilibriert. Anschließend wird mit einer gasdichten Spritze (Hamilton, Australien) ein Volumen zwischen 20 µl und 0,5 ml aus dem Gasraum entnommen und in das GC/Headspace-System eingespritzt. Nach einmaliger Entnahme aus dem Gasraum wird ein neuer Ansatz hergestellt.

3.1.2 Chromatographische Methoden

3.1.2.1 Kapillargaschromatographie

Die gaschromatographischen Trennungen werden an einem GC 5890 der Firma Hewlett Packard mit on-column-Aufgabesystem durchgeführt.

Kapillarsäulen:

DB-5 (5 % Ph.-95% Me-Si): 60 m * 0,25 mm i.D. * 0,25 µm F.D., J&W Scientific

⁸¹Guth, H und Grosch, W.: Flavour Fragrance J., 8 (1993), 173-178

OV-1701 (14%-CyanoPr. Me-Si): 60 m * 0,25 mm i.D. * 0,25 µm F.D., Hewlett Packard
 FFAP (Free fatty acid phase): 30 m * 0,32 mm i.D. * 0.32 µm F.D., J&W Scientific

Temperaturprogramme:

DB-5: 35 °C - 2min., 40 °C/min. auf 50 °C – 5 min., 5 °C/min. auf 240 °C – 10 min.

OV 1701: 35 °C - 2min., 40 °C/min. auf 50 °C – 5 min., 5 °C/min. auf 240 °C – 10 min.

FFAP: 35 °C – 2min., 40 °C/min. auf 60 °C - 5 min., 5 °C/min. auf 240 °C – 10 min.

Tabelle 3.1: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	on-column	35 °C	
Säulenvordruck	140 kPa (DB-5, OV-1701) 40 kPa (FFAP)		
Einspritzmenge	1 µl		
Trägergas	Helium 6.0		1,2 ml/min. (DB-5, OV-1701) 2,0 ml/min. (FFAP) 20,0 ml/min.
Septum-Purge			
Ausgangssplitter	1:1 zum FID und zum Sniffing Port		
Detektor	FID	250 °C	
	Sniffing Port	220 °C	
Detektorgase (FID)	Wasserstoff 5.0 synthetische Luft Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		35 ml/min. 350 ml/min. 12 ml/min.

3.1.2.2 Headspace-Kapillargaschromatographie

Durchführung:

Die Headspace-Kapillargaschromatographie (GC-H) wird an dem selben GC 5890 wie unter 3.1.2.1 beschrieben in Verbindung mit einem Purge- and Trap-System TCT/PTI 3000 der Firma Chrompack als Aufgabesystem durchgeführt.

Aus dem temperierbaren Probengefäß wird das entsprechende Volumen aus dem Gasraum mit einer gasdichten Spritze abgezogen und während der Desorptionsphase mit einer maximalen Geschwindigkeit von 10 ml/min. in das Purge- and Trap-System injiziert. Mittels Trägergas (Helium 6.0, Vordruck 140 kPa) wird die Headspace-Probe durch den Desorptionsofen auf die sogenannte Trap, ein 40 cm langes SE-54 Kapillarsäulenstück

(0,53 mm ID * 5 µm FD), gespült. Die Trap ist während der Desorptionsphase auf –120 °C gekühlt. Durch schlagartiges Erhitzen der Trap auf 200 °C (Injektion) werden anschließend die darauf festgehaltenen flüchtigen Verbindungen aus der Probe auf die Kapillarsäule gespült.

Bedingungen des Systems

Purge and Trap:

Vorkühlzeit:	2 Minuten
Vorkühltemperatur:	-120 °C
Desorptionstemperatur:	150 °C
Desorptionszeit:	10 Minuten
Injektionstemperatur:	200 °C
Injektionszeit:	5 Minuten

Tabelle 3.2: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Einspritzmenge	0,5 ml – 20 ml Headspace		
Trägergas	Helium 6.0		1 ml/min.
Kapillarsäule	DB-5 (5 % Ph.-95% Me-Si)	10 min.: 0 °C 5 °C/min. auf 35 °C 2 min.: 35 °C 10 °C/min. auf 200 °C 10 min.: 200 °C	
Ausgangssplitter	1:1 zum FID und zum Sniffing Port		
Detektor	FID	250 °C	
	Sniffing Port	220 °C	
Detektorgase (FID)	Wasserstoff 5.0 synthetische Luft Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		35 ml/min. 350 ml/min. 12 ml/min.

3.1.2.3 Bestimmung des Retentionsindex

Die Berechnung des Retentionsindex (RI) ermöglicht es, die Retentionszeiten verschiedener chromatographischer Systeme miteinander zu vergleichen.

Nach Chromatographie einer homologen Reihe von n-Alkanen kann der Retentionsindex nach Van den Dool und Kratz⁸² für ein lineares Temperaturprogramm nach folgender Formel ermittelt werden:

$$RI = 100 * \left[N + \frac{RT_v - RT_n}{RT_{n+1} - RT_n} \right]$$

RT _v	Retentionszeit der Verbindung
RT _n	Retentionszeit des n-Alkans
RT _{n+1}	Retentionszeit des n+1-Alkans
N	Anzahl der Kohlenstoffatome des n-Alkans

3.1.2.4 GC/Massenspektrometrie

Zur Identifizierung der Verbindungen aus den Aromadestillaten und zur Aufnahme der Massenspektren vor allem unbekannter Aromastoffe wird ein Massenspektrometer 5970 A der Firma Hewlett Packard mit Direct Capillary Interface und hyperpolischem Quadrupolmassenfilter im EI-Modus verwendet. Die vorangestellte gaschromatographische Trennung erfolgt an einem Hewlett Packard 5890 Gaschromatograph nach den unter 3.1.2.1 beschriebenen Bedingungen mit Ausnahme des Ausgangssplitters. Die Temperatur des MS-Interface beträgt 250 °C.

3.1.3 Sensorische Analysen

3.1.3.1 Kapillargaschromatographie-Olfaktometrie

Am Ende der Kapillarsäule wird der Trägergasstrom im Verhältnis 1:1 geteilt, wobei ein Teil im FID detektiert und der andere Teil am Sniffing Port abgerochen wird.

Dadurch können die Geruchsstoffe eines Aromaextraktes oder aus dem Gasraum über der Probe mittels Kapillargaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O bzw. Sniffing-Technik) von den übrigen flüchtigen Verbindungen abgegrenzt werden⁸³. Ebenso ist eine Unterteilung der Aromastoffe nach ihrem Geruchseindruck und die Zuordnung des entsprechenden Retentionsindex möglich.

⁸²Van den Dool, H. und Kratz, P.D.: J. Chromatography, 11 (1963), 463-471

3.1.3.2 Aromaextraktverdünnungsanalyse

Die konzentrierten Extrakte (vgl. 3.1.1.3) werden stufenweise mit dest. Diethylether jeweils im Verhältnis 1:1 verdünnt und nacheinander sowohl die Extrakte als auch die resultierenden Verdünnungsstufen (2, 4, 8, 16, usw.) mittels GC-O auf verschiedenen Säulen unterschiedlicher Polarität untersucht und bewertet. Die Extrakte werden so lange verdünnt, bis im GC-Strom am Sniffing Port kein Aromastoff mehr wahrgenommen werden kann. Die höchste Verdünnungsstufe, in der eine Substanz während der Aromaextraktverdünnungsanalyse gerade noch gerochen wird, ist als ihr FD-Faktor (Flavour-Dilution Faktor) definiert⁸⁴. Die Aromastoffe mit den höchsten FD-Faktoren gelten als potente Aromastoffe.

3.1.3.3 Statische Headspace Aromaextraktverdünnungsanalyse

Die statische Headspace Aromaextraktverdünnungsanalyse⁸⁵ stellt eine Kombination des Prinzips der Aromaextraktverdünnungsanalyse mit statischer Headspace dar. Hierbei wird ein definiertes Volumen (20 ml) aus dem Gasraum über der Probe entnommen und mittels Headspace-Kapillargaschromatographie-Olfaktometrie untersucht und bewertet. Das Volumen aus dem Gasraum wird sukzessive um die Hälfte reduziert und die Proben nacheinander abgerochen, bis im Trägergasstrom keine Aromastoffe mehr wahrnehmbar sind. Der relative FD-Faktor der Verbindung ist umso größer, je kleiner das Gasvolumen ist, in dem die Verbindung gerade noch gerochen wird. Der FD-Faktor berechnet sich nach der folgenden Formel:

$$\text{FD - Faktor} = \frac{V_0}{V_{\text{min.}}}$$

V_0 größtes analysiertes Headspacevolumen
 $V_{\text{min.}}$ Headspacevolumen, in dem der Aromastoff gerade noch gerochen wird

⁸³Day, E.A.; Forss, D.A.; Patton, S.: J. Dairy Sci., 40 (1957) 932-938

⁸⁴Ullrich, F.; Grosch, W.: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 184 (1993), 173-178

⁸⁵Guth, H. und Grosch, W.: Flavour Fragrance J., 8 (1993), 173-178

3.1.3.4 Bestimmung von Schwellenwerten

Der Beitrag, den die einzelnen Substanzen, die durch die Identifizierungsexperimente von Schlüsselaromastoffen ermittelt wurden, zum Gesamtaroma leisten, ist durch die Berechnung der Aromawerte zu objektivieren. Dazu ist es nötig, die Schwellenwerte der Verbindungen in einer dem Lebensmittel möglichst ähnlichen Matrix, die den entsprechenden Aromastoff nicht oder nur in geringer Konzentration enthält, zu bestimmen.

Für die Ermittlung der Schwellenwerte wurde nach der Methode „Schwellenwert zugesetzter Substanzen - Internationale Methode“ der Analytika-EBC⁸⁶ vorgegangen.

Beschreibende Prüfung

Zur Schulung der Verkoster bezüglich der Substanzen werden vorab jeweils beschreibende Prüfungen nach der Vorschrift 00.90-6 der Methodensammlung nach §35 LmBG⁸⁷ durchgeführt. Die Prüfer, Mitglieder des Verkoster-Teams zur Durchführung von Prämierungen der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft (DLG), sollten ihre Wahrnehmungen und Eindrücke beim Verkosten der Proben mit frei wählbaren Begriffen beschreiben. Dabei wurden den Verkostern immer eine Vergleichsprobe sowie zwei Proben mit Zusatz eines bekannten Aromastoffes unterschiedlich hoher Konzentration dargereicht.

Dreieckstests

Die eigentliche Bestimmung der Schwellenwerte erfolgt dann mittels Dreieckstests mit aufsteigender Konzentration der zugesetzten Substanzen zur jeweils verwendeten Matrix. Wie frühere Untersuchungen⁸⁸ zeigten, kann es bei sechs Tests mit je 3 Proben zu deutlichen Ermüdungserscheinungen der sensorischen Wahrnehmungen der Prüfpersonen kommen. Um dies zu vermeiden, werden abweichend von der Originalvorschrift⁸⁹ den Prüfern statt 6 nur 4 Probensätze zur Beurteilung nach der „forced choice“-Technik⁹⁰ dargereicht.

⁸⁶ Analytikkomitee der EBC (Hrsg.): Analytika-EBC. 4. Ausgabe 1987, S. 227-228

⁸⁷ Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LmBG, Beuth Verlag Berlin

⁸⁸ Jäger, K.: TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit, 1995.

⁸⁹ Analytikkomitee der EBC (Hrsg.): Analytika-EBC. 4. Ausgabe 1987, S. 227-228

⁹⁰ Jones, F.N.: Am. J. of Psychology 1956, 68, S.672

Die Verkoster mußten aus jeder Triangel jeweils die abweichende Probe benennen und zusätzlich ihre sensorischen Eindrücke der Prüf- und Kontrollproben beschreiben.

Abbildung 3.2 zeigt ein Beispiel für die Anordnung der Probensätze bei der Schwellenwertbestimmung.

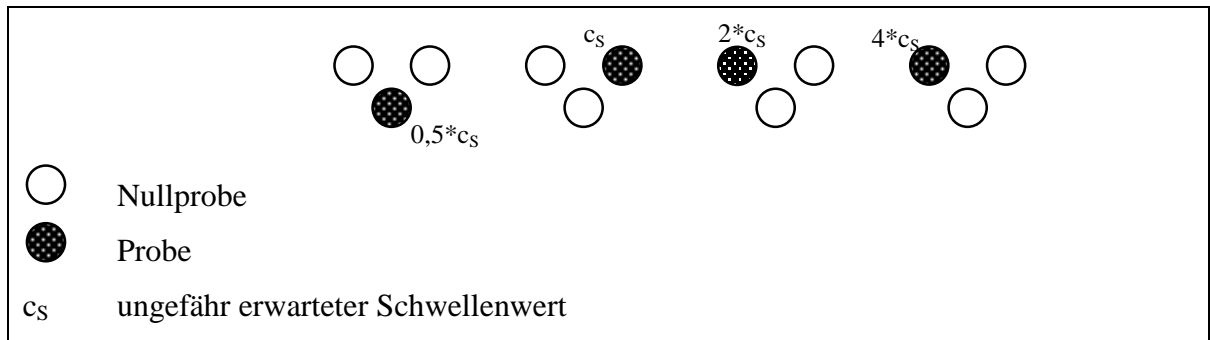


Abbildung 3.2: Beispiel für die Anordnung von 4 Prüfsätzen zur Schwellenwertbestimmung

Berechnung

Der individuelle Schwellenwert für die einzelne Prüfperson wird dabei aus dem geometrischen Mittel der höchsten nicht erkannten und der nächsthöheren (erkannten) Konzentration berechnet.

$$\text{individueller Schwellenwert (iS)} = (c_n * c_{n+1})^{1/2}$$

c_n höchste nicht erkannte Konzentration
 c_{n+1} nächsthöhere Konzentration zu c_n

Der Gruppenschwellenwert (GSW) für die Prüfgruppe wiederum ergibt sich aus dem geometrischen Mittel der individuellen Schwellenwerte.

$$\text{Gruppenschwellenwert (GSW)} = (iS_1 * iS_2 * \dots * iS_n)^{1/n}$$

Anhand der Tests wurden die Unterschiedsschwellen nach Brown und Mitarbeiter⁹¹ bestimmt.

⁹¹Brown, D.G.W. et al.: J. Am. Soc. Brew. Chem., 36 (1978), 73

Herstellung der dotierten Proben

Die Zumischung der Aromastoffe zu der jeweils verwendeten Matrix geschieht wie folgt: In einen 100 ml Meßkolben werden ca. 80 ml Ethanol p.a. vorgelegt, eine definierte Menge an Aromastoff eingewogen und der Kolben sofort verschlossen. Nach kräftigem Schütteln wird der Kolben bis zur Marke mit Ethanol p.a. aufgefüllt, wieder verschlossen und nochmal geschüttelt. Aus dieser *Stammlösung* (ggf. nochmals verdünnt) werden 4 verschiedene Dotierlösungen in Ethanol p.a. (vgl. Abbildung 3.3) hergestellt, so daß durch Zusatz eines Milliliters dieser Lösung zu 500 ml die gewünschte Menge an Aromastoff in der Matrix erhalten wird.

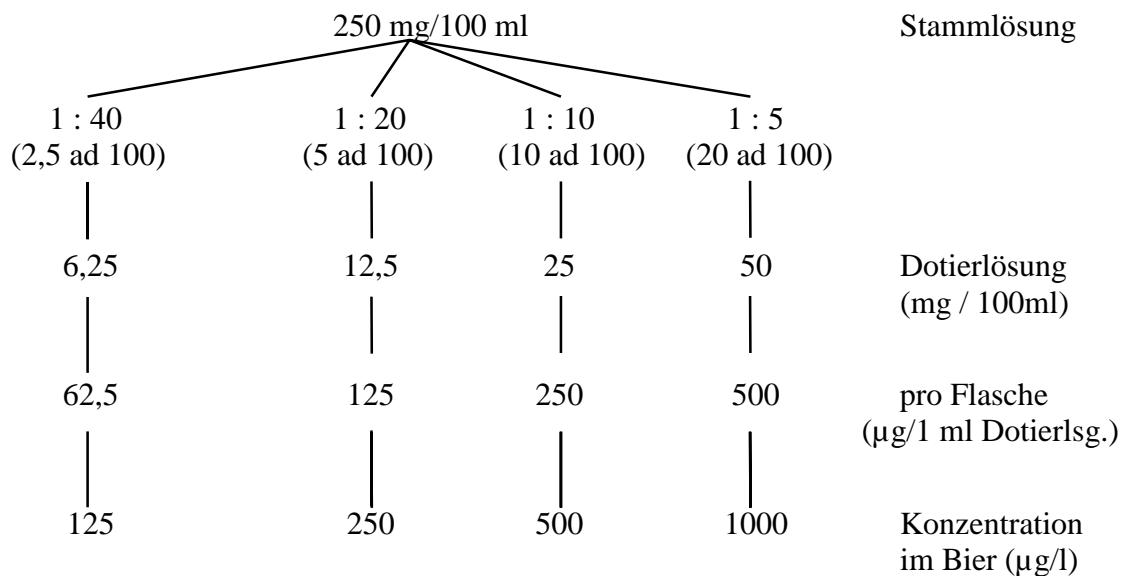


Abbildung 3.3: Beispiel eines Verdünnungsschemas zur Herstellung der Prüfproben zur Ermittlung des Schwellenwertes von Vanillin in hellem Bier

Die Dotierlösung wird der Matrix (in 500 ml Bierflaschen) mittels Kolbenhubpipette zugesetzt und die Flaschen sofort wieder verschlossen und etwa 1 Minute kräftig geschüttelt. Die Proben werden im Kühlschrank gelagert und spätestens am nächsten Tag auf 15 °C temperiert und verkostet.

3.2 Quantitative Aromastoffanalysen

3.2.1 Streckeraldehyde in Malz und Würze

Prinzip

In Anlehnung an die Methode zur Bestimmung der höheren Alkohole und leichtflüchtigen Ester in Bier wurden Methoden zur schnellen und einfachen Bestimmung der Streckeraldehyde in Malz und Würze entwickelt. Die Streckeraldehyde 2-Methylpropanal, 2-Methylbutanal und 3-Methylbutanal in Malz und Würze werden dabei gaschromatographisch mittels statischer Headspacemethode⁹² bestimmt, d.h. die leichtflüchtigen Streckeraldehyde werden aus dem Gasraum über der Probe aus dem Samplerfläschchen in das GC-System überführt.

Geräte und Reagenzien

Kapillargaschromatograph mit FID

Headspace-Sampler

Samplerfläschchen 20 ml mit Septumverschluß

Analysenmühle (IKA-Labortechnik)

Rüttler Vortex Genie 2 (Bender und Hobein)

Natriumchlorid (Baker)

Referenzsubstanzen: 2-Methylpropanal, 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal (Sigma)

Durchführung bei Malzen

- zirka 6 g Malz werden in einer gekühlten Analysenmühle zerkleinert
- davon 5 g Feinschrot in ein 20 ml-Samplerfläschchen einwiegen und mit Bördelkappe gasdicht verschließen
- Probe im Rüttler kurz durchmischen und anschließend im GC analysieren

Durchführung bei Würzen

- 5 ml gekühlte Würze in ein 20 ml-Samplerfläschchen pipettieren
- Zugabe von 2,5 g Natriumchlorid und mit Bördelkappe sofort gasdicht verschließen

⁹²Mück, E.: Der Weihenstephaner 55 (1987), 134-144

- Probe anschließend im GC analysieren

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: HP 6890 Gaschromatograph mit FID

HP Headspace Sampler

Kayak XA PC zur Datenauswertung; Laserjet 4000

Tabelle 3.3: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		20 min.: 65 °C	
Injektor	Säulenvordruck: 80,5 kPa	150 °C	
Trägergas	Helium 5.3		1,5 ml/min.
Split	10 : 1		15 ml/min.
Kapillarsäule	HP-5 (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	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Brennluft Make-up-Gas (Stickstoff)		30 ml/min. 400 ml/min. 25 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen (3-fach Bestimmung) zur Grundmatrix und Auswertung der absoluten Peakflächen. Berechnung der Gehalte anhand der erhaltenen Kalibrierkurven. Die Ergebnisse der Kalibrierungen sind im Anhang (Abbildungen AH1 und AH2) dargestellt.

Grundmatrix Malz:

Braugerste wird in einer gekühlten Analysenmühle zerkleinert und im Trockenschrank 4 h bei 100 °C getrocknet, in Folge dessen nur noch ein minimaler Grundgehalt von 2-Methylpropanal in dem Gerstenschrot detektiert werden konnte. Nachdem das Schrot im Exsikator auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 4,8 g in das Samplerfläschchen eingewogen und die entsprechenden Gehalte der Referenzsubstanzen mittels 200 µl wässriger Lösung zudotiert. Somit ergibt sich ein Wassergehalt von 4 % in der

Probe, was in etwa dem Wassergehalt in dunklem Malz entspricht. Anschließend werden die Samplerfläschchen sofort gasdicht verschlossen und einige Minuten im Rüttler gut durchmischt.

Grundmatrix Würze:

Die Referenzsubstanzen werden bei der Kalibrierung einer an den 3 Streckeraldehyden verarmten dunklen Würze zugesetzt. Dazu werden die flüchtigen Streckeraldehyde am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 250 mbar eine Stunde lang abrotiert.

Reproduzierbarkeit

Die Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der Methoden befinden sich im Anhang (Tabelle AH3). Das einseitige Konfidenzintervall (t-Verteilung, n-1 Freiheitsgrade, P=95 %) ⁹³ für den Mittelwert liegt dabei allgemein unter 10%.

3.2.2 Bestimmung der Aromastoffe in Bier mittels Festphasenextraktion

Die Bestimmung der Bieraromastoffe erfolgt nach der am Lehrstuhl für Brauerei I entwickelten und auf dem EBC-Congress 1999 in Cannes beschriebenen Methode ⁹⁴.

Prinzip

Die Quantifizierung verschiedener Bieraromastoffe und Indikatoren erfolgt mittels Festphasenextraktion mit polarem Extraktionsmechanismus bei Bier-pH. Dadurch können selbst polare und labile aromarelevante Verbindungen durch eine schonende Aufarbeitung (keine thermische Belastung der Probe) erfaßt werden. Unter geeigneten Extraktionsbedingungen ist sogar eine Anreicherung der Analyten möglich, die bis zu einem Konzentrationsbereich von ca. 40 µg/l bei Detektion mittels FID gut reprozierbare Ergebnisse liefern ⁹⁴.

⁹³Kreyszig, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vanderhoeck & Rupprecht, 1975, S. 189

⁹⁴Thum, B.; Back, W.: Proc. 27th Congr. Eur. Brew. Conv. 1999, 45-52

Tabelle 3.4: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit FID oder GC/MSD (Scan-Modus)	Meßkolben 25 ml
Automatischer Probengeber Tray	Schliffreagenzgläser 5 ml (graduiert auf 0,5 ml)
Integrator 3396 A	Konusgläschen 0,2 ml (graduiert auf 0,1 µl)
Enzymmeßpipette 100 µl	Festphasenextraktionsstation Vac Master von ICT
Dispensetten 5 ml, 10 ml	Vakuumpumpe N 726 FT.18 (Knf Neu- berger)
Vollpipetten 20 ml	
Heraeus-Kühlzentrifuge: Varifuge RF	

Tabelle 3.5: verwendete Reagenzien und Hilfsstoffe

Salzsäure 0,001 n	Heptansäuremethylester (Sigma)
tert.-Butylmethylether p.a.	Hexansäuremethylester (Sigma)
Ethanol (hochrein) gereinigt über Kiesel- gel/Aktivkohle-Säule (2+98)	2-Methylmercaptoethanol (Sigma)
Ethanol p.a.	Benzylalkohol (Sigma)
Valeriansäuremethylester (Sigma)	Eugenol (Sigma)
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on (Sigma)	t-2-Hexensäure (Sigma)
ENV-Säulchen von ICT (Füllmenge 200 mg)	Na ₂ SO ₄ -Trocknungssäulchen (1200 mg)

Standard

Interner Standard in Ethanol (hochrein):

- ca. 150 mg/l Valeriansäuremethylester und Heptansäuremethylester,
- ca. 1 g/l Hexansäuremethylester und 3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on,
- ca. 4 g/l 2-Methylmercaptoethanol, ca. 5 g/l Benzylalkohol, ca. 600 mg/l Eugenol
und ca. 750 mg/l t-2-Hexensäure

Durchführung:

- die Säulchen nacheinander mit je 3 ml tert-Butylmethylether, 3 ml Ethanol und 3 ml dest. Wasser eluieren
- in einen 50 ml Meßkolben ca. 48 ml Bier vorlegen und 200 µl internen Standard zupipettieren
- Kolben sofort mit dem Bier bis zur Marke auffüllen, verschließen und 1 Minute kräftig schütteln
- je 20 ml (Doppelbestimmung) der Probe durch die konditionierten Säulchen saugen (Duchfluß 5-6 ml/min.)

- anschließend werden die Säulchen mit 10 ml 0,001 n HCl gewaschen, 2-3 Minuten trockengesaugt und bei 5 °C 10 Minuten zentrifugiert
- 100 µl Ethanol (hochrein) in die 5 ml Schliffreagenzgläser vorlegen
- eluieren mit 5 ml tert-Butylmethylether über Trocknungssäulchen (Extraktionssäulchen mit ausgeglühtem Natriumsulfat) und das Eluat in den Schliffreagenzgläsern auffangen
- verblasen des Eluats im Stickstoffstrom auf 0,2 ml und in graduierte 200 µl-Konusfläschchen überführen
- weiter auf 100 µl verblasen und die Probe am GC/FID oder GC/MS (Scan-Modus) analysieren

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 Gaschromatograph mit FID

Hewlett Packard 7673 A Automatic Sampler

Hewlett Packard 3396 A Integrator

Tabelle 3.6: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 145 kPa	250 °C	
Einspritzmenge	1 µl splittless		
Trägergas	Wasserstoff 5.0		0,7 ml/min.
Septum-Purge			12 ml/min.
Split	1:10		
Kapillarsäule	Permabond FFAP (Macherey&Nagel) 60m * 0,25mm * 0,25µm	2 min. 40 °C 5 °C/min. auf 230 °C 40 min. 230 °C	
Detektor	FID	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Brennluft Make up Gas (Stickstoff)		30 ml/ min. 400 ml/min. 25 ml/ min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Aufarbeitung und Messung von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen in 5 %-iger ethanolischer Lösung und Auswertung der Peakflächen (Peakfläche der Verbindung/Peakfläche interner Standard).

3.2.3 Streckeraldehide in Bier

Prinzip

Die quantitative Bestimmung aromarelevanter Aldehyde („Alterungscarbonyle“) im Bier erfolgt mittels Festphasenextraktion der Carbonylverbindungen nach Derivatisierung mit O-2,3,4,5,6-(Pentafluorobenzyl)-hydroxylamin (PFBOA), wobei die entsprechenden O-substituierten Oxime entstehen. Diese werden mit C 18-Säulchen extrahiert und nach Säurenabtrennung mit Hexan eluiert. Die organische Phase wird nach Aufkonzentrierung gaschromatographisch mit einem Massenspektrometer in negativ chemischer Ionisation vermessen.⁹⁵

Tabelle 3.7: verwendete Geräte

GC/MS: Finnigan GCQ	Meßkolben 25 ml
Automatischer Probengeber	Schliffreagenzgläser 5 ml
Steuerungs-/ Auswerterechner	Bördelgläschen 1ml und Bördelkappen
Vollpipetten 2 ml, 10 ml, 20 ml	Pasteurpipetten, Länge 230 ml
Enzymmeßpipetten 100 µl, 200 µl, 5 ml	Festphasenextraktionsstation Vac Master von ICT
Heraeus-Kühlzentrifuge: Varifuge RF	
Vakuumpumpe N 726 FT.18 (Knf Neuberger)	

Tabelle 3.8: verwendete Reagenzien und Hilfsstoffe

Derivatisierungsreagenz: PFBOA*HCl 0,4%	Butanal (Sigma)
Natriumthiosulfat 0,1n (Na ₂ S ₂ O ₃)	Pentanal (Sigma)
Natriumhydrogencarbonat 8% (NaHCO ₃)	Heptanal (Sigma)
Hexan p.a.	Benzaldehyd (Sigma)
Ethanol p.a.	5-Methylfurfural (Sigma)
C 18-Säulchen von ICT (Füllmenge 1000 mg)	NaSO ₄ -Trocknungssäulchen (1200 mg)
N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid 1% in aqua dest. (Antischaum)	

Standard

Interner Standard in Ethanol p.a.

ca. 10 mg/l Butanal, Heptanal und Benzaldehyd,

ca.6 mg/l Pentanal und ca.25 mg/l 5-Methylfurfural

Durchführung:

- 2 ml Derivatisierungsreagenz (PFBOA) und 0,2 ml Na₂S₂O₃ 0,1 n in 25 ml Meßkolben

⁹⁵Thum,B.; Back, W.: Proc. 27th Congr. Eur. Brew. Conv. 1999, 45-52

vorlegen

- Zugabe von 100 µl Standardlösung (temperiert auf 20 °C), Kolben sofort verschließen und etwas umschwenken
- 20 ml nicht entkohlensäueretes Bier (wasserlöslichen Antischaum verwenden) zupipetieren, Kolben gleich wieder verschließen und 1 Minute kräftig schütteln
- zur Derivatisierung eine Stunde fest verschlossen stehen lassen
- die Säulchen nacheinander mit je 5 ml Hexan, 5 ml Ethanol und 5 ml dest. Wasser eluieren
- Kölbchen nochmals kräftig schütteln und 20 ml der Probe eluieren (Durchfluß 5-6 ml/min.)
- Säulchen mit 10 ml NaHCO₃ 8% waschen und 2-3 Minuten trockensaugen
- 10 Minuten bei 5 °C zentrifugieren
- eluieren mit 5 ml Hexan über Trocknungssäulchen (Extraktionssäulchen mit ausgeglühtem Natriumsulfat)
- verblasen des Eluats im Stickstoffstrom auf 0,5 ml und in ein Konusfläschen überführen
- Probe am GC/MS analysieren

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: GC/MS: Finnigan GCQ (Ion Trap) mit split/splittless - Injektor
Autosampler A 2000E von CTC Analytics
Steuerungs-/Auswerterechner (Software: Excalibur)

Tabelle 3.9: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 140 kPa	250 °C	
Einspritzmenge	1 µl splitless		
Trägergas	Helium 6.0		0,7 ml/min.
Septum-Purge			12 ml/min.
Kapillarsäule	DB 5 (5 % Ph.-95% Me-Si) 50m * 0,2mm * 0,25µm	2 min. 50 °C 5 °C/min. auf 260 °C 10 min. 260 °C	
MS-Interface		275 °C	
Detektor	MSD		
CI-Gas	Methan 5.5; 50 mTorr Vor- druck		
Ion-Source	NCI-Modus	150 °C	
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Aufarbeitung und Messung von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen in 5 %-iger ethanolischer Lösung und Auswertung der Peakflächen der spezifischen Quantifizierungs-Massen (Peakfläche der Verbindung/ Peakfläche interner Standard).

Tabelle 3.10: Spezifische Quantifizierungsmassen PFBOA-derivatisierter Aldehyde

Aldehyd	Massenspuren
2-Methylpropanal	178, 181, 197
2-Methylbutanal	178, 181, 197, 261
3-Methylbutanal	178, 181, 197, 261
Pentanal	178, 181, 197, 261
Methional	178, 197, 205, 229, 232, 249, 279
Benzaldehyd	251, 281
Phenylacetaldehyd (1.Peak)	178, 204
Phenylacetaldehyd (2.Peak)	178, 268, 295

In Abbildung 3.4 ist das Chromatogramm eines dunklen Bieres im Totalionenstrom dargestellt. Die in dieser Arbeit analysierten Aldehyde sind durch Zahlen über den entsprechenden Peaks angegeben. Die in Tabelle 3.10 angegebene Liste gibt die Zuord-

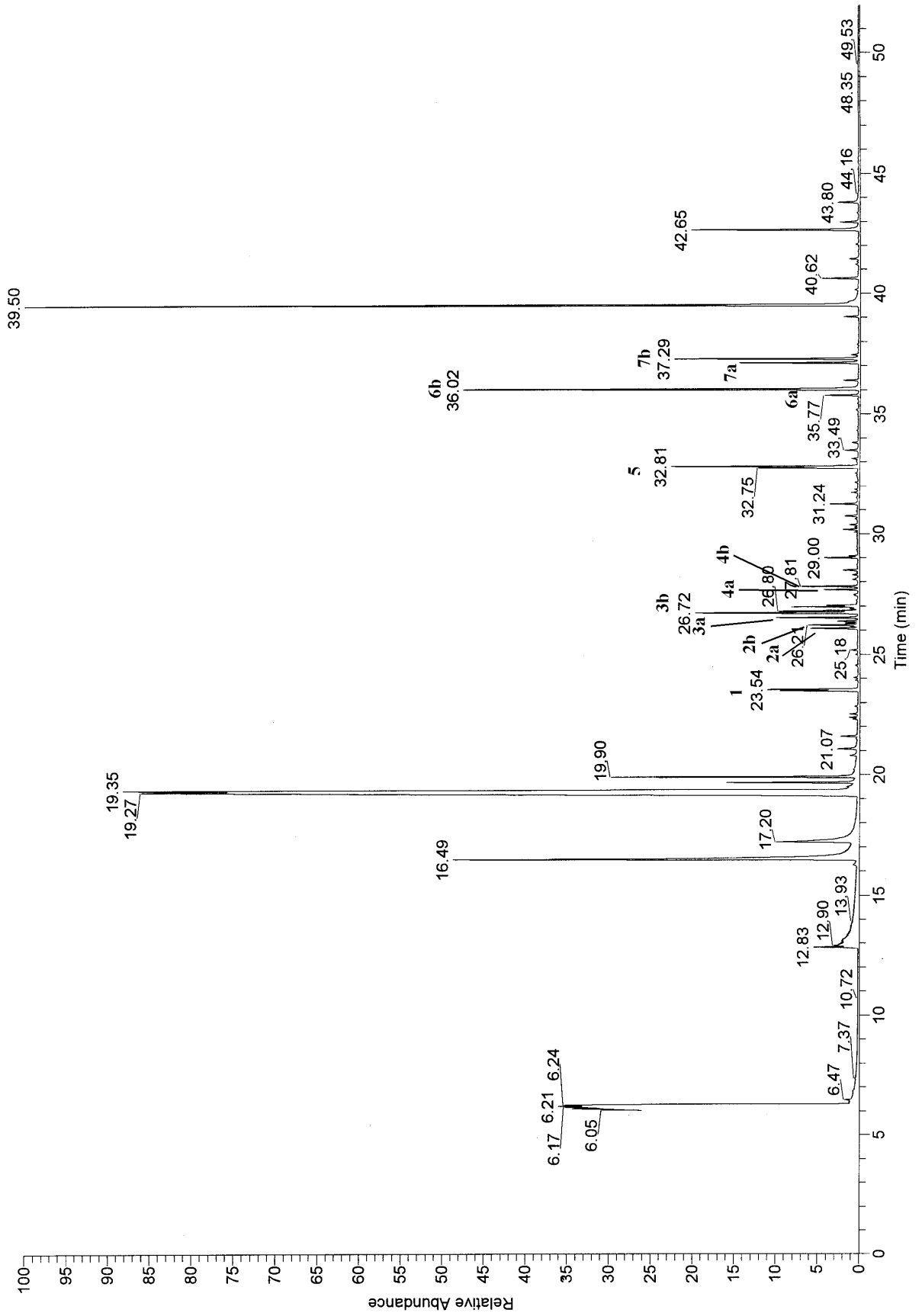


Abbildung 3.4: PFBOA-Chromatogramm eines dunklen Bieres

nung der im Chromatogramm verwendeten Nummerierung zu den analysierten Aldehyden wieder.

Tabelle 3.11: Streckeraldehyde im dunklen Bier

Nummer	Aldehyd	Nummer	Aldehyd
1	2-Methylpropanal	4b	Pentanal (ISTD/1.Peak)
2a	2-Methylbutanal (1.Peak)	5	Methional
2b	2-Methylbutanal (2.Peak)	6a	Benzaldehyd (ISTD/1.Peak)
3a	3-Methylbutanal (1.Peak)	6b	Benzaldehyd (ISTD/2.Peak)
3b	3-Methylbutanal (2.Peak)	7a	Phenylacetaldehyd (1.Peak)
4a	Pentanal (ISTD/ 1.Peak)	7b	Phenylacetaldehyd (2.Peak)

3.2.4 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 überführt⁹⁶. Die Analysen wurden nach einer optimierten Vorschrift durchgeführt, welche auch die Quantifizierung von 2-Methylpropylacetat, Ethylbutanoat und Ethylhexanoat erlaubt⁹⁷.

Geräte

Kapillargaschromatograph mit FID

Headspace-Sampler

Samplerfläschchen 20 ml mit Septumverschluß

Reagenzien und Hilfsmittel

Ethanol p.A.

Natriumchlorid (Baker)

Natriumazid (Sigma)

⁹⁶ Mück, E.: Der Weihenstephaner 55 (1987), 134-144

⁹⁷Thum,B.; Back, W.: Proc. 27th Congr. Eur. Brew. Conv. 1999, 45-52

n-Butanol (Aldrich)

Hexansäuremethylester (Aldrich)

Standard

Interner Standard in 1%-iger Ethanollösung, stabilisiert mit Natriumacid

ca. 2 g/l Butanol und ca. 10 mg/l Hexansäuremethylester

Durchführung

- 5 ml gekühltes, nicht entkohlensäueres Bier in ein 20 ml Samplerfläschchen pipettieren
- Zugabe von 0,1 ml Standardlösung (auf 20 °C temperiert)
- Zugabe von 2,5 g Natriumchlorid und mit Bördelkappe sofort gasdicht verschließen
- Probe anschließend im GC analysieren

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: HP 6890 Gaschromatograph mit FID

HP Headspace Sampler

Kayak XA PC zur Datenauswertung; Laserjet 4000

Tabelle 3.12: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		20 min.:65 °C	
Injektor	Säulenvordruck: 80,5 kPa	150 °C	
Trägergas	Helium 5.3		1,5 ml/min.
Split	10 : 1		15 ml/min.
Kapillarsäule I	HP-5 (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	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Brennluft Make-up-Gas (Stickstoff)		30 ml/min. 400 ml/min 25 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Messung von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen

Konzentrationen in 5 %-iger ethanolischer Lösung und Auswertung der Peakflächen (Peakfläche der Verbindung/Peakfläche interner Standard).

3.3 Chemisch-technische Analysen

3.3.1 Gerstenanalysen

Die Untersuchungen der Gerste auf Wassergehalt, Keimfähigkeit (Vitascope), Keimenergie (Schönfeld), Sortierung und Eiweißgehalt wurden nach den Vorschriften der Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK)⁹⁸ durchgeführt.

3.3.2 Malzanalysen

Die unterschiedlichen Malze wurden anhand der nachfolgenden Analysenmerkmale beurteilt:

Tabelle 3.13: chemisch-technische Malzanalysen

Wassergehalt	Geschmack der Kongreßwürze
Extrakt (lufttrocken und wasserfrei)	Farbe (photometrisch)
Mehl-Schrot-Differenz	pH-Wert der Kongreßwürze
Viskosität der Kongreßwürze (bez. auf 8,6%)	Eiweißgehalt wasserfrei (Kjehldahl)
Friabilimeter	löslicher Stickstoff (Kjehldahl)
Verzuckerungszeit	Eiweißlösungsgrad (Kolbachzahl)
Endvergärung	Freier Aminostickstoff (FAN)
Ablauf der Kongreßwürze	VZ 45 °C nach Hartong - Kretschmer
Geruch der Maische	Thiobarbitursäurezahl (TBZ)

Bemerkungen:

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

⁹⁸MEBAK, Brautechnische Analysenmethoden Band I, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1997

- Die Thiobarbitursäurezahl wurde aus der Kongreßwürze bestimmt. Die Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift der MEBAK⁹⁹.
- Alle anderen Untersuchungen wurden nach den Analysenvorschriften der MEBAK¹⁰⁰ durchgeführt.

3.3.3 Würzeanalysen

Die Ausschlagwürzen und Kühlmittewürzen wurden nach folgenden Kriterien untersucht:

Tabelle 3.14: chemisch-technische Würzeanalysen

Stammwürze	Gesamt-Stickstoff (Kjehldahl)*
pH-Wert	Freier Aminostickstoff *
Farbe (photometrisch)	Thiobarbitursäurezahl

Bemerkungen:

- Die mit * gekennzeichneten Analysen wurden nur von den Kühlmittewürzen durchgeführt.
- Die Stammwürze und der pH-Wert wurden mit Hilfe eines SCABA 5600 Beer Analyzer der Firma TECATOR bestimmt.
- Gesamt-Stickstoff, freier Aminostickstoff und Thiobarbitursäurezahl wurden nach den Analysenvorschriften der MEBAK durchgeführt⁹⁹.

3.3.4 Bieranalysen

Die Beurteilung der Biere erfolgte anhand der folgenden Analysen:

Tabelle 3.15: chemisch-technische Bieranalysen

Stammwürze (SCABA)	pH-Wert (SCABA)
Alkoholgehalt (SCABA)	Schaumzahl nach Ross & Clark
Extrakt (SCABA)	Thiobarbitursäurezahl
Vergärungsgrad (SCABA)	Schwefeldioxid (Destillation)
Farbe (photometrisch)	

⁹⁹MEBAK, Brautechnische Analysenmethoden Band II, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1993, 35-37

¹⁰⁰MEBAK, Brautechnische Analysenmethoden Band I, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1997

Bemerkungen:

- Die mit dem Zusatz SCABA gekennzeichneten Analysen wurden mit Hilfe des SCABA 5600 Automatic Beer Analyzer der Firma TECATOR durchgeführt.
- Alle anderen Untersuchungen wurden nach den Analysenvorschriften der MEBAK¹⁰¹ durchgeführt.

3.4 Sensorische Analysen der Biere

3.4.1 Verkostung nach DLG

Die Verkostung der Biere nach DLG wird nach dem in der MEBAK¹⁰¹ beschriebenen Verfahren durchgeführt. An der sensorischen Prüfung nehmen mindestens 5 Verkoster teil, aus deren gewichteten Bewertungen¹⁰² der arithmetische Mittelwert gebildet wird. Zur besseren Differenzierung wurde die Bewertung der einzelnen Prüfmerkmale in Halbnotenschritten durchgeführt.

Zusätzlich sollten die Verkoster ihre Aromaeindrücke in den Kriterien Geruch, Trunk und Bittere beschreiben.

3.4.2 Spezielle Bewertung des Malzaromas

Die sensorische Analyse der Biere durch die gängigen Verkostungsschemen beruht hauptsächlich auf der Bewertung nach Fehlparomen. Der Aromavielfalt der verschiedenen Biertypen und insbesondere der dunklen Biere wird in der sensorischen Bewertung kaum Rechnung getragen.

Deswegen wurden die dunklen Biere in dieser Arbeit speziell auf ihr Malzaroma hin untersucht. Dabei wurden sowohl die Intensität als auch die Güte des Malzaromas der Biere in Geruch und Trunk in einer Skala von 1 – 5 in Halbnotenschritten bewertet.

¹⁰¹MEBAK, Brautechnische Analysenmethoden Band II, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1993

¹⁰²DLG, Prüfbestimmungen für Bier 9. Auflage, 1997

Tabelle 3.16: Gewichtung des Malzaromas

1 = nicht wahrnehmbar	3 = neutral	5 = intensiv
2 = kaum wahrnehmbar	4 = deutlich wahrnehmbar	

Tabelle 3.17: Güte des Malzaromas

1 = sehr unangenehm	3 = neutral	5 = sehr angenehm
2 = unangenehm	4 = angenehm	

Außerdem sollte das Malzaroma in Geruch und Trunk verbal charakterisiert werden.

3.4.3 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Zur sensorischen Beurteilung der Alterung der Biere wird die sensorische Analyse nach Eichhorn¹⁰³ angewendet. Die alterungsrelevanten Aromaeigenschaften Geruch, Trunk und Bittere werden nach der in Tabelle 3.17 dargestellten Skala beurteilt. Dabei war es in dieser Arbeit erlaubt, eine differenzierte Abstufung in Zwischenstufen von 0,5 vorzunehmen.

Tabelle 3.18: Skala zur Bewertung der Alterungskriterien nach Eichhorn

1 frisch	3 stark gealtert
2 leicht gealtert	4 extrem gealtert

Aus den Bewertungen der Einzelkriterien wird ein gewichteter Durchschnitt gebildet. Darüberhinaus gibt jeder Verkoster an, in welchem Maß das verkostete Bier von ihm hinsichtlich der Alterung noch akzeptiert wird (0/20/40/60/80 oder 100%).

3.5 Herstellung der dunklen Malze

Um zu gewährleisten, daß für die Darrversuche immer gleichbleibendes Ausgangsmaterial zur Verfügung steht, wurde immer aus demselben Gerstenmaterial nach einem standardisierten Verfahren Grünmalz hergestellt. Dadurch war es möglich, die Ergebnisse der einzelnen Versuche untereinander zu vergleichen.

¹⁰³Eichhorn, P.: TU München – Weihenstephan, Dissertation, 1991

3.5.1 Gerste

Als Ausgangsmaterial für alle Darrversuche dienten 700 kg einer Gerstencharge der Sorte Scarlett des Jahrgangs 1998.

Um eine nachhaltige Veränderung des Gerstenmaterials über den gesamten Zeitraum der Darrversuche zu verhindern, wurde die Gerste in luftdurchlässigen 50 kg Gewebesäcken in einem Kühlraum bei etwa 8 °C gelagert.

Die analytischen Merkmale der verwendeten Gerstencharge zu Beginn der Darrversuche und nach ca. 12 Monaten (Ende) sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3.19: Analyse der Gerstensorte Scarlett

Merkmal	Beginn	Ende
Wassergehalt	13,3%	13,1%
Eiweiß wasserfrei	11,6%	12,1%
Keimfähigkeit (Vitascope)	98%	100%
Keimenergie 3 Tage	95%	98%
Keimenergie 5 Tage	97%	98%
Sortierung >2,8 mm	75,5%	73,3%
Sortierung >2,5 mm	19,8%	20,8%
Sortierung >2,2 mm	3,0%	2,9%
Abputz	1,7%	3,0%
Vollgerstenanteil	95,3%	94,1%

Der Anstieg des Eiweißgehaltes wasserfrei um 0,5 % während der Lagerung ist auf eine Verschiebung des Verhältnisses zwischen Eiweiß und Kohlenhydraten aufgrund von Atmungsverlusten des Kornes zurückzuführen.

Der Anstieg des DMS-Gehaltes, wie in früheren Arbeiten beschrieben, wurde hier nicht verfolgt, da er für dunkle Malze aufgrund der höheren Ausdampfung und Spaltung während des Abdarrens mit hohen Temperaturen eine untergeordnete Bedeutung hat.

Aufgrund des hohen Abputzanteils wurde die Gerste vor der Kleinmälzung mit einem Labofix 90 der Geb. Schmidt AG Beilngries (Baujahr 1995) gereinigt und nur die Gerstenkornpartie > 2,5 mm für die Darrversuche verwendet. Dadurch wurde eine gleichmäßigere Vermälzung der Gerste gewährleistet.

3.5.2 Weichen und Keimen

Das Weichen und Keimen der Gertse erfolgte in der Kleinmälzungsanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I nach einem standardisierten Verfahren¹⁰⁴. Dazu wurde vor dem Einweichen von jeder Charge der Wassergehalt zur Ermittlung der Trockensubstanz bestimmt. Anschließend wurden pro Darrversuch je 1000 g sortierte, lufttrockene Gerste in 20 Weichbehälter eingewogen und nach dem folgenden Weichschema geweicht.

Tabelle 3.20: Weichschema des standardisierten Kleinmälzungsverfahrens

1. Naßweiche	5 Stunden	14 °C	Weichbad
1. Trockenweiche	19 Stunden	14 – 15 °C	Klimakammer
2.Naßweiche	4 Stunden	14 °C	Weichbad
2.Trockenweiche	20 Stunden	14 - 15 °C	Klimakammer
3. Naßweiche	nach Bedarf	14 °C	Weichbad

Nach der dritten Naßweiche wurde das Weichgut in Keimschalen umgefüllt und diese in Klimakammern (rel. Luftfeuchte ca. 100 %, Haufentemperatur 14,5 °C) gestellt. Dabei wurden die Haufen täglich zweimal von Hand gelockert und gewendet.

Am 4. Tag wurde der Sollweichgrad von 45 % (außer Versuchsreihe Weichgrad, vgl. Kap. 4.2.1) der Charge durch Wiegen überprüft und, wenn nötig, durch Aufspritzen von Wasser oder Tauchen nochmals eingestellt.

Nach einer gesamten Weich- und Keimzeit von 173,5 Stunden wurde das Keimgut gewogen und auf die Darre gezogen. Dabei hatte das Grünmalz je Keimschale ein Gewicht zwischen 1515 und 1530 g, womit sich eine gesamte Grünmalzmasse zwischen 30,3 und 30,6 kg pro Darrversuch ergab.

3.5.3 Darren

Zum Darren des Grünmalzes wurde die am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I im Rahmen der Dissertation von Herrn Forster eigens geplante und gebaute prozeßgesteuerte Pilotdarre¹⁰⁵ verwendet. Diese ist als praxisorientierte Einhordenhochleistungsdarre

¹⁰⁴Kuhn, D.: Brauwissenschaft 24 (1971), 238-241

¹⁰⁵Forster, C.: TU München – Weihenstephan, Dissertation, 1995 (S.43-49)

konzipiert, welche technologisch flexibel für die Simulation anderer Darrkonstruktionen wie Keimdarrkasten und Zweihordendarre ausgelegt ist.

Die Automatisierung der Darre erlaubt es, alle für den Darrprozeß relevanten Parameter vorzugeben sowie die Prozeßparameter aufzuzeichnen und zu dokumentieren.

Über die installierte Anwendersoftware SVS 100¹⁰⁶ können verschiedene Darrprogramme erstellt und abgelegt werden. Hierbei kann als Weiterschaltbedingung für die drei Prozeßregler Temperatur unter der Horde (T_{uH}), Luftdurchsatz und Umluftverhältnis die Ablufttemperatur oder die Zeit herangezogen werden.

Die Sollwerte und Weiterschaltbedingungen für das verwendete Standarddarrprogramm für dunkles Malz sind in Tabelle 3. 21 wiedergegeben.

Tabelle 3.21: Standarddarrprogramm für dunkles Malz auf der Steuerungssoftware SVS 100

Nr.	T_{uH} [°C]	Umluft [%]	Ventilatorleistung [%]	Zeit [h]	Zeit [min]	T_{uH} [°C]
0	50.0	70.0	42.0	4	0	54.4
1	55.0	70.0	42.0	3	0	54.4
2	60.0	0.0	53.0	2	0	54.5
3	65.0	100.0	53.0	1	0	54.7
4	70.0	0.0	53.0	2	0	54.9
5	75.0	0.0	47.0	1	0	55.0
6	80.0	15.0	42.0	4	0	58.0 *
7	90.0	50.0	42.0	1	0	90.0
8	100.0	80.0	47.0	1	0	95.0
9	100.0	100.0	53.0	3	30	99.8
10	0.0	0.0	53.0	1	0	99.9
11	0.0	100.0	0.0	1	0	100.0

100 % Ventilatorleistung entsprechen einem Luftdurchsatz von ca. 80 m³/h.

Die mit * gekennzeichnete Zahl stellt die Weiterschaltbedingung in Schritt 6 dar. Sobald die Temperatur über der Horde (T_{uH}) 58.0 °C beträgt, wird in Schritt 7 weitergeschaltet.

Ansonsten wird in diesem Programm im Normalfall immer nach Ablauf der vorgesehenen Zeit weitergeschaltet.

¹⁰⁶N.N.: Brauwelt 42 (1994), 2106-2107

Die folgende Abbildung zeigt ein Darrdiagramm, das beim Abdarren nach oben genanntem Standarddarrprogramm aufgezeichnet wurde.

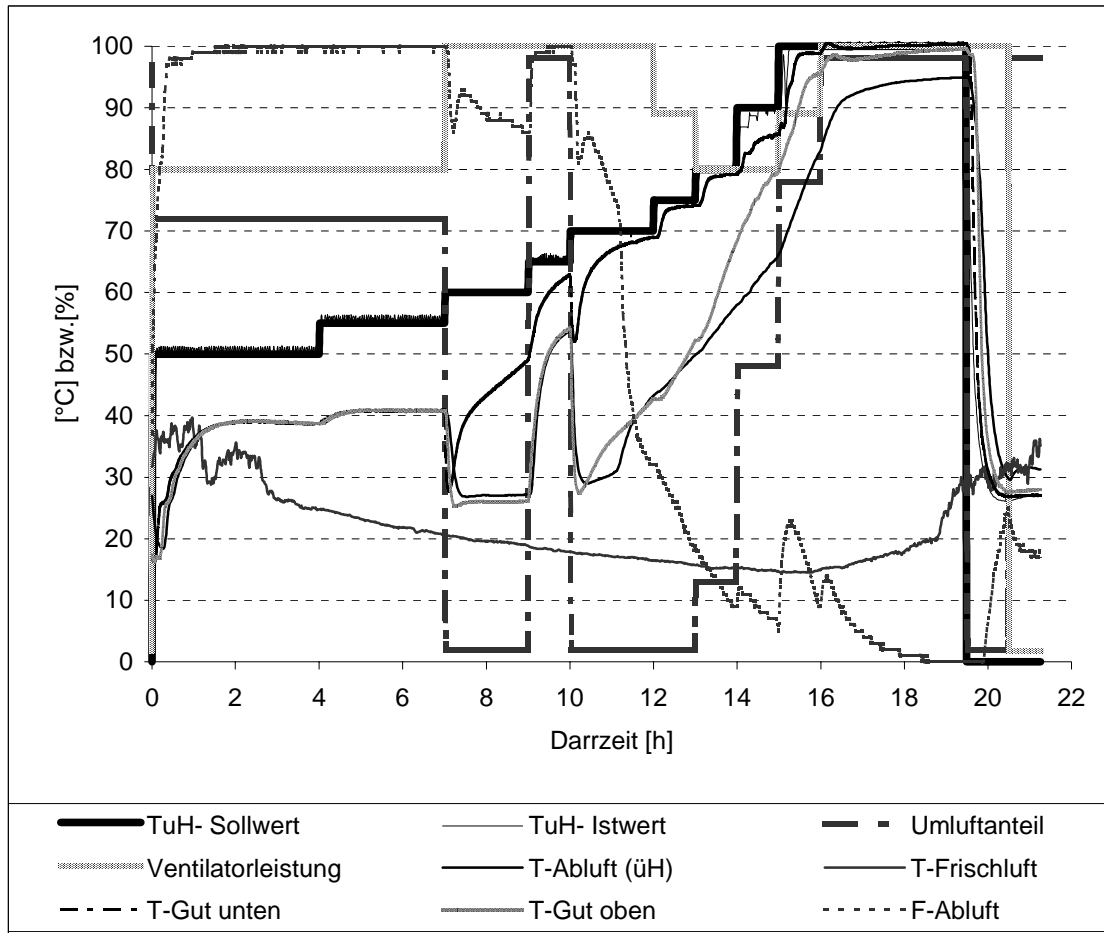


Abbildung 3.5: Darrdiagramm eines dunklen Malzes nach dem Standarddarrprogramm

Durchführung des Darrens

Der Darreinsatz wird pro Darrversuch mit Grünmalz aus 20 Ansätzen von je 1 kg Gerste aus der Kleinmälzungsanlage befüllt. Danach werden die Temperaturfühler für die Messungen der Temperaturen in der oberen ($T_{\text{Gut oben}}$) und unteren Schicht ($T_{\text{Gut unten}}$) in das Grünmalz eingebracht. Das untere Thermometer wird etwa 150 mm über dem Schlitzblech (Horde) und das obere zirka 100 mm unter der Grünmalzoberfläche positioniert.

Anschließend wird der Darreinsatz in die Darre gehoben und nach dem jeweiligen Darrprogramm abgedarrt.

Nach dem Darren werden das Gesamtgewicht und die Schichthöhe des Malzes ermittelt, die Positionen der beiden Widerstandseintauchthermometer überprüft, das Darmmalz sofort entkeimt und nochmals gewogen.

Reproduzierbarkeit der Anlage

Die Reproduzierbarkeit der Pilotdarranlage wurde in früheren Arbeiten^{107,108} schon überprüft und beschrieben.

3.6 Würze- und Bierherstellung

Die Biere wurden in der Pilotsudanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I mit festgelegtem Schüttungsanteil von 75 % dunklem zu 25 % hellem Malz nach einem standardisierten Verfahren hergestellt. Die einzelnen Schritte orientieren sich dabei an dem Herstellungsverfahren des kommerziellen dunklen Bieres A, das zur Identifizierung der potenten Aromastoffe im dunklen Bier herangezogen wurde (vgl. 5.1). Die Analysendaten des verwendeten kommerziellen hellen Malzes und des dunklen und hellen Malzes, das für das Bier A herangezogen wurden, finden sich im Tabellenanhang AH4 wieder.

Schroten

Vor jedem Sud wurde die gesamte Malzschüttung von 10 kg mittels Zweiwalzenmühle (Walzenabstand 0,6 mm) trocken geschrotet.

Maischen

Der Hauptguß von 40 l 50grädigen Brauwassers wurde im Maischbottich vorgelegt und das Schrot unter ständigem Rühren eingemaischt. Anschließend wurde nach dem in Abbildung 3.6 dargestellten Infusionsmaisverfahren gemaischt.

Nach dem Einmaischen wurden Rasten von 15 Minuten bei 50 °C, jeweils 30 Minuten bei 62 °C und 64 °C und eine 45 minütige Rast bei 70 °C bis zur Verzuckerung gehalten. Nach einer fünfminütigen Rast bei 76 °C wurde abgemaischt.

¹⁰⁷Bißbort, H.: TU München – Weihenstephan, Semesterarbeit, 1994

¹⁰⁸Forster, C.: TU München – Weihenstephan, Dissertation, 1995, S. 53 u. 65-68

Aufgrund der extremen Bedingungen bei den Versuchen mit höheren Abdarrtemperaturen und der einhergehenden Schädigung der Enzyme wurde die Zeit bis zur vollständigen Verzuckerung in Probesuden mit vergleichbaren Malzen ermittelt. Daraus ergab sich eine 45-minütige Verzuckerungsrast bei 70 °C, um eine vollständige Verzuckerung der Würzen zu gewährleisten.

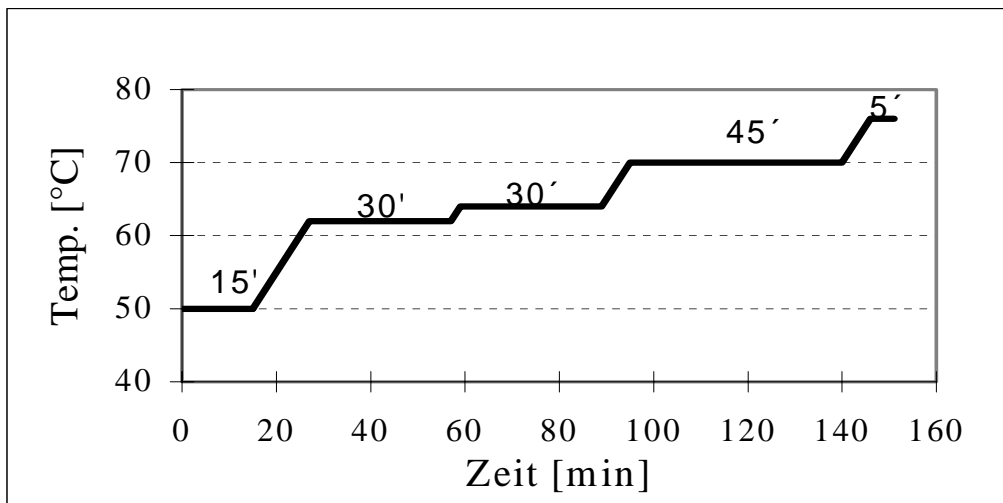


Abbildung 3.6: Standardisiertes Infusionsmaisverfahren

Abläutern

Nach Gewinnung der Vorderwürze mittels Läuterbottich wurde der Treberkuchen mit zwei Nachgüssen ausgelaugt. Der 1. Nachguß betrug zirka 15 Liter und der 2. Nachguß etwa 20 Liter 76 grädigen Brauwassers.

Um bei definierter Verdampfung einen Stammwürzegehalt von 13,5 GG-% zu erzielen, wurde das Abläutern bei einer Konzentration von 11,3 GG-% beendet.

Kochen der Würze

Bei Kochbeginn wurde die gesamte Hopfengabe von 60 mg/l α -Säure in Form von Pellets Typ 90 der Sorte Perle gegeben. Die schwache Hopfung der Würzen sollte gewährleisten, daß bei der Verkostung der dunklen Biere später das Dunkelmalzaroma nicht von einer Hopfenblume bzw. zu starken Hopfenbittere überdeckt oder verschleiert wird.

Die Kochdauer betrug 75 Minuten. Vor dem Ausschlagen wurde die Würze mittels Pfannenrührwerk homogenisiert und die Proben für die Ausschlagwürze gezogen.

Ausschlagen, Heißtrubabscheidung und Kühlung

Die heiße Würze wurde nach Kochende zur Heißtrubabscheidung in den Whirlpool ausgeschlagen. Nach einer 20-minütigen Whirlpoolrast wurde die Würze abgezogen, über einen einstufigen Plattenkühler mit Kaltwasser auf ca. 13 °C Anstelltemperatur abgekühlt und in zwei sterile mit CO₂ begaste 20 l Cornelius-Container gepumpt. Die Proben für die Kühlmittewürzen wurden vor Befüllen des 2. Containers gezogen.

Anstellen

Aus den beiden Cornelius-Containern wurden jeweils 13 Liter mit Hilfe von Kohlendioxid von unten in einen zylindrokonischen Gärtank (ZKG) gedrückt, um eine möglichst homogene Anstellmenge von 26 l zu erhalten. Die für die Hefevermehrung erforderliche Sauerstoffmenge von 7-8 mg O₂/l Würze¹⁰⁹ wurde hierbei durch Beidrücken von 60 l/h synthetischer Luft durch eine Venturidüse sichergestellt. Falls nötig, wurden die Würzen mittels destillierten Wassers auf einen Stammwürzegehalt von 13,5 GG-% verdünnt und durch Aufziehen der Würzen mit untergärer Hefe angestellt. Die Hefegabe wurde auf 15 Mio. lebende Zellen/ml eingestellt.

Hauptgärung

Die Hauptgärung erfolgte bei einer Temperatur von 10 °C. Zum Schlauchzeitpunkt sollten 70 % des scheinbaren Extrakts vergoren sein, was einem Restextrakt von ca. 4,0 % entsprach. Daraufhin wurde die Hefe entfernt und das Jungbier in zwei sterile mit CO₂ begaste Cornelius-Container geschlaucht.

Reifung und Lagerung des Bieres

Die Gärung und Lagerung verlief nach dem in Abbildung 3.7 dargestellten Schema. Zunächst erfolgte eine Warmreifung bei 22 °C über 24 Stunden. Danach wurde die Reifung bei 6 °C und einem Spundungsdruck von 1,0 bar weitergeführt, bis der Gesamtdiacetylgehalt unter 0,3 mg/l lag. Daran schloß sich eine Nachreifung bei 4 °C und einem Spundungsdruck von 1,0 bar an, bis ein Gesamtdiacetylgehalt unter 0,12 mg/l erreicht war.

Dann folgte eine zweiwöchige Kaltlagerung bei 0 °C.

¹⁰⁹Narziß, L.: Technologie der Würzebereitung, Enke Verlag Stuttgart, 7. Aufl. 1992

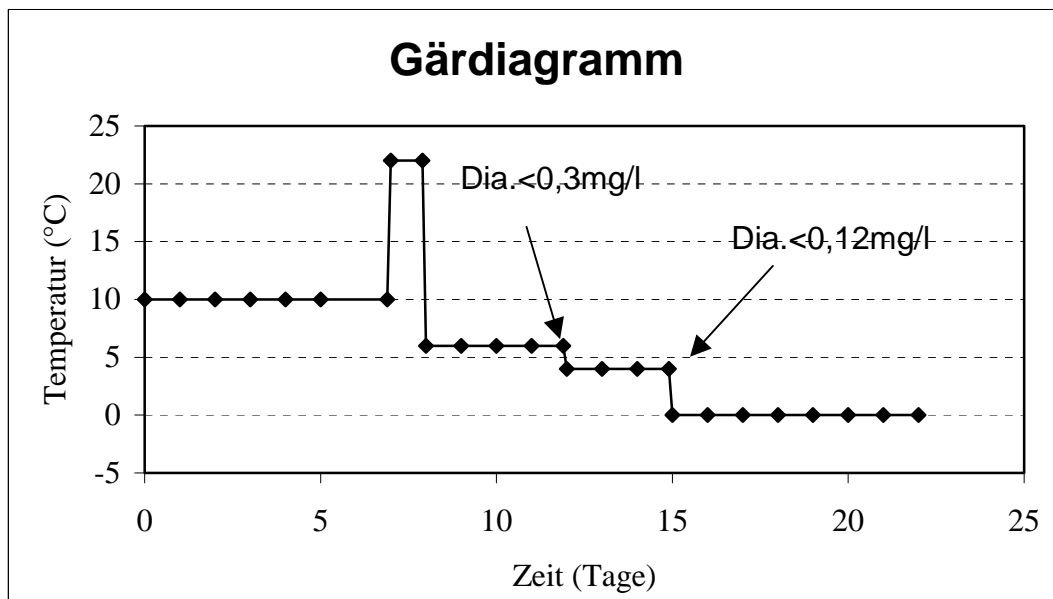


Abbildung 3.7: Gärdiagramm der dunklen Biere

Filtration und Abfüllung

Im Anschluß an die Lagerung wurde das Bier bei 0 °C über einen Schichtenfilter KS-80 der Firma Seitz in einen mit 1 bar Kohlendioxid vorgespannten Cornelius-Container filtriert.

Das filtrierte Bier wurde mittels Handfüller in 0,5 l NRW-Flaschen gefüllt, wobei sowohl durch Vorspülen und Vorspannen mit CO₂ als auch durch Überschäumen versucht wurde, die Sauerstoffaufnahme während des Abfüllens so gering wie möglich zu halten.

3.7 Forcierte und natürliche Alterung der abgefüllten Biere

Zur Darstellung der Alterung wurden die Biere nach der Abfüllung sowohl forciert (künstliche Alterung) als auch natürlich gealtert. Dabei wurden zur forcierten Alterung jeweils 3 Flaschen Bier nach einem am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I entwickelten Verfahren behandelt¹¹⁰. Die Flaschen wurden 24 Stunden lang bei ca. 20 °C mit einer Frequenz von 100/min. geschüttelt und anschließend vier Tage bei 40 °C gelagert.

Dieses Verfahren erlaubt zwar eine schnelle Beurteilung der Geschmacksstabilität der

¹¹⁰Lustig, S.: TU München, Dissertation, 1994

Biere, hat aber den Nachteil, daß es nur eine Simulation des gewöhnlichen Alterungsprozesses erlaubt und den natürlichen Lagerungsbedingungen des Bieres beim Endkunden wenig ähnelt. Deswegen wurden die abgefüllten Biere zusätzlich bei ca. 20 °C (Raumtemperatur) unter Lichteinfluß gelagert und über einen Zeitraum von bis zu 35 Wochen regelmäßig im Abstand von 5 Wochen sensorisch und zudem alle 3 Monate analytisch untersucht.

4 Beschreibung der Darrversuche

Um die Lösungsvorgänge des Grünmalzes fortzusetzen, wird bei der Herstellung dunkler Malze zu Beginn der Schwelkphase durch einen hohen Umluftanteil das Grünmalz nur langsam getrocknet. Dadurch steigt die Temperatur in der Horde schnell auf Temperaturen um die 40 °C an, ein Bereich, in dem die proteolytischen Enzyme des Malzes optimal wirken. Nach einer zweistündigen Trocknungsphase des Grünmalzes bei 60 °C unter der Horde unter Verwendung reiner Frischluft wird bei 65 °C eine Stunde lang mit 100% Umluft gefahren. Dadurch werden Temperaturen von 55-60 °C in der Horde und ein relativ gleichmäßiger Wassergehalt in den Malzschichten erzielt, was ein kräftiges Wirken der Amylasen in dieser Phase zur Folge hat¹¹¹. Diese Vorgehensweise, das sogenannte Brühen, wurde allen Abdarrversuchen zugrunde gelegt, um genügend Vorläufersubstanzen für die Maillardreaktion und somit eine ausreichende Aromabildung zu gewährleisten.

4.1 Abdarrversuche

Bei der Malzherstellung und hier im besonderen Maße beim Darren des Malzes werden im Rahmen der Maillardreaktion und des Streckerabbaus eine Vielzahl der für das Dunkelmalzaroma relevanten flüchtigen Verbindungen gebildet.

So konnte z.B. die Bildung von Furaneol, einem der potentesten Aromastoffe in dunklem Malz¹¹² und dunklem Bier, der einen karamelartigen Aromaeindruck vermittelt, in trockener Hitze aus Glucose, Maltose und v. a. Fructose in größeren Mengen nachgewiesen werden¹¹³.

Die nicht-enzymatische Bräunung erfährt nach Benzing-Purdie¹¹⁴ eine exponentielle Zunahme mit der Temperatur, wobei eine höhere Temperatur bei äquimolarer Menge der Ausgangsstoffe eine Zunahme des aromatischen Charakters der Reaktionsprodukte bewirkt. Für die Bildung der Maillardprodukte beim Abdarren ist aber nicht allein die Höhe der Abdarrtemperatur ausschlaggebend, sondern die thermische Belastung, die sich aus der Höhe der Abdarrtemperatur und der Abdarrdauer ergibt¹¹⁵.

¹¹¹Narziß, L.: Die Technologie der Malzbereitung. Stuttgart: Enke Verlag 1976, S. 299

¹¹²Fickert, B.: TU München-Garching, Dissertation, 1999

¹¹³Schieberle, P.: Characterication of Food: Emerging Methods., Kapitel 17, 403-428

¹¹⁴Benzing-Purdie, L.M.; Ripmeester, J.A.; Ratcliffe, C.I.: J. Agric. Food Chem. 33 (1985),31-33

4.1.1 Variation der Abdarrtemperatur

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluß der Abdarrtemperatur dunkler Malze auf das Malzaroma, die Geschmacksstabilität und die Bildung aromarelevanter Verbindungen der daraus resultierenden Biere untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden 5 Darrversuche durchgeführt¹¹⁶, bei denen nur die maximale Abdarrtemperatur bei sonst identischem Mälzungsverfahren variiert wurde (vgl. 3.5). Die Keimgutfeuchte des Grünmalzes betrug bei allen Versuchen 45 %.

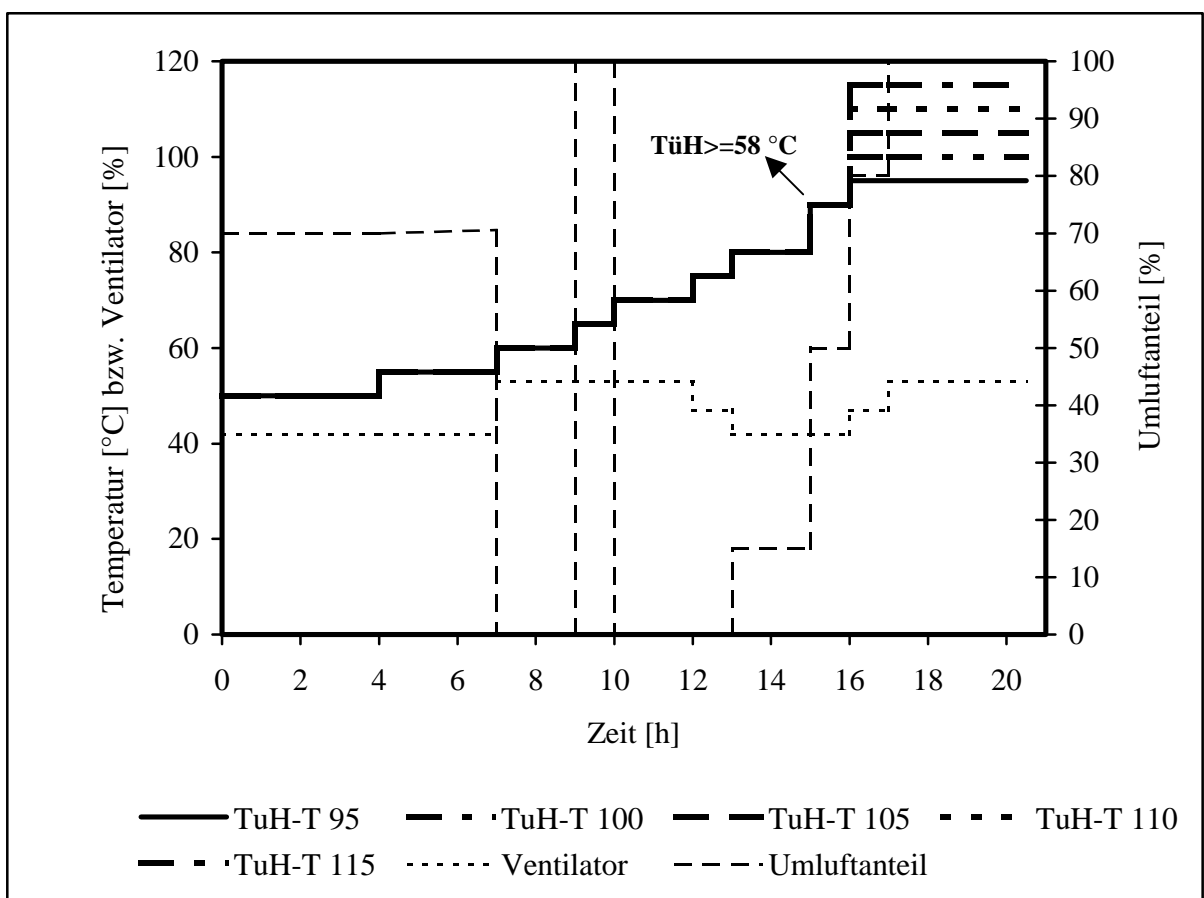


Abbildung 4.1: Darrschema der Abdarrtemperaturversuche T 95 bis T 115

Um eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Versuchsreihen zu ermöglichen, sollte in dieser Versuchsreihe ein Standarddarrprogramm festgelegt werden, das bei den darauf-

¹¹⁵Forster, C.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1996

¹¹⁶Zboralski, B.: TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit, 2000

folgenden Versuchsreihen immer als Vergleichsansatz mitlief.

Es zeigte sich bei der Verkostung der aus dieser Versuchsreihe resultierenden Biere ein deutlicher Anstieg des Dunkelmalzaromas bei einer Erhöhung der Abdarrtemperatur von 100 °C auf 105 °C und von 105 °C auf 110 °C. Um nicht eine etwaige Veränderung des Dunkelmalzaromas durch zu hohe Ausgangsgehalte der dafür verantwortlichen Aromastoffe zu verdecken, wurde der Versuchsansatz mit einer maximalen Abdarrtemperatur von 100 °C als Vergleich gewählt. Der Versuch T 95 dagegen wies nur ein geringes Malzaroma auf und war farblich etwas zu hell.

4.1.2 Variation der Abdarrzeit

Ziel dieser Versuchsreihe war es, den Einfluß der Dauer, die eine bestimmte Abdarrtemperatur auf das Malz einwirkt, auf die Farb- und Aromabildung dunkler Malze, sowie die Geschmacksstabilität dunkler Biere, zu untersuchen.

Dazu wurden 3 Versuchsansätze durchgeführt, bei denen nach einheitlicher Schwelke und Aufheizen auf die maximale Abdarrtemperatur, nur die Zeit, in der diese gehalten wurde, variierte. Der Versuch Z4,5 wurde nach dem oben definierten Standarddarrprogramm gefahren. Bei den anderen Versuchen sollten die beiden Extreme, einerseits ein recht kurzes (Z2) und andererseits ein äußerst langes Einhalten (Z7) einer maximalen Abdarrtemperatur von 100 °C simuliert werden. Die einstündige Phase mit 80 % Umluft nach Erreichen der maximalen Temperatur blieb bei allen Versuchen gleich.

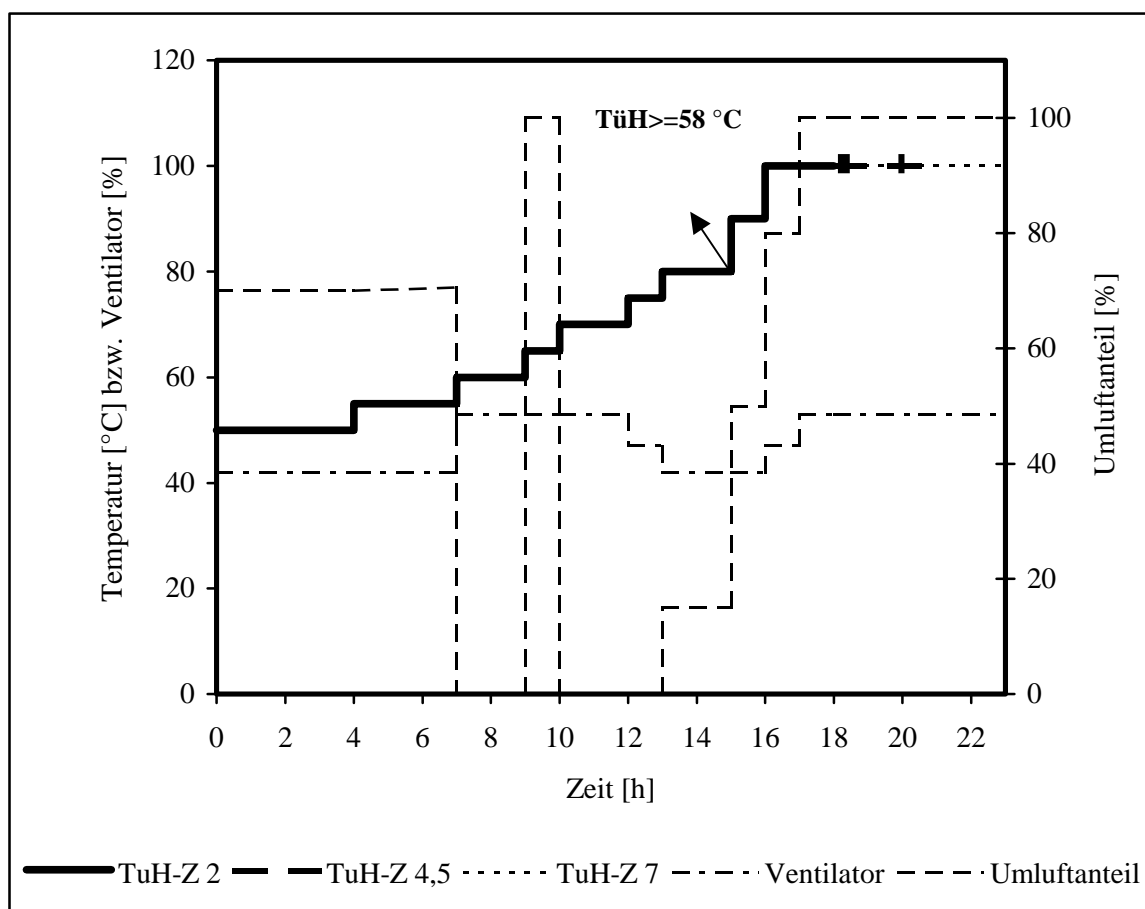


Abbildung 4.2: Darrschema der Abdarrzeitversuche Z 2 bis Z 7

4.2 Lösungsversuche

Die im Rahmen der Lösungsversuche durchgeführten Versuchsreihen zielten darauf ab, den Einfluß unterschiedlicher Gehalte an Vorläufern auf die Bildung der aromarelevanten flüchtigen Verbindungen im Rahmen der Maillardreaktion beim Darren dunkler Malze zu ermitteln.

Das Verhältnis von Aminosäuren zu Zuckern spielt für die Aromaqualität der entstehenden Verbindungen eine entscheidende Rolle^{117,118}, wobei ein Überschuß an reduzierenden Zuckern gegenüber Aminoverbindungen die Bildungsrate der Maillardreaktion fördert¹¹⁹.

¹¹⁷Shibamoto, T.; Bernhard, R.A.: J. Agric. Food Chem. 24 (1976), 847-852

¹¹⁸Nursten, H.E.: Food Chem. 40 (1981), 263-277

¹¹⁹O'Brian, J.; Morrissey, P.A.: Crit. Rev. Food Chem. 24 (1989), 847-852

4.2.1 Variation der Keimgutfeuchte

Um die Auswirkungen eines Überschusses an Vorläufern für die Maillardreaktion auf die Bildung geruchsaktiver Verbindungen, das Dunkelmalzaroma und die Geschmacksstabilität der daraus resultierenden Biere zu untersuchen, wurden in dieser Versuchsreihe dunkle Malze extrem hoher Lösung verwendet. Dazu wurden 3 Grünmalze unterschiedlich hoher Keimgutfeuchten von 45%, 48% und 51% hergestellt und danach nach dem Standarddarrprogramm abgedarrt. Aufgrund der verschiedenen Ausgangswassergehalte beim Darren der Versuchsansätze variierte jedoch die Dauer der 80 °C-Stufe erheblich. Um eine möglichst gleiche Vortrocknung vor dem Abdarren zu gewährleisten und eine zu hohe Enzymschädigung durch feuchte Hitze zu vermeiden, wurde zu Beginn der Darrversuche als Weberschaltbedingung eine Temperatur von 58 °C über der Horde gewählt. In Abbildung 4.3 ist das Einsetzen der Weberschaltbedingung angegeben.

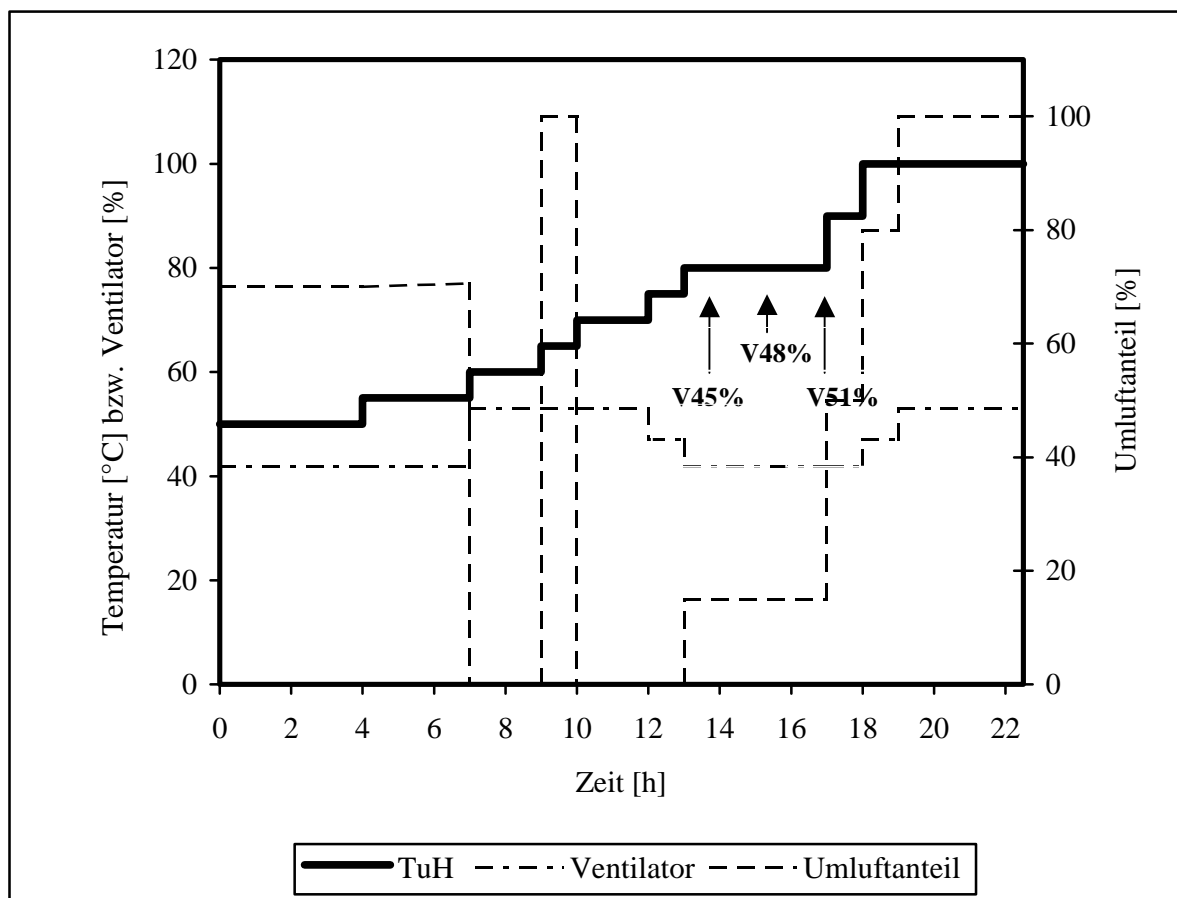


Abbildung 4.3: Darrschema der Weichgradversuche V45% bis V51%

4.2.2 Variation der 65 °C-Rast beim Schwelken

In dieser Versuchsreihe sollte das Verhältnis der Vorläufer für die Maillardreaktion zu den Zuckern hin verschoben werden, um den Einfluß eines Überschusses an reduzierenden Zuckern auf die Bildungsrate und die Aromaqualität der gebildeten flüchtigen Verbindungen im dunklen Malz und deren Auswirkung auf das Dunkelmalzaroma im dunklen Bier zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden 4 dunkle Malze hergestellt, bei denen während der Schwelkphase unterschiedlich lange bei einer Temperatur von 65 °C unter der Horde mit 100% Umluft gefahren wurde. Bei dem ersten Versuchsansatz R0 wurde die 65 °C-Stufe übersprungen und gleich von 60 °C uH auf 70 °C uH ausschließlich unter Verwendung von Frischluft aufgeheizt. Bei den weiteren Versuchen R1 bis R3 wurde bei 65 °C uH eine Rast zwischen einer Stunde (R1) und 2 Stunden (R2) bis maximal 3 Stunden (R3) bei vollem Umluftdurchsatz gehalten. Anschließend wurde nach dem Standarddarrprogramm weitergefahren. In Abbildung 4.4 ist der Zeitpunkt des Weitschaltens nach der 65 °C-Rast der einzelnen Versuchsansätze ersichtlich. Die Keimgutfeuchte des Grünmalzes betrug bei allen Versuchen 45 %.

Der Versuch R 1 stellt den Vergleichsansatz nach dem Standarddarrprogramm dar.

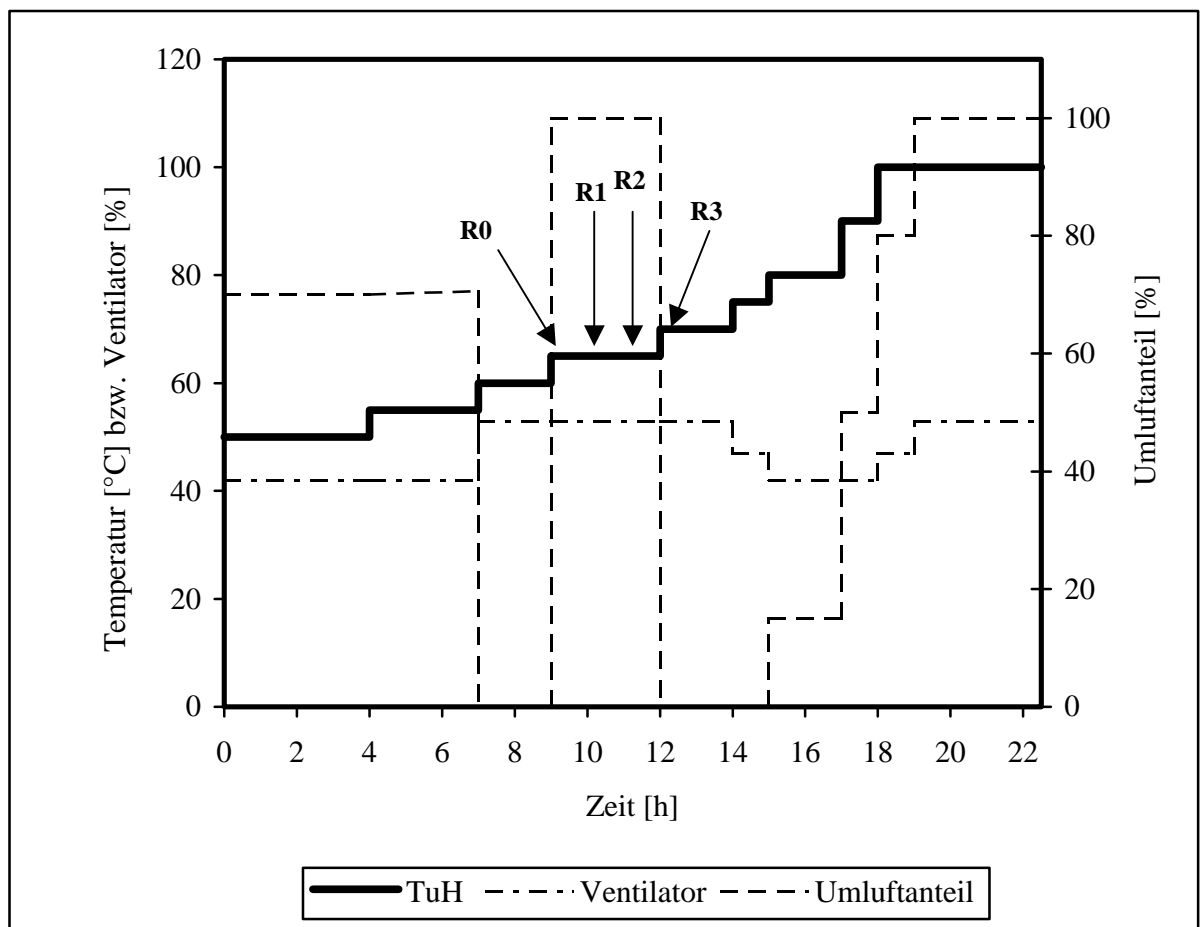


Abbildung 4.4: Darrschema der 65-°C-Rast Versuche R 0 bis R 3

5. Ergebnisse der Identifizierung von Schlüsselaromastoffen

5.1 Auswahl des Untersuchungsmaterials

Um das Spektrum der unterschiedlichen Aromarichtungen, die in dunklen Bieren vorzufinden sind, zu erfassen, wurden zunächst 20 verschiedene kommerzielle dunkle, untergärige Biere nach dem DLG-Schema verkostet und einer beschreibenden sensorischen Prüfung unterzogen. Außerdem wurde bei der Verkostung neben der verbalen Charakterisierung der Biere besonderes Augenmerk auf die Intensität und Qualität des Malzaromas in Geruch und Trunk gelegt.

Die dunklen Biere zeigten eine Vielzahl an unterschiedlichen Aromanoten und wurden von neutral über malzaromatisch, brotartig und karamelartig bis hin zu brenzlig, röstig und sogar rauchig beschrieben. Dabei fiel auf, daß sich die Biere, die den Zusatz „Schwarzbier“ enthielten, deutlich von den übrigen unterschieden. Sie wurden durchweg als etwas leer, brenzlig und wenig malzaromatisch charakterisiert und das Malzaroma als unangenehm empfunden. Auch lag die DLG-Benotung bei all diesen Bieren unter 4. Die „Schwarzbiere“ werden daher als eigenständiger Biertyp in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Sechs Biere, deren DLG-Benotung deutlich über 4 lag, wurden als malzig und karamelartig charakterisiert und wiesen alle ein intensives, als angenehm empfundenen Malzaroma auf. Die chemisch-technischen Analysen der sechs Biere finden sich im Anhang in Tabelle AH5. Aus diesen Bieren wurden nach erneuter sensorischer Prüfung im frischen und forciert gealterten Zustand die beiden besten dunklen Biere ausgewählt und diese zusätzlich über einen Zeitraum von 43 Wochen bei einer Temperatur von 20 °C gelagert und in regelmäßigen Abständen nach einem speziellen Verkostungsschema (Anhang Abbildung AH 6) verkostet.

Die Intensität des Malzaromas erfuhr bei beiden Bieren im Verlauf der Lagerung eine leichte Abnahme. Insbesondere nahm bei Bier A die Intensität im Geruch stärker ab als im Trunk.

Die Qualität des Malzaromas nahm hingegen bei beiden in den ersten Wochen leicht zu und verschlechterte sich bei Bier B danach sehr schnell, wohingegen bei Bier A erst nach etwa 30 Wochen Lagerzeit eine deutliche Abnahme der Qualität in Geruch und Trunk

festzustellen war. Beispielhaft für den Verlauf ist die Bewertung der Qualität des Malzaromas im Trunk der beiden dunklen Biere über die Lagerzeit in Abbildung 4.1 dargestellt.

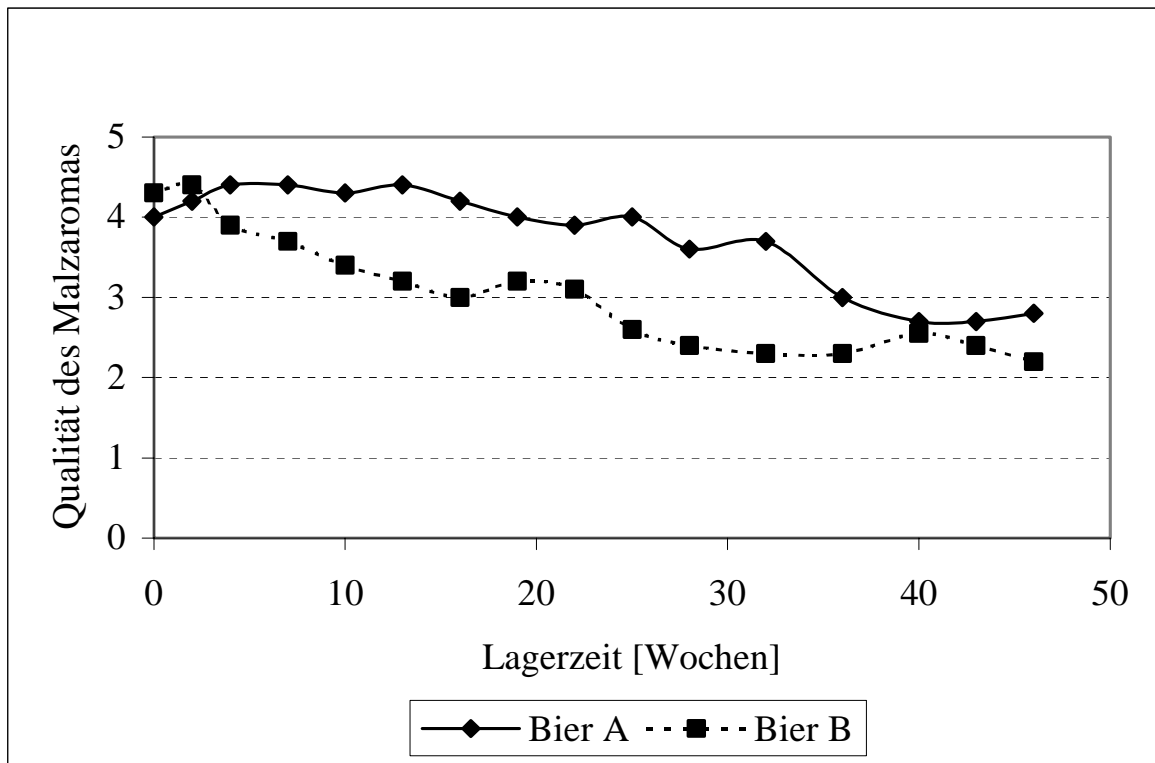


Abbildung 5.1: Veränderung der Qualität des Malzaromas in dunklen Bieren nach der Flaschenabfüllung

Aufgrund der hohen Intensität und Qualität des Malzaromas von Bier A, das über einen Zeitraum von ca. 30 Wochen sehr stabil war, wurde dieses Bier für die weiteren Untersuchungen zur Evaluierung der Schlüsselaromastoffe in dunklen malzaromatischen Bieren herangezogen.

Nach 39 Wochen Lagerzeit wies dieses Bier einen sehr intensiven erdigen bzw. krautigen Geschmacksfehler auf, der von allen Verkostern eindeutig erkannt wurde. Dieses Bier (Alterungszustand) wurde deswegen für die Ermittlung der wichtigen Aromastoffe in einem natürlich gealterten dunklen Bier herangezogen.

5.2 Identifizierung wichtiger Aromastoffe

Zur Ermittlung der wichtigen primären Aromastoffe dunkler Biere wurde die Aromaextraktverdünnungsanalyse angewandt. Dabei wird auf eine besonders schonende Arbeitsweise Wert gelegt, um mögliche Aromastoffverluste während der Aufarbeitung zu vermeiden.

Die Biere werden mit destilliertem Diethylether extrahiert (Kap. 3.1.1.1) und anschließend die flüchtigen Verbindungen von der nichtflüchtigen Matrix des Aromaextrakts durch Destillation im Hochvakuum abgetrennt (Kap. 3.1.1.2). Das erhaltene Aromadestillat wird in eine neutral/basische (NBF) und eine saure Fraktion (SF) getrennt (Kap. 3.1.1.3), beide Fraktionen aufkonzentriert, stufenweise mit Lösungsmittel wieder verdünnt und mit der on-column-Technik auf die Säule des Gaschromatographen aufgebracht und mittels GC-O untersucht (Kap. 3.1.3.1). Das Aufgeben der Probe on-column hat den Vorteil, daß der Aromaextrakt nicht unnötig hohen Temperaturen ausgesetzt wird und vollständig ohne Gefahr von Diskriminierungseffekten auf die Kapillarsäule aufgebracht werden kann.

Um falsche Bewertungen aufgrund des Elutionsverhaltens der Verbindung auf der Säule sowie Überlagerungen durch Koelutionen zu vermeiden, wurden die beiden Fraktionen auf insgesamt 3 Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität analysiert (Kap. 3.1.2.1).

Zusätzlich wurden die hochflüchtigen Bieraromastoffe mittels Aromaverdünnungsanalyse statischer Headspaceproben untersucht und bewertet (Kap. 3.1.3.3). Dies ist nötig, um die sehr leichtflüchtigen Verbindungen, die vor oder mit dem Lösungsmittelpeak eluieren und selbst beim Aufkonzentrieren an der Vigreuxkolonne Verluste erleiden, erfassen zu können.

5.2.1 Frisches dunkles Bier

Abbildung 5.2 zeigt einen typischen GC-Lauf der neutral/basischen Fraktion aus dem frischen malzaromatischen dunklen Bier A (vgl. Kap. 5.1). Die geruchsaktiven Regionen, deren Aromaeindrücke und Retentionsindizes sind in der Abbildung dargestellt. Es fällt auf, daß einige Verbindungen, wie z.B. 2-Furanmethanol, Octansäureethylester oder 2-Phenyllessigsäureethylester, die in großen Mengen vorliegen, keinen Geruchseindruck

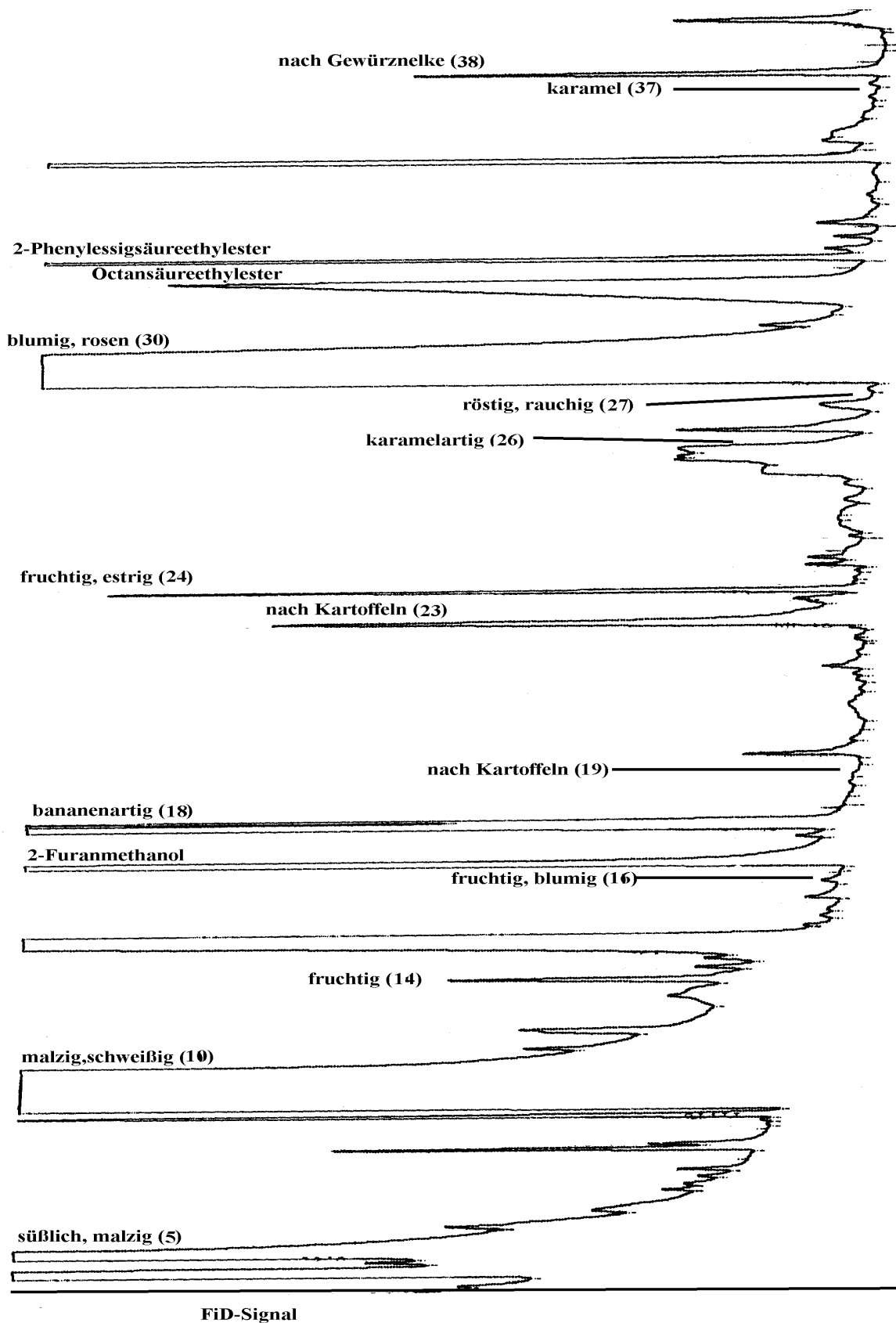


Abbildung 5.2: Gaschromatogramm der neutral/basischen Fraktion des frischen dunklen Bieres (Nummerierung entsprechend Tabelle 5.1)

vermitteln, wohingegen die aromaaktiven Regionen Nr. 16, 19, 26, 27 und 37 kein FID-Signal hervorrufen.

In der neutral/basischen Fraktion aus dem frischen dunklen Bier wurden 24 aromarelevante Verbindungen mit FD-Faktoren zwischen 4 und 1024 gefunden (Abbildung 5.3).

Dabei wiesen die Verbindungen 10 (malzig, karamelartig), 30 (blumig) und 39 (nach Aprikose) mit Abstand die höchsten FD-Faktoren auf. Mit einem FD-Faktor von 64 folgten die Aromastoffe 14 (fruchtig, blumig) und 38 (phenolisch, nach Gewürznelke).

Anhand ihrer Massenspektren und durch Vergleichsmessung der Referenzsubstanzen konnten die Peaks als 3-Methylbutanol (10), 2-Phenylethanol (30), β -Damascenon (39), Ethylbutanoat (14) und 4-Ethenyl-2-methoxyphenol (38) identifiziert werden.

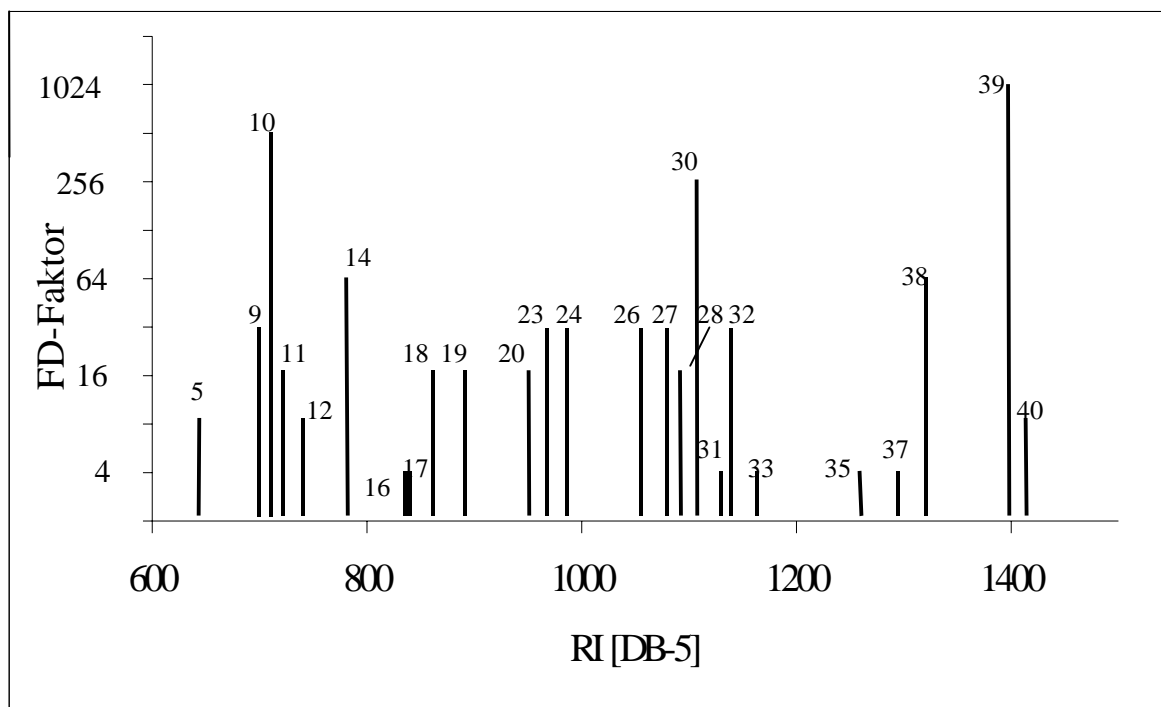


Abbildung 5.3: FD-Chromatogramm der neutral/basischen Fraktion von dunklem Bier

Die für das Malzaroma typischen Aromaeindrücke fanden sich überwiegend in den flüchtigen Substanzen mit niedrigeren FD-Faktoren wieder. Die Verbindungen 5 und 11 wurden mit süßlich-malzig und die Aromastoffe 26, 32, 33 und 37 mit karamelartig und nussig beschrieben. Einen röstigen bzw. rauchigen Geruchseindruck vermittelte die Substanz Nr. 27.

Die Identifizierung dieser Aromastoffe erwies sich als äußerst schwierig, da kaum einer Verbindung ein Peak und somit ein Massenspektrum eindeutig zugeordnet werden konnte. Einzig 2-Methylbutanol (11) konnte anhand seines Massenspektrums und 2-Methoxyphenol (27) durch Vergleich mit der Referenzsubstanz anhand des Geruchseindrucks und des Retentionsindex auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen eindeutig identifiziert werden.

Das Massenspektrum und der süßlich-malzige Geruchseindruck der Substanz 5 ließ eine Koelution zwischen 2-Methylpropanol und 3-Methylbutanal vermuten. Ein Vergleich der Geruchseindrücke und Retentionsindizes mit den Referenzsubstanzen auf beiden Kapillarsäulen konnte auch keine eindeutige Identifizierung erbringen, jedoch wies der Vergleich der Peakflächen mit den entsprechenden Aromaeindrücken und Verdünnungsstufen auf 3-Methylbutanal als ursächliche Verbindung für den Geruch hin. Durch die Ermittlung der Geruchsschwellenwerte der beiden Verbindungen konnte dieser Verdacht bestätigt werden. Dabei wurde der Geruchsschwellenwert von 3-Methylbutanal in hellem Bier und der von 2-Methylpropanol in einer bierähnlichen Matrix, hergestellt aus gefriergetrocknetem hellem Bier, das in 5 %-iger ethanolischer Lösung gelöst und mit CO₂ versetzt wurde, bestimmt (vgl. Kap. 5.4). Mit 31,5 mg/l lag der Schwellenwert des 2-Methylpropanols etwa doppelt so hoch wie der durchschnittliche Gehalt in dunklen Bieren womit ein direkter Einfluß dieses Aromastoffes auf das Dunkelbieraroma ausgeschlossen werden konnte. Aufgrund des äußerst ähnlichen Geruchseindrucks des 2-Methylpropanols ist aber ein gewisser Einfluß auf die Wahrnehmung durch additive Verstärkung nicht auszuschließen.

Der karamelartig, nach Mandeln riechenden Verbindung 26 konnte ein Massenspektrum zugeordnet werden, das dem des 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanons (Furaneol) sehr ähnlich war (Abbildung 5.4). Auch der Geruchseindruck stimmte weitestgehend mit dem des Furaneols überein, jedoch besitzen beide Verbindungen unterschiedliche Retentionsindizes auf der DB-5 Kapillare.

In jüngsten Untersuchungen von Fickert¹²⁰ konnte ein dem Furaneol in Geruchseindruck und Massenspektrum sehr ähnlicher Aromastoff, das Dihydromaltol, in Karamalz nachgewiesen werden. Ein Vergleich des Retentionsindex, des Geruchseindrucks und des Massenspektrums mit dem am Lehrstuhl für Lebensmittelchemie im Rahmen der

¹²⁰Fickert, B; Schieberle, P.: Proc. Europ. Brew. Conv., 27th Congress, Cannes 1999, S. 71-78

Dissertation von Frau Fickert synthetisierten Aromastoff erbrachte die eindeutige Identifizierung als 2,3-Dihydro-5-hydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on (Dihydromaltol).

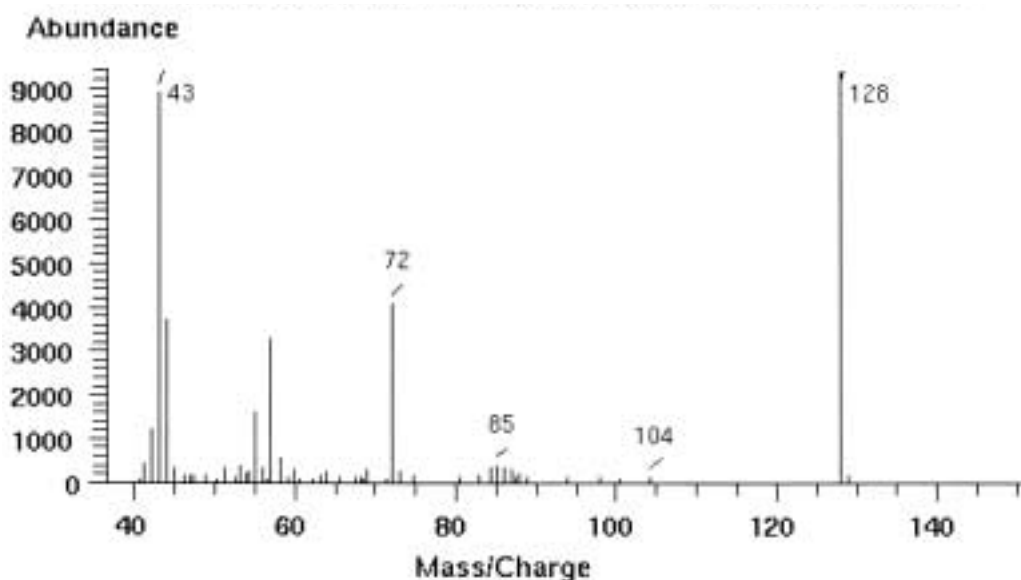


Abbildung 5.4: Massenspektrum des Dihydromaltols auf der DB-5 Kapillare

Der nußartigen, karamelartigen Verbindung 32 konnte zunächst kein eindeutiges Massenspektrum zugeordnet werden, weil sie in unmittelbarer Nähe zu 2-Phenylethanol und Octansäureethylester eluierte. Ein Vergleich der Retentionsindizes sämtlicher karamelartiger und nußartiger Geruchseindrücke unbekannter Substanzen auf den 3 Kapillaren mit in der Literatur beschriebenen Werten legte die Vermutung nahe, daß Ethylfuraneol für den Geruchseindruck verantwortlich sein könnte. Durch Vergleich mit der Referenzsubstanz anhand des Geruchseindruckes und des Retentionsindex konnte dieser Verdacht bestätigt werden.

Die Aromastoffe 33 und 37 mit karamelartigen Geruchseindrücken konnten nicht identifiziert werden.

Die restlichen Verbindungen mit FD-Faktoren zwischen 4 und 32 konnten mit Ausnahme von zwei Substanzen, aufgrund der Übereinstimmung der RI-Werte auf 2 Kapillarsäulen, des Geruchseindruckes sowie der Massenspektren identifiziert werden. Alle detektierten Aromastoffe sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Tabelle 5.1: Wichtige Aromastoffe in der neutral/basischen Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von dunklem malzaromatischem Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			DB-5	OV-1701	
5	3-Methylbutanal ¹⁾	süßlich, malzig	667	735	8
9	Diethoxyethan	fruchtig, blumig	729	769	32
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	733	844	512
11	2-Methylbutanol	malzig	---	864	16
12	Ethyl-2-methylpropanoat ²⁾	fruchtig	761	818	8
14	Ethylbutanoat	fruchtig, blumig	802	860	64
16	Ethyl-2-methylbutanoat ²⁾	fruchtig, blumig	854	908	4
17	Ethyl-3-methylbutanoat ²⁾	estrig	857	915	8
18	3-Methylbutylacetat	bananenartig	878	944	16
19	3-Methylthiopropional ²⁾	nach Kartoffeln	908	1052	16
20	unbekannt	estrig	965	---	16
23	3-Methylthiopropanol	nach Kartoffeln	980	1149	32
24	Ethylhexanoat	fruchtig, estrig	998	1063	64
26	Dihydromaltol	karamelartig, nach Mandeln	1068	---	32
27	2-Methoxyphenol ²⁾	röstig, rauchig, nach Gebäck	1091	1238	64
28	Linalool	blumig, zitrusartig	1101	1195	16
30	2-Phenylethanol	alkoholisch, blumig, rosenartig	1118	1285	512
31	unbekannt	würzig, nach Pfeffer	1139	---	4

Fortsetzung zu Tabelle 5.1:

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		
			DB-5	OV-1701	FD-Faktor
32	Ethylfuraneol ²⁾	nußartig, karamelartig	1145	---	32
33	unbekannt	karamelartig, nach Kandis	1171	---	4
35	2-Phenylethylacetat	fruchtig-blumig, malzig	1264	1378	4
37	unbekannt	karamelartig, würzig	1300	---	4
38	4-Ethenyl-2-methoxyphenol	phenolisch, nach Gewürznelke	1324	1494	64
39	β-Damascenon	nach Aprikose	1398	1519	1024
40	3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd	nach Vanille	1415	1674	8

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
- 1) Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren, der Geruchsqualität und der Schwellenwerte
 - 2) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen, anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität

In der sauren Fraktion wurden 14 weitere Aromastoffe mit FD-Faktoren ≥ 4 detektiert.

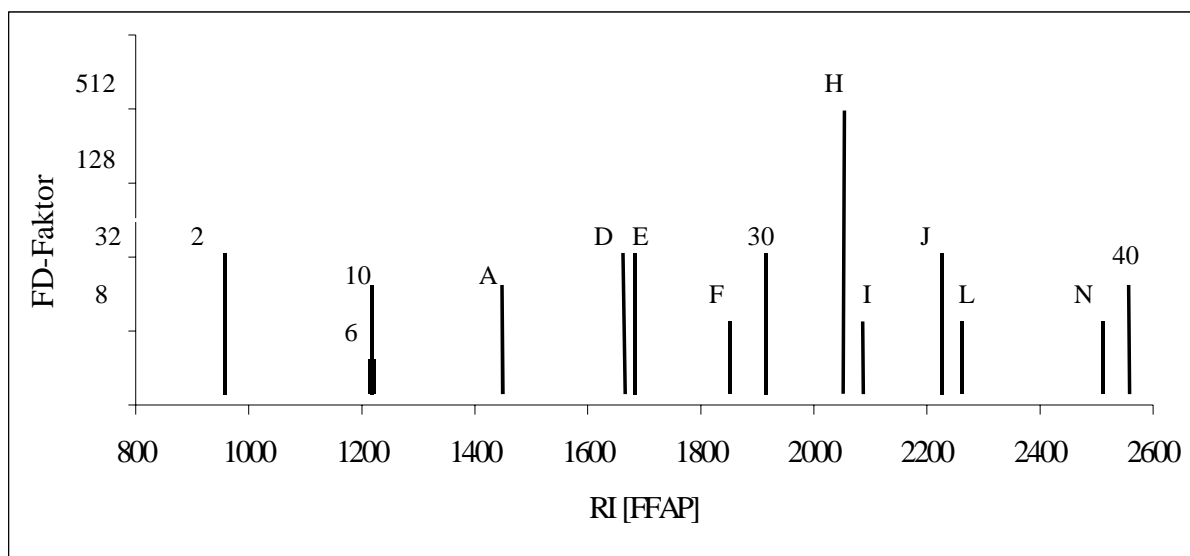


Abbildung 5.5: FD-Chromatogramm der sauren Fraktion von dunklem Bier

Wie dem FD-Chromatogramm in Abbildung 5.5 zu entnehmen ist, besaß die Verbindung H (karamelartig) mit Abstand den höchsten FD-Faktor.

Aufgrund der RI-Werte auf zwei Kapillarsäuren sowie des Vergleichs des Massenspektrums und der Aromaqualität mit der Referenzsubstanz konnte dieser Aromastoff, der maßgeblich am Malzaroma dunkler Biere beteiligt ist, eindeutig als 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon (Furaneol) identifiziert werden.

Ebenfalls malzige, karamelartige Geruchseindrücke wiesen die Verbindungen 6, 10, und I auf. Allerdings lagen diese nur mit FD-Faktoren zwischen 4 und 16 vor.

Die Identifizierungsexperimente ergaben für die Verbindungen 6 und 10, daß es sich hierbei um 2-Methylpropanol und 3-Methylbutanol handelte, die beide schon in der NBF des frischen dunklen Bieres detektiert wurden. Das „Riechen“ des 2-Methylpropanol (FD 4), welches in der neutral/basischen Fraktion mit dem wesentlich potenteren 3-Methylbutanal koeluierte, bestätigt die Vermutung, daß es ebenfalls zum süßlich-malzigen Gesamtaroma beitragen kann.

Das erhaltene Massenspektrum in der geruchsaktiven Region I und der Retentionsindex von 2070 auf der FFAP-Kapillare wiesen auf Octansäure als dominierende Verbindung in diesem Bereich hin. Der Vergleich der Aromaqualität und der relativen Peakflächen mit den entsprechenden Parametern der Referenzsubstanz (d.h. der Peak der Referenzsubstanz mit einer vergleichbaren Peakfläche des Peaks der detektierten Substanz rief am Sniffing

Port keinen Geruchseindruck hervor) konnte diese Vermutung jedoch nicht bestätigen. Der Verbindung I (mit der karamelartigen Aromanote) konnte somit kein Aromastoff zugeordnet werden.

Die Ergebnisse der Identifizierungsexperimente aller in der sauren Fraktion detektierten Aromastoffe mit einem FD-Faktor über 4 sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Durch die Aromaextraktverdünnungsanalyse statischer Headspaceproben (SHA) konnten 10 leichtflüchtige Verbindungen gerochen werden, von denen die meisten blumige oder fruchtige bzw. estrige Aromaeindrücke vermittelten. Eine Aufstellung sämtlicher Aromastoffe, die in einem maximalen Kopfraumvolumen von 20 ml ermittelt wurden, findet sich im Anhang in Tabelle AH 7 wieder.

Die Identifizierung durch Zumischung der Referenzsubstanzen in 5%iger ethanolischer Lösung und Vergleichseinspritzung sowie Zuordnung der Retentionsindizes erwies sich als schwierig, da der dominierende Ethanolpeak, je nach Headspacevolumen, die Retentionszeit der Verbindungen unterschiedlich stark nach hinten verschob. Auch störte der süßlich-alkoholische Geruchseindruck des Ethanols die nasale Wahrnehmung im vorderen Drittel des Chromatogramms.

Soweit möglich, erbrachte die Identifizierung der Aromastoffe zusätzlich zu den durch die AEVA ermittelten Substanzen noch den Acetaldehyd (süßlich) und zwei unbekannte Verbindungen 13 (malzig) und 22 (estrig, Blaubeere). Das 2-Methylbutanal wurde in 20 ml Headspacevolumen der Probe nur so schwach wahrgenommen, daß eine eindeutige Zuordnung anhand des Geruchseindrucks mit der Referenzsubstanz nicht möglich war.

Mit einem relativen FD-Faktor von 8 und somit als potentester Aromastoff in dem Kopfraum trägt das Ethylbutanoat neben den bei der AEVA ermittelten primären Aromastoffen noch zum Gesamtaroma des frischen dunklen Bieres bei.

Insgesamt überwiegen die Ethylester mit fruchtig, estrigen Aromanoten im Kopfraum der Probe.

Tabelle 5.2: Wichtige Aromastoffe in der sauren Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von dunklem malzaromatischem Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			FFAP	OV-1701	
2	Ethanol	süßlich, alkoholisch	976	---	32
6	2-Methylpropanol	fruchtig, malzig	---	743	4
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	1217	848	16
A	Essigsäure	essig, säuerlich	1449	779	16
D	3-Methylbuttersäure	käsigt, nach altem Hopfen	1675 ¹⁾	1010	(32)
E	2-Methylbuttersäure	käsigt, nach altem Hopfen	1675 ¹⁾	1015	(32)
F	Hexansäure	käsigt, schweißig	1853	---	8
30	2-Phenylethanol	blumig, zitrusartig	1927	1283	32
H	2,5 Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon	karamelartig	2045	1243	512
I	unbekannt	würzig, karamelartig	2070	---	8
J	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon ²⁾	würzig	2215	1359	32
L	unbekannt	gewürzartig	2266	---	8
N	2-Phenylethansäure	süßlich	2549	---	8
40	3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd	nach Vanille	2565	1703	16

Legende zu Tabelle 5.2:

- a) Sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert, ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen, anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
 - 1) Koelution von 2- und 3-Methylbuttersäure. FD-Faktoren der beiden Verbindungen auf OV-1701 jeweils 4
 - 2) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität

5.2.2 Frisches helles Bier

Um die wichtigen primären Aromastoffe des dunklen Bieres zu ermitteln, wurde zum Vergleich auch ein frisches helles Bier einer südbayrischen Brauerei auf seine potenten aromaaktiven Verbindungen hin untersucht.

In der neutral/basischen Fraktion des Aromaextraktes wurden dabei 15 Verbindungen mit einem FD-Faktor ≥ 4 geruchlich wahrgenommen (Tabelle 5.3). Die höchsten FD-Faktoren konnten für die Aromastoffe 10 (FD 256), mit einem malzig bzw. karamelartigen Geruchseindruck, und 39 (FD 512), der nach Aprikose roch, ermittelt werden. Mit etwas niedrigeren FD-Faktoren von 128 bzw. 64 wurden die Substanzen 30 (süßlich-blumig) bzw. 14 (fruchtig, blumig), 24 (fruchtig, estrig) und 38 (nach Gewürznelke) detektiert.

Diese Verbindungen konnten als 3-Methylbutanol (10), β -Damascenon (39), 2-Phenylethanol (30), Ethylbutanoat (14), Ethylhexanoat (24) und 4-Ethenyl-2-methoxyphenol (38) identifiziert werden.

Mit malzigem (5), (11) oder röstigem (27) Geruchseindruck, also typischen Dunkelmalzromanoten, konnten 3 Substanzen mit einem FD-Faktor von 16 in Verbindung gebracht werden. Es handelte sich dabei um die Aromastoffe 3-Methylbutanal, 2-Methylbutanol und 2-Methoxyphenol (Guajakol). Die Identifizierung dieser Verbindungen erfolgte wie unter Kap. 5.2.1 beschrieben.

Die übrigen Aromastoffe vermittelten alle blumige oder fruchtige Geruchseindrücke.

Tabelle 5.3: Wichtige Aromastoffe in der neutral/basischen Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von hellem Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			DB-5	OV-1701	
5	3-Methylbutanal ¹⁾	malzig	---	734	16
9	Diethoxyethan	fruchtig	725	768	16
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	733	845	256
11	2-Methylbutanol	malzig, fruchtig	758	863	16
12	Ethyl-2-methylpropanoat ²⁾	fruchtig	760	---	4
14	Ethylbutanoat	fruchtig, blumig	802	---	64
17	Ethyl-3-methylbutanoat ²⁾	estrig	855	915	8
18	3-Methylbutylacetat	bananenartig	879	945	8
20	unbekannt	estrig	967	---	4
24	Ethylhexanoat	fruchtig, estrig	998	---	64
27	2-Methoxyphenol ²⁾	süßlich, fleischig, röstig	1095	1238	16
28	Linalool	zitrusartig	1102	---	8
30	2-Phenylethanol	süßlich, blumig, rosenartig	1119	1284	128
38	4-Ethenyl-2-methoxyphenol	phenolisch, nach Gewürznelke	1324	1499	64
39	β -Damascenon	nach Aprikose	1397	1519	512

Legende zu Tabelle 5.3:

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
 - b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert
 - c) Geruchseindruck am Sniffing Port
 - 1) Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren, der Geruchsqualität und der Schwellenwerte
 - 2) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität
-

Die Aromaextraktverdünnungsanalyse ergab in der sauren Fraktion 10 flüchtige Verbindungen mit FD-Faktoren zwischen 4 und 64.

Den höchsten Wert von 64 erreichte dabei ein käsiger, nach altem Hopfen riechender Aromaeindruck, der auf der DB-5 Kapillare mit einem Retentionsindex von 1679 eluierte. Die Identifizierung anhand des Massenspektrums und des Retentionsindex mit Referenzsubstanzen ergab eine Koelution der 2- und 3-Methylbuttersäure (E/D) in diesem Bereich. Auf der OV-1701 eluierten beide getrennt voneinander und hier konnte nur für die 3-Methylbuttersäure ein FD-Faktor von 8 ermittelt werden. Das legt die Vermutung nahe, daß die 3-Methylbuttersäure die potentere der beiden ist. Aufgrund der fast identischen Geruchseindrücke und der sehr kurzen Elutionsfolge, auch auf der OV-1701, kann der Beitrag, den beide Säuren zu der käsigen Aromanote leisten, jedoch nicht genauer bestimmt werden. Der FD-Faktor ist deshalb im folgenden als die Summe der beiden Verbindungen zu sehen.

Mit dem nächsthöheren FD-Faktor von 32 wurden 3-Methylbutanol (malzig, karamelartig), 2-Phenylethanol (blumig) und 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon) detektiert, wobei das MS-Signal des würzig riechenden Sotolons zu schwach war und deshalb nur anhand der Retentionsindizes auf 2 unterschiedlich polaren Kapillaren und des Geruchseindrucks der Referenzsubstanz identifiziert werden konnte.

Tabelle 5.4: Wichtige Aromastoffe in der sauren Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von hellem Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			FFAP	OV-1701	
2	Ethanol	süßlich, alkoholisch	981	---	16
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	1216	843	32
A	Essigsäure	essigartig	1450	771	16
D	3-Methylbuttersäure	käsigt, nach altem Hopfen	1679 ¹⁾	1009	(64)
E	2-Methylbuttersäure	käsigt, nach altem Hopfen	1679 ¹⁾	---	(64)
F	Hexansäure	käsigt, schweißig	1853	---	8
30	2-Phenylethanol	blumig, zitrusartig	1929	1281	32
J	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon ²⁾	würzig, Paprika, Pfeffer	2219	1357	32
K	unbekannt	faulig	2250	---	8
N	2-Phenyllessigsäure	süßlich	2555	---	16

a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert, ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet

b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert

c) Geruchseindruck am Sniffing Port

1) Koelution von 2- und 3-Methylbuttersäure. FD-Faktor der 3-Methylbuttersäure auf der OV-1701 Kapillare =8

2) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität

Mit Ausnahme einer faulig riechenden Verbindung (FD 4) konnten alle in der sauren Fraktion detektierten Aromastoffe mit einem FD-Faktor ≥ 4 identifiziert werden (Tabelle 5.4).

Durch die Analyse der leichtflüchtigen Aromastoffe mittels Headspace konnten 10 Aromastoffe im frischen hellen Bier gefunden werden (Anhang: Tabelle AH 8), die mit wenigen Ausnahmen fast alle blumig oder fruchtig riechen.

Mit einem relativen FD-Faktor von 20 ist das Ethylhexanoat (estrig) der mit Abstand potenteste Aromastoff in der Fraktion der leichtflüchtigen Aromastoffe im frischen hellen Bier. Er trägt somit entscheidend zum Gesamtaroma und ganz besonders zur orthonasalen Wahrnehmung des hellen Bieres bei.

5.2.3 Forciert gealtertes dunkles Bier

Zur Ermittlung der wichtigen Aromastoffe bei der Alterung dunkler Biere wurde das dunkle malzaromatische Bier zusätzlich im forciert gealterten Zustand und nach einer Lagerdauer von 39 Wochen bei 20 °C auf seine primären Aromastoffe untersucht.

In der neutral/basischen Fraktion des forciert gealterten Bieres wurden dabei 24 geruchsaktive Regionen gefunden. Die beiden flüchtigen Verbindungen mit den höchsten FD-Faktoren konnten als 3-Methylbutanol (FD 1024) und β -Damascenon (FD 512) identifiziert werden.

2-Phenylethanol (FD 256), Ethylbutanoat (FD 64) und 2-Methylbutanol (FD 64) wiesen die nächsthöheren FD-Faktoren auf.

Neben dem mit hohen FD-Faktoren vorkommenden, malzig-karamelartigen 3-Methylbutanol und dem malzig, nach Marzipan riechenden 2-Methylbutanol wurden noch etliche andere Aromastoffe mit typischen Geruchseindrücken für ein Dunkelmalzaroma im niederen FD-Faktorbereich zwischen 4 und 32 detektiert.

Die Verbindungen 5 (süßlich, malzig), 27 (röstig, rauchig) sowie 32 (karamelartig, nussig) konnten wie schon im frischen dunklen Bier als 3-Methylbutanol, 2-Methoxyphenol und Ethylfuraneol bestimmt werden. Dagegen konnte die karamelartige Komponente 33 nicht identifiziert werden. In dieser Probe konnte das Ethylfuraneol zusätzlich anhand seiner spezifischen Massenspuren bestimmt werden.

Tabelle 5.5: Wichtige Aromastoffe in der neutral/basischen Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von forciert gealtertem dunklen Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			DB-5	OV-1701	
5	3-Methylbutanal ¹⁾	süßlich, malzig	671	735	4
9	Diethoxyethan	fruchtig, blumig	726	765	16
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	731	841	1024
11	2-Methylbutanol	malzig, nach Marzipan	766	861	64
12	Ethyl-2-methylpropanoat	fruchtig	766	817	16
14	Ethylbutanoat	fruchtig, blumig	801	861	64
16	Ethyl-2- methylbutanoat ²⁾	fruchtig, blumig	849	909	8
17	Ethyl-3- methylbutanoat ²⁾	estrig	857	913	16
18	3-Methylbutylacetat	bananenartig	880	943	4
19	3-Methylthiopropional	nach Kartoffeln	907	1052	64
20	unbekannt	estrig, nach Blaubeere	965	---	16
23	3-Methylthiopropanol	nach Kartoffeln	980	1149	8
24	Ethylhexanoat	fruchtig, estrig	998	1063	32
27	2-Methoxyphenol	röstig, rauchig, nach Gebäck	1092	1228	64
30	2-Phenylethanol	alkoholisch, blumig, rosenartig	1119	1284	1024
31	unbekannt	würzig, nach Pfeffer	1139	---	4
32	Ethylfuraneol	nußartig, karamelartig	1150	---	32
33	unbekannt	karamelartig	1178	---	4

Fortsetzung zur Tabelle 5.5:

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		
			DB-5	OV-1701	FD-Faktor
34	unbekannt	röstig, nußartig	1237	---	4
35	2-Phenylethylacetat	fruchtig-blumig, malzig	1265	1387	16
36	unbekannt	lösungsmittelartig	1277	---	4
38	4-Ethenyl-2-methoxyphenol	phenolisch, nach Gewürznelke	1323	1495	64
39	β -Damascenon	nach Aprikose	1399	1513	1024
40	3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd	nach Vanille	1416	1655	8

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
- 1) Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren, der Geruchsqualität und der Schwellenwerte
 - 2) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität

Zum ersten Mal in dieser Arbeit wurde die Verbindung 34 mit einem röstigen Aroma detektiert. Diese besaß ein ähnliches Spektrum wie Furaneol und einen Retentionsindex von 1237 auf der DB-5 Kapillare.

Neu war ebenfalls die Substanz 36 mit einem lösungsmittelartigen Geruchseinruck. Beide letztgenannten konnten aber nicht eindeutig identifiziert werden.

Eine Aufstellung aller detektierten Geruchsstoffe mit einem FD-Faktor ≥ 4 in der neutral/basischen Fraktion des forciert gealterten dunklen Bieres A findet sich in Tabelle 5.5.

Die Ergebnisse der Aromaextraktverdünnungsanalyse der sauren Fraktion des forciert gealterten dunklen Bieres sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Insgesamt wurden in dieser Fraktion 13 Aromastoffe gefunden, von denen 2-/3-Methylbuttersäure (käsigt, nach altem Hopfen) mit einem FD-Faktor von 128 auf der FFAP-Kapillare die intensivste geruchliche Wahrnehmung hervorrief. Wegen der unter 5.2.2 genannten Gründe kann der Einfluß der einzelnen Säuren auf den Aromaeindruck nicht endgültig geklärt werden, jedoch weist auch hier die 3-Methylbuttersäure auf der OV-1701 Kapillare mit einem FD-Faktor von 16 im Vergleich zur 2-Methylbuttersäure mit FD-Faktor 4 den höheren FD-Faktor auf. Dies weist wiederum darauf hin, daß die 3-Methylbuttersäure den größeren Beitrag zum Aroma leistet.

Mit einem FD-Faktor von 64 besitzt das würzig riechende Sotolon den zweithöchsten FD-Faktor. Insgesamt aber dominieren in dieser Fraktion die käsigt, schweißigen Geruchseindrücke.

Die SHA des forciert gealterten dunklen Bieres ergab 9 aromaaktive Verbindungen.

Als potenteste Aromastoffe im Kopfraum über der Probe wurden dabei das fruchtige, blumige Ethyl-2-methylpropionat bzw. das fruchtig-estriges Ethylhexanoat mit relativen FD-Faktoren von 8 identifiziert. Beide Aromastoffe tragen somit zum Gesamtaroma des forciert gealterten dunklen Bieres bei.

Neben den im Laufe der Arbeit schon ermittelten Verbindungen traten hier noch 2 unbekannte Substanzen auf, die nicht identifiziert werden konnten. Die Retentionszeiten auf der DB-5-Kapillare betragen 706 und 817. Letztere roch nach Blaubeeren bzw.

Tabelle 5.6: Wichtige Aromastoffe in der sauren Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von forciert gealtertem dunklen Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			FFAP	OV-1701	
2	Ethanol	süßlich, alkoholisch	945	---	16
6	2-Methylpropanol	malzig,süßlich	1027	743	4
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	1213	841	32
A	Essigsäure	essigartig	1450	769	8
C	Buttersäure	käsig, schweißig	1638	---	8
D	3-Methylbuttersäure	käsig, nach altem Hopfen	1676 ¹⁾	1010	126
E	2-Methylbuttersäure	käsig, nach altem Hopfen	1676 ¹⁾	---	126
23	3-Methylthiopropanol	krautig, schweflig	1729	---	8
F	Hexansäure	käsig, schweißig	1851	---	4
30	2-Phenylethanol	blumig	1926	1286	32
J	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon ²⁾	würzig, Paprika, Pfeffer	2217	1357	64
L	unbekannt	gewürzartig	2266	---	8
N	2-Phenylethansäure	süßlich	2549	1651	8

a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert, ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet

b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert

c) Geruchseindruck am Sniffing Port

1) Koelution von 2- und 3-Methylbuttersäure. FD-Faktoren auf der OV1701-Kapillaren: 3-Methylbuttersäure =16, 2-Methylbuttersäure = 4

2) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität

fruchtig, wohingegen die Geruchsnote der ersteren nur schwach wahrgenommen und nicht beschrieben werden konnte.

Eine Aufstellung aller ermittelten Aromastoffe im Kopfraum des forciert gealterten Bieres über Retentionsindex, Geruchseindruck und relativen FD-Faktor findet sich in Tabelle AH9 im Anhang wieder.

5.2.4 Gealtertes dunkles Bier

Die Aromaextraktverdünnungsanalyse des 39 Wochen bei 20 °C natürlich gealterten dunklen Bieres A ergab 24 geruchsaktive Substanzen in der neutral/basischen Fraktion.

Die mit Abstand potentesten Aromastoffe mit einem FD-Faktor von 512 wurden als 3-Methylbutanol (malzig, karamelartig), 2-Phenylethanol (blumig, rosenartig) und β -Damascenon (nach Aprikose) identifiziert, gefolgt von Ethylbutanoat (fruchtig, blumig) und 2-Methoxyphenol (rauchig, röstig) mit jeweils FD 64.

Neben 3-Methylbutanol und 2-Methoxyphenol befanden sich noch 7 weitere Aromastoffe im FD-Bereich von 4-32 mit typischen Geruchseindrücken für ein dunkles Bier in dieser Fraktion. Fünf davon wurden schon in der neutral/basischen Fraktion des frischen dunklen Bieres als 3-Methylbutanol (süßlich, malzig), 2-Methylbutanol (malzig, nach Marzipan), Dihydromaltol (karamelartig, nach Mandeln), Ethylfuraneol (nußartig, karamelartig) und eine unbekannte Verbindung (würzig/karamelartig) identifiziert. Die röstig, nußartige Komponente wurde bereits in der NBF des forciert gealterten Bieres wahrgenommen. Die übrige Verbindung 29 mit einem Retentionsindex von 1101 auf der DB-5 Kapillare wurde in den anderen Bieren nicht detektiert. Diese Substanz besaß einen FD-Faktor von 4 und einen karamelartigen Geruch.

In Tabelle 5.7 sind die Ergebnisse der Identifizierungsexperimente der flüchtigen Verbindungen der neutral/basischen Fraktion des natürlich gealterten dunklen Bieres A mit einem FD-Faktor ≥ 4 zusammengefaßt.

In der sauren Fraktion fanden sich 17 Geruchsstoffe, von denen die 2-/3-Methylbuttersäure (käsig, nach altem Hopfen) mit einem FD-Faktor von 64 als die potenteste identifiziert wurde, gefolgt von Ethanol (süßlich-alkoholisch) mit einem FD-Faktor von 32.

Tabelle 5.7: Wichtige Aromastoffe in der neutral/basischen Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von 39 Wochen altem dunklen Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			DB-5	OV-1701	
5	3-Methylbutanal ¹⁾	süßlich, malzig	675	732	8
9	Diethoxyethan	fruchtig, blumig	728	768	8
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	732	840	512
11	2-Methylbutanol	malzig, nach Marzipan	758	862	32
12	Ethyl-2-methylpropanoat	fruchtig	759	818	8
14	Ethylbutanoat	fruchtig, blumig	802	860	64
16	Ethyl-2-methylbutanoat ²⁾	fruchtig, blumig	849	905	16
17	Ethyl-3-methylbutanoat ²⁾	estrig	853	915	32
18	3-Methylbutylacetat	bananenartig	877	943	4
19	3-Methylthiopropional ²⁾	nach Kartoffeln	904	1046	32
20	unbekannt	estrig, nach Blaubeere	964	---	16
23	3-Methylthiopropanol	nach Kartoffeln	978	1149	32
24	Ethylhexanoat	fruchtig, estrig	995	1059	32
25	Phenylacetaldehyd	süßlich, blumig	1047	1185	4
26	Dihydromaltol	karamelartig, nach Mandeln	1072	---	8
27	2-Methoxyphenol	röstig, rauchig, nach Gebäck	1091	1238	64
29	unbekannt (Furaneol)	karamelartig	1101	---	4
30	2-Phenylethanol	alkoholisch, blumig, rosenartig	1116	1287	512

Fortsetzung zur Tabelle 5.7:

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		
			DB-5	OV-1701	FD-Faktor
32	Ethylfuraneol ²⁾	nußartig, karamelartig	1145	---	4
34	unbekannt	röstig, nußartig	1222	---	4
35	2-Phenylethylacetat	fruchtig-blumig, malzig	1260	1382	16
37	unbekannt	karamelartig, würzig	1285	---	4
38	4-Ethenyl-2-methoxyphenol	phenolisch, nach Gewürznelke	1317	1492	32
39	β-Damascenon	nach Aprikose	1393	1513	512

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
- 1) Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren, der Geruchsqualität und der Schwellenwerte
 - 2) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität

Mit einem FD-Faktor von 16 kamen 3 Aromastoffe vor, von denen zwei als das karamelartige Furaneol und das würzige, nach Maggi riechende Sotolon identifiziert werden konnten.

Die dritte Verbindung 19 wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit bei einem RI von 1477 auf der FFAP-Kapillaren detektiert und besaß den selben erdigen, krautigen Geruchseindruck, der für die Auswahl des gealterten Bieres verantwortlich war. Das erhaltene Massenspektrum wies auf 2-Furfural als die entsprechende Substanz hin, was aber durch Vergleich mit dem Geruchseindruck und der Peakfläche der Referenzsubstanz auszuschließen war (ähnliche Peakfläche der Meßlösung war geruchlos). Neu in der sauren Fraktion war auch die kartoffelartig/nussig riechende Verbindung B (FD 4), die auf der OV 1701 mit einem RI von 1042 auftrat. Da hier sowohl ein kartoffelartiger als auch ein nussiger Geruchseindruck nebeneinander wahrgenommen wurden, liegt die Vermutung nahe, daß hier zwei Aromastoffe koeluiieren. Die Identifizierung anhand des Massenspektrums deutete hier auf 2-Acetylfuran hin, was aber durch Vergleich anhand des sensorischen Eindruckes mit der Referenzsubstanz ausgeschlossen werden konnte. Der Geruch läßt eher auf Methional und Acetylpyrrolin als ursächliche Substanzen für die beiden Geruchseindrücke schließen. Ein Nachweis anhand spezifischer Massenspuren war aber nicht möglich. Nach Einspritzen der Referenzsubstanzen und Vergleich der Retentionszeiten und der Geruchseindrücke konnte nachgewiesen werden, daß Methional sowohl für den kartoffelartigen Geruch als auch für die erdig, krautige Note der geruchsaktiven Region 19 auf der FFAP verantwortlich war. Die Struktur der nussartig riechenden Verbindung B konnte nicht aufgeklärt werden.

Insgesamt fiel auf, daß neben käsigen, schweißigen Eindrücken hauptsächlich karamelartige Aromanoten in der sauren Fraktion des gealterten dunklen Bieres auftraten. Eine komplette Auflistung der detektierten Aromastoffe mit einem FD-Faktor ≥ 4 ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Durch die Analyse der leichtflüchtigen Aromastoffe mittels Headspace konnten 11 Aromastoffe im gealterten dunklen Bier mit überwiegend süßlichen oder fruchtigen Aromanoten gefunden werden (Anhang: Tabelle AH 10). Zusätzlich zu den bisher in dieser Arbeit im Kopfraum der Proben gefundenen Aromastoffen konnten hier noch drei weitere Verbin-

Tabelle 5.8: Wichtige Aromastoffe in der sauren Fraktion (FD-Faktor ≥ 4) von 39 Wochen altem dunklen Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	Retentionsindex (RI) auf		FD-Faktor
			FFAP	OV-1701	
2	Ethanol	süßlich, alkoholisch	935	---	32
6	2-Methylpropanol	malzig, süßlich	1099	752	16
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	1209	844	32
A	Essigsäure	essigartig	1446	772	4
19	3-Methylthiopropional ³⁾	erdig, krautig, kartoffelartig	1477	1042	16
B	unbekannt ¹⁾	nußartig	---	1042	4
C	Buttersäure	käsigt, schweißig	1635	---	4
D	3-Methylbuttersäure	käsigt, nach altem Hopfen	1674 ²⁾	1010	(64)
E	2-Methylbuttersäure	käsigt, nach altem Hopfen	1674 ²⁾	1015	(64)
26	3-Methylthiopropional	krautig, schweflig	1727	1144	32
F	Hexansäure	käsigt, schweißig	1852	---	4
26	Dihydromaltol	karamelartig, süßlich	1875	---	4
30	2-Phenylethanol	blumig	1924	1279	32
H	2,5 Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon	karamelartig	2041	1237	16
I	unbekannt	würzig, karamelartig	2060	1262	8
J	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon ³⁾	würzig, Paprika, Pfeffer	2214	1358	16
K	unbekannt	faulig	2245	---	8

Legende zu Tabelle 5.8:

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5 Kapillare nummeriert, ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
 - b) die Aromastoffe wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand der Retentionsindizes auf 2 Kapillaren, des Massenspektrums im EI-Modus und ihrer Geruchsqualität identifiziert
 - c) Geruchseindruck am Sniffing Port
 - 1) RI und Spektrum wie Acetylfuran, aber nicht Geruchsqualität (400 mg/l geruchlos bei 1 µl on-column)
 - 2) Koelution von 2- und 3-Methylbuttersäure. FD-Faktor der beiden Säuren auf der OV-1701 jeweils 4
 - 3) MS-Signal zu schwach; Identifizierung durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex auf 2 Kapillaren und der Geruchsqualität
-

dungen (3, 4 und 21) detektiert werden, wobei die Verbindung 3 mit einem relativen FD-Faktor von 8 die potenteste im Kopfraum des gealterten Bieres darstellte. Durch Zumischung der Referenzsubstanz in 5%ige ethanolische Lösung und Vergleich des Geruchseindruckes und des Elutionsverhaltens konnte die Substanz als das süßlich-malzig riechende 2-Methylpropanal identifiziert werden. Aufgrund seines hohen relativen FD-Faktors trägt es neben den bei der AEVA ermittelten primären Aromastoffen zum Gesamtaroma des gealterten dunklen Bieres bei.

Die beiden neu aufgetretenen Aromastoffe mit einem relativen FD-Faktor von 2 vermittelten eher unangenehme Aromanoten wie altes Malzaroma oder krautig und konnten beide nicht identifiziert werden.

5.2.5 Zusammenfassung

In den unterschiedlichen Bieren konnten während der Identifizierungsexperimente zur Ermittlung wichtiger Aromastoffe insgesamt über 50 verschiedene, geruchsaktive Verbindungen detektiert werden. Die meisten Aromastoffe fanden sich im 39 Wochen lang bei 20 °C gelagerten dunklen Bier mit mehr als 45 und dem frischen dunklen Bier mit über 40 Verbindungen wieder. Die wenigsten konnten im frischen hellen Bier (knapp 30) gefunden werden.

Die wichtigen Aromastoffe mit hohen FD-Faktoren der einzelnen Biere unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung kaum voneinander. Die höheren Alkohole 3-Methylbutanol und 2-Phenylethanol, die während der Gärung durch die Hefe gebildet werden¹²¹, sowie das β -Damascenon, das primär aus dem oxidativen Abbau des Carotinoids Neoxanthin entsteht¹²², variierten in den unterschiedlichen Bieren nur in der Höhe ihrer FD-Faktoren etwas. Einzig in der sauren Fraktion des frischen dunklen Bieres konnte zusätzlich zu den in dieser Fraktion üblichen Aromastoffen noch das karamelartige Furaneol mit einem FD-Faktor von 512 als Schlüsselaromastoff detektiert werden. Der FD-Faktor der 2/3-Methylbuttersäure war in der sauren Fraktion des forciert gealterten dunklen Bieres mit 128 etwas erhöht.

Über 10 Verbindungen (überwiegend im niederen FD-Bereich) konnten eindeutig Aromanoten wie malzig, karamelartig oder röstig, die typisch für das Dunkelmalzaroma im Bier sind, zugeordnet werden. Dazu zählten unter anderem Furaneol, Dihydromaltol, Ethylfuraneol, 3-Methylbutanal, 2-Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanol sowie 2-Methoxyphenol, also sowohl Aromastoffe, die hauptsächlich während der Maillardreaktion beim Darren entstehen als auch solche, die bei der Gärung gebildet werden.

Außerdem konnte gezeigt werden, daß Aromastoffe wie Vanillin, 2-Methoxyphenol, Methional oder 2- und 3-Methylbuttersäureethylester, die im Bier in sehr geringen Mengen vorliegen, zum Gesamtaroma einzelner Biere ihren Beitrag leisten. Der Einfluß des Maltols auf das Aroma dunkler Biere konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Es konnte lediglich im frischen dunklen Bier mit einem FD-Faktor von 2 detektiert werden.

5.3 Ermittlung der Aromaunterschiede

Bei den vorhergehenden Aromaextraktverdünnungsanalysen wurde immer dieselbe Menge Bier (800 ml) mit destilliertem Diethylether extrahiert und nach Destillation im Hochvakuum der Extrakt auf das gleiche Volumen eingengt. Dadurch ist es möglich, die

¹²¹Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei. Stuttgart: Enke, 6. Auflage, 1995, S. 202

¹²²Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 1992, S. 221

Aromaunterschiede anhand vergleichender Aromaextraktverdünnungsanalysen zu objektivieren.

5.3.1 Vergleich der frischen Biere

Um zu klären, welche flüchtigen Verbindungen für das Malzaroma im dunklen Bier verantwortlich sind, wurden die Ergebnisse der AEVA des frischen dunklen Bieres, das ein

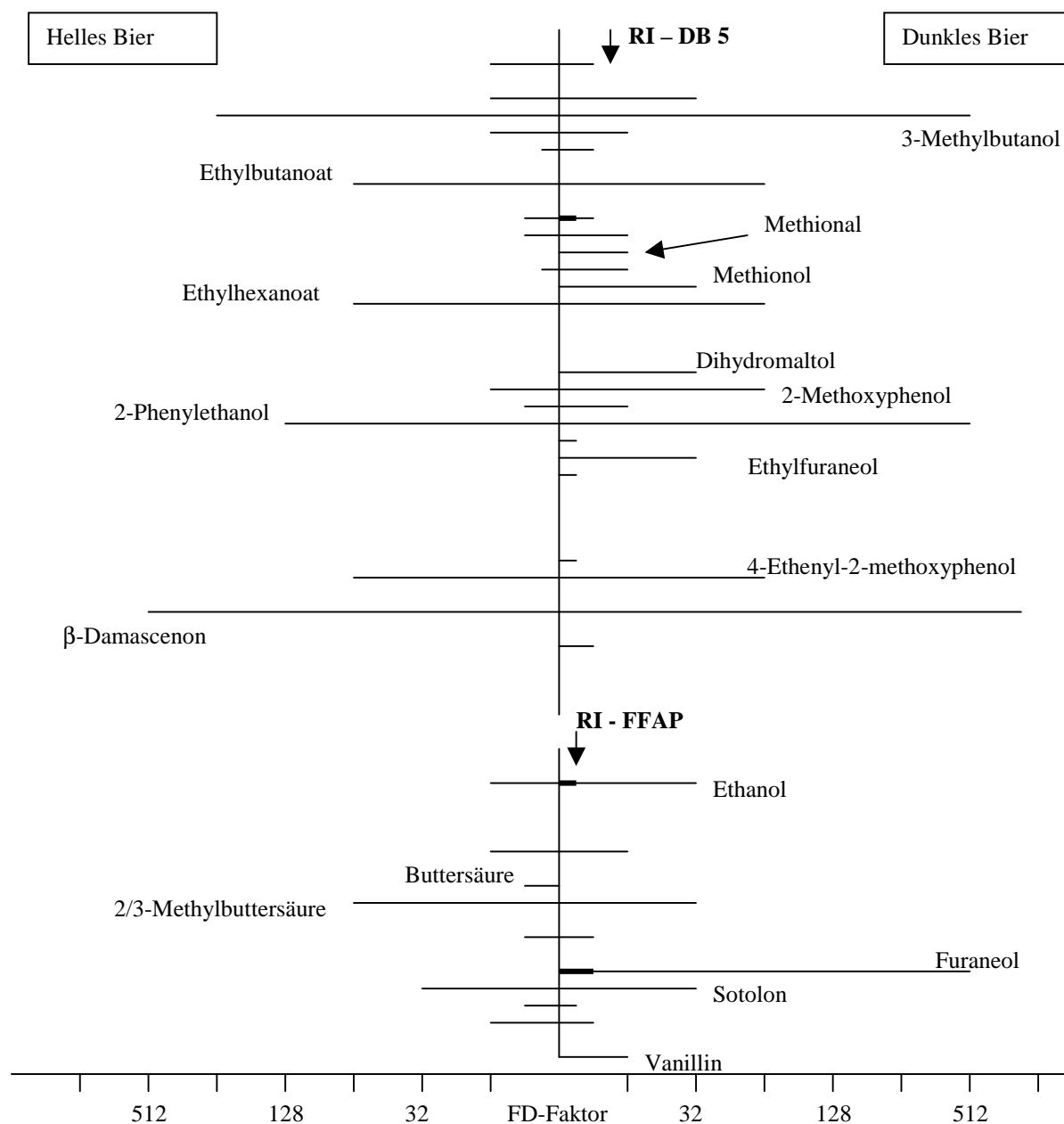


Abbildung 5.6: Vergleich der FD-Chromatogramme des dunklen und hellen Bieres

intensives, als angenehm empfundenes Malzaroma aufwies, mit denen der AEVA des frischen hellen Bieres, das relativ neutral und rein in Geruch und Trunk war, verglichen. Aus der Gegenüberstellung der FD-Chromatogramme der beiden Biere (Abbildung 5.6) sind sehr deutlich die Unterschiede zu erkennen. Zum einen waren im dunklen frischen Bier wesentlich mehr Aromastoffe detektierbar, zum anderen hatten wichtige Aromastoffe des dunklen Bieres im hellen Bier keine oder nur eine sehr geringe Bedeutung.

Einige der Aromastoffe, die im frischen dunklen Bier mit hohen FD-Faktoren bewertet wurden, zählen auch im frischen hellen Bier zu den wichtigen Aromastoffen (Tabelle 5.9). Dazu gehören v.a. β -Damascenon (nach Aprikose), das malzig-karamelartige 3-Methylbutanol und das blumig riechende 2-Phenylethanol. Ebenfalls mit hohen FD-Faktoren in beiden frischen Bieren wurden das 4-Ethenyl-2-methoxyphenol und die Ethylester Ethylbutanoat und Ethylhexanoat bewertet. Bei den Aromastoffen, die in beiden Bieren mit hohen FD-Faktoren vorliegen, handelt es sich hauptsächlich um Metaboliten der Hefefermentation, wie 3-Methylbutanol, 2-Phenylethanol, Ethylbutanoat und Ethylhexanoat.

Tabelle 5.9: Aromastoffe mit hohen FD-Faktoren in frischem hellen und dunklen Bier

Aromastoff	Geruchseindruck	FD-Faktor in ^{a)}	
		hellem	dunklem Bier
β -Damascenon	nach Aprikose	512	1024
3-Methylbutanol	malzig, karamelartig	256	512
2-Phenylethanol	blumig, rosenartig	128	512
Ethylbutanoat	fruchtig, blumig	64	64
Ethylhexanoat	fruchtig, estrig	64	64
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	nach Gewürznelke	64	64
2-Methoxyphenol	röstig, rauchig	16	64
2/3-Methylbuttersäure	käsigt, nach altem Hopfen	64	32
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon	würzig	32	32

a) die FD-Faktoren beziehen sich auf die Tabellen 5.1 – 5.4

Es konnten aber auch Unterschiede in den FD-Faktoren einiger Aromastoffe sowie

etliche Aromastoffe im dunklen Bier identifiziert werden, welche im hellen Bier gar nicht detektiert wurden. Die flüchtigen Verbindungen, die einen signifikanten Unterschied in den FD-Faktoren der beiden Biere aufwiesen, sind in nachfolgender Tabelle 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10: Aromastoffe mit signifikanten Unterschieden in den FD-Faktoren von hellem und dunklem Bier

Aromastoff	Geruchseindruck	FD-Faktor in ^{a)}	
		hellem	dunklem Bier
Ethyl-2-methylbutanoat	fruchtig, blumig	---	4
3-Methylthiopropional (Methional)	nach Kartoffeln	2	16
3-Methylthiopropanol (Methionol)	nach Kartoffeln	---	32
Dihydromaltol	karamelartig	---	32
unbekannt (RI 1139, DB-5)	würzig, nach Pfeffer	---	4
Ethylfuraneol	nußartig, karamelartig	---	32
unbekannt (RI 1171, DB-5)	karamelartig	---	4
unbekannt (RI 1300, DB-5)	karamelartig, würzig	---	4
Buttersäure	schweißig	8	---
Furaneol	karamelartig	---	512
unbekannt (RI 2060, FFAP)	würzig, karamelartig	---	8
unbekannt (RI 2266, FFAP)	gewürzartig	---	8
Vanillin	nach Vanille	---	16

a) die FD-Faktoren beziehen sich auf die Tabellen 5.1 – 5.4

Mit Ausnahme der Buttersäure, die nicht im frischen dunklen Bier detektiert werden konnte, sind alle Aromastoffe, die einen eindeutigen Unterschied in ihren FD-Faktoren aufweisen, im frischen dunklen Bier erhöht bzw. konnten nur dort nachgewiesen werden. Das läßt darauf schließen, daß für das Malzaroma in dunklen Bieren eine Neubildung von Aromastoffen mit überwiegend karamelartigem oder würzigem Charakter verantwortlich ist.

Dem nach Kartoffeln riechenden Methional konnte im frischen hellen Bier mit einem FD-Faktor von 2 praktisch keine Bedeutung zum Gesamtaroma beigemessen werden, wohin-

gegen es im frischen dunklen Bier immerhin mit einem FD-Faktor von 16 auftrat.

Zu den flüchtigen Substanzen, die nur im frischen dunklen Bier auftraten, zählten neben dem karamelartig riechenden Furaneol vor allem noch Methionol, Dihydromaltol, Ethylfuraneol und 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin).

Der Vergleich der mittels SHA ermittelten, leichtflüchtigen Verbindungen zeigte, daß neben den bereits besprochenen Verbindungen, die nur im dunklen Bier auftraten, noch eine unbekannte malzige Komponente im Kopfraum des frischen dunklen Bieres mit einem relativen FD von 4 ermittelt wurde. Dagegen wies das estrig riechende Ethylhexanoat im frischen hellen Bier mit 20 einen signifikant höheren relativen FD als im dunklen Bier (relativer FD =4) auf.

5.3.2 Vergleich des frischen dunklen und der gealterten dunklen Biere

Zur Erfassung der Aromaveränderung bei der Lagerung bzw. des Alterungsaromas dunkler Biere wurden die primären Aromastoffe von dem frischen dunklen Bier A einerseits mit denen des forciert gealterten dunklen Bieres A und zusätzlich andererseits mit den primären Aromastoffen, die in dem Bier A nach einer normalen Lagerung bei 20 °C über 39 Wochen auftraten, verglichen. Dieser Alterungszustand war durch das Auftreten einer deutlich feststellbaren Geschmacksverschlechterung des Bieres, einer unangenehm krautigen bzw. erdigen Note, die von allen Prüfern bei der sensorischen Beurteilung einheitlich wahrgenommen wurde, gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu wurde das dunkle Bier im frischen Zustand als intensiv und angenehm malzaromatisch und im forciert gealterten Zustand als etwas aufdringlich malzig und brenzlich charakterisiert.

Der Vergleich der primären Aromastoffe der drei Alterungszustände des dunklen Bieres zeigte, daß viele der Verbindungen, die im frischen dunklen Bier mit hohen FD-Faktoren auftraten, auch in den beiden anderen Bieren mit ähnlich hohen FD-Faktoren vorhanden sind (Tabelle 5.11). Die Substanzen, die hauptsächlich im Zuge des Hefestoffwechsels während der Gärung entstehen, sind allgemein für das Aroma dunkler Biere (wie auch der meisten Biere), von Bedeutung.

Tabelle 5.11: Aromastoffe mit hohen FD-Faktoren in den 3 unterschiedlichen Alterungszuständen des dunklen Bieres

Aromastoff	Geruchseindruck	FD-Faktor im dunklen Bier ^{a)}		
		frisch	forciert	alt
β-Damascenon	nach Aprikose	1024	1024	512
3-Methylbutanol	malzig, karamelartig	512	1024	512
2-Phenylethanol	blumig, rosenartig	512	1024	512
Ethylbutanoat	fruchtig, blumig	64	64	64
2-Methoxyphenol	röstig, rauchig	64	64	64
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	nach Gewürznelke	64	64	32
Ethylhexanoat	fruchtig, estrig	64	64	32
2/3-Methylbuttersäure	käsig, nach altem Hopfen	32	128	64
Sotolon	würzig	32	64	16

a) die FD-Faktoren beziehen sich auf die Tabellen 5.1 u. 5.2 sowie 5.5-5.8

Es konnten aber auch signifikante Unterschiede in den FD-Faktoren einiger Aromastoffe festgestellt und etliche Aromastoffe, die in manchen Alterungszuständen nicht vorkamen, detektiert werden.

Außerdem fiel auf, daß im forciert gealterten dunklen Bier die wenigsten aromaaktiven Verbindungen der drei Biere gefunden wurden. Das läßt vermuten, daß unter den extremen Bedingungen (40 °C) beim Forcieren einige Aromastoffe zu geruchlosen Verbindungen abgebaut werden und gleichzeitig wenig neue, riechende Verbindungen entstehen. In Tabelle 5.12 sind sämtliche flüchtigen Verbindungen mit einem signifikanten Unterschied in mindestens einem Alterungszustand aufgeführt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß wichtige Aromastoffe des frischen dunklen Bieres mit hohen FD-Faktoren im frischen Bier, sowie karamelartigem und würzigem Aromanoten mit der Alterung eine Abnahme in ihren FD-Faktoren erfahren.

Am bedeutendsten ist dabei der Aromaverlust des Furaneols, dessen FD-Faktor von 512 im frischen Zustand auf 16 im natürlich gealterten Bier abnimmt und im forciert gealterten Bier nicht mehr detektiert werden konnte.

Tabelle 5.12: Aromastoffe mit signifikanten Unterschieden in einem der drei Alterungszustände des dunklen Bieres

Aromastoff	Geruchseindruck	FD-Faktor im dunklen Bier ^{a)}		
		frisch	forciert	alt
Phenylacetaldehyd	süßlich, blumig	1	--	4
Dihydromaltol	karamelartig	32	--	8
Linalool	blumig, zitrusartig	16	--	--
unbekannt (1139, DB 5)	würzig, nach Pfeffer	4	4	--
Ethylfuraneol	nußartig, karamelartig	32	32	4
unbekannt (1171, DB 5)	karamelartig	4	4	--
unbekannt (1227, DB 5)	röstig, nußartig	--	4	4
unbekannt (1277, DB 5)	lösungsmittelartig	--	4	--
unbekannt (1300, DB 5)	karamelartig, würzig	4	--	4
Vanillin	nach Vanille	16	8	2
Buttersäure	käsigt, schweißig	--	8	4
Furaneol	karamelartig	512	--	16
unbekannt (2060, FFAP)	würzig, karamelartig	8	--	8
unbekannt (2145, FFAP)	lösungsmittelartig	--	--	8
unbekannt (2245, FFAP)	faulig	--	--	8
unbekannt (2266, FFAP)	gewürzartig	8	--	--
2-Phenylelessigsäure	süßlich	8	8	--
unbekannt (1262, OV 1701)	karamelartig	--	--	4
unbekannt (2042, OV 1701)	nußartig	--	--	4

a) die FD-Faktoren beziehen sich auf die Tabellen 5.1 und 5.2 sowie 5.5 bis 5.8

Ähnlich verhält sich das ebenfalls karamelartig riechende Dihydromaltol.

Ebenso im forciert gealterten Bier nicht mehr wahrgenommen werden konnten 2 unbekannt karamelartige, würzige Aromastoffe, die während der natürlichen Lagerung keine Aromaveränderung erfuhren. Die süßlich-blumige Note des aus dem Hopfen stammenden Linalools verschwand mit der Alterung völlig.

Fünf Verbindungen besitzen im frischen und forciert gealterten Zustand gleiche oder ähnlich hohe FD-Faktoren und erfahren erst über die Zeit eine Abnahme ihres Aromas. Da-

zu zählen vor allem Vanillin, 2-Phenyllessigsäure und Ethylfuraneol.

Acht Verbindungen erfahren mit der Alterung eine Zunahme. Sieben davon treten im frischen dunklen Bier nicht auf. Nur der süßlich, blumige Phenylacetaldehyd wird im frischen Bier gerade noch wahrgenommen und steigt im natürlich gealterten auf einen FD-Faktor von 4 an, wohingegen er im forciert gealterten Bier nicht detektiert wurde.

Im frischen dunklen Bier fehlten Buttersäure und ein unbekannter röstiger bzw. nußartiger Aromastoff, die in den beiden gealterten Bieren ähnlich hohe FD-Faktoren besaßen.

Eine unbekannte lösungsmittelartige Komponente kam nur im forciert gealterten Bier vor und 2 unbekannte Verbindungen, die lösungsmittelartig bzw. faulig rochen, traten nur im natürlich gealterten Bier auf.

Der Vergleich der mittels SHA ermittelten leichtflüchtigen Verbindungen zeigte, daß die unbekannte malzige Komponente im Kopfraum des frischen dunklen Bieres (RI 987) nur im frischen dunklen Bier auftrat. Dagegen konnte das süßlich-malzige 2-Methylpropanal nur im natürlich gealterten dunklen Bier mit einem relativen FD von 8 detektiert werden.

5.3.3 Zusammenfassung

Die meisten der primären Aromastoffe, die im dunklen Bier signifikant höhere FD-Faktoren aufweisen, vermitteln Geruchseindrücke wie süßlich, malzig, karamelartig oder ähnliche Noten, die charakteristisch für das Malzaroma eines dunklen Bieres sind und lassen deshalb einen direkten Beitrag zum Malzroma dunkler Biere erwarten. In erster Linie sind dies Furaneol, Dihydromaltol und Ethylfuraneol.

Daneben besitzen aber auch Aromastoffe mit anderen Aromanoten einen gewissen Einfluß auf das Gesamtaroma dunkler Biere. Hier sind vor allem das nach Kartoffeln riechende Methionol und das süßliche Vanillin zu nennen.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten wichtigen flüchtigen Verbindungen für das Aroma dunkler malzaromatischer Biere mit den potenten Aromastoffen eines dunklen Malzes und eines Karamelmalzes¹²³ zeigt, daß viele dieser Verbindungen, wie z.B.

¹²³Fickert, B.: TU München-Garching, Dissertation 1999

Furaneol, Dihydromaltol, Methional, Vanillin, Ethylfuraneol und die unbekannte würzige Substanz mit einem RI von 2060 auf der FFAP, direkt aus dem dunklen Malz in das Bier übergehen.

Das im Malz nicht vorkommende 3-Methylthiopropyl dürfte ein Metabolit der Hefefermentation sein, der u.a. durch die Reduktion von Methional, das aus dem dunklen Malz stammt, gebildet werden kann.

Neun Aromastoffe besitzen in allen untersuchten Bieren die höchsten FD-Faktoren und sind somit für das Aroma von untergärigen Bieren allgemein von großer Bedeutung. Die bedeutendsten davon sind β -Damascenon, 3-Methylbutanol und 2-Phenylethanol. Bei vier dieser neun Aromastoffe handelt es sich um Alkohole und Ester, die während der Gärung gebildet werden. Dagegen liegen z.B. 4-Ethenyl-2-methoxyphenol (4-VG), Guajakol und Vanillin schon im Malz mit höheren FD-Faktoren¹¹⁹ vor. Diese 3 Verbindungen entstehen beim thermischen Abbau der Ferulasäure und gehen durch Oxidation bzw. Decarboxylierung auseinander hervor¹²⁴.

Mit der Alterung nehmen einerseits die FD-Faktoren wichtiger Aromastoffe für das Malzaroma dunkler Biere (v.a. Furaneol und Dihydromaltol) ab, andererseits werden auch einige Verbindungen mit niederen FD-Faktoren und überwiegend unangenehmeren Geruchsnoten mit der Zeit neu gebildet.

Dabei fällt auf, daß die Verbindungen, die überwiegend aus dem dunklen Malz ins Bier übergehen, nur im natürlich gealterten Zustand einer Abnahme unterliegen, wohingegen andere Aromastoffe nur im forcierten Bier fehlen.

Die Unterschiede in der Aromazusammensetzung der für das Malzaroma ursächlichen Verbindungen zwischen dem dunklen Bier A im forciert gealterten Zustand und nach einer Lagerzeit über 39 Wochen bei 20 °C sind beträchtlich.

Der Vergleich des frischen mit den gealterten dunklen Bieren deutet darauf hin, daß für die geschmackliche Veränderung von dunklem Bier einerseits ein „Aromaverlust“ wichtiger malzaromatischer Aromastoffe (v.a. im forciert gealterten Bier) und andererseits eine Neubildung röstiger, nußartiger und unangenehmer Noten verantwortlich ist.

¹²⁴Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 4. Aufl., 1992, S. 329

5.4 Ermittlung von Schwellenwerten

Zur sensorischen Überprüfung der Aromarelevanz der identifizierten Aromastoffe dient die Ermittlung ihrer Aromawerte.

Als Grundlage für die Berechnung der Aromawerte müssen die Schwellenwerte der jeweiligen Aromastoffe im Bier ermittelt und eine möglichst exakte Quantifizierung der Aromastoffe durchgeführt werden. Die Quantifizierung erfolgt dabei für die in den technologischen Versuchen hergestellten Biere anhand der im Kapitel 3.2 beschriebenen analytischen Methoden.

Als Matrix für die Zumischungen werden Biere ausgewählt, welche die betreffende Verbindung nicht oder nur in geringen Mengen enthalten. So können zum Beispiel typische Malzaromastoffe zu einem hellen, wenig malzaromatischen Bier und Alterungsaromastoffe zu frischem Bier, welches diese Verbindungen nur in unbedeutenden Mengen enthält, zugesetzt werden.

Typische Gärungsnebenprodukte, wie die höheren Alkohole 3-Methylbutanol und 2-Methylpropanol oder viele Ester, liegen in jedem normal vergorenen Bier in relativ hohen Mengen vor, wodurch eine zuverlässige Schwellenwertbestimmung dieser Verbindungen in Bier problematisch ist. Deshalb wurde der Schwellenwert von 2-Methylpropanol, der auch zur Unterscheidung von 3-Methylbutanal bei der Identifizierung benötigt wurde, in einer möglichst dem Biergeschmack ähnlichen Matrix, die 2-Methylpropanol nur in geringen Mengen enthält, ermittelt.

Dazu wurde helles Bier (Weihenstephaner Original) gefriergetrocknet und der Rückstand in 5%-iger ethanolischer Lösung wieder gelöst und mit CO₂ auf 1 bar gespundet. Der Gehalt an 2-Methylpropanol in der Matrix entsprach etwa einem Zehntel der Ausgangskonzentration im Bier und viele leichtflüchtige Ester konnten hierin gar nicht mehr nachgewiesen werden (Tabelle AH 11).

Aufgrund der oft recht großen Unterschiede von Geruchsschwellen in einer lebensmittelanalogen Matrix, verglichen mit den in Luft ermittelten Werten, sollte der FD-Bereich für die Auswahl der Aromastoffe, die anhand ihrer Aromawerte überprüft werden sollten, nicht zu eng gewählt werden. Es wurde deshalb versucht, die Schwellenwerte aller

identifizierten flüchtigen Verbindungen, die mit einem FD-Faktor ≥ 32 in einem der Biere detektiert wurden, zu ermitteln. Zusätzlich wurden die Werte von Decansäureethylester, Ethyl-2-methylbutanoat und 2-Methylpropanol ermittelt, weil sie zur Unterscheidung zweier Aromastoffe bei der Identifizierung benötigt wurden.

Der Schwellenwert von Vanillin wurde ermittelt, um den Aromabeitrag im dunklen Bier näher zu bestimmen, weil es im hellen Bier nicht detektiert werden konnte.

Die Streckeraldehyde 3-Methylbutanal, 2-Methylbutanal und Phenylacetaldehyd wurden ebenso untersucht, weil sie malzig-süßliche Aromaeindrücke vermitteln und durch additive Verstärkung zu der süßlichen Alterungsnote in hellem Bier beitragen.¹²⁵

Ebenso wurde der Aromawert der leichtflüchtigen Verbindungen 2-Methylpropanal und Ethylhexanoat bestimmt, da sie im gealterten dunklen bzw. im frischen hellen Bier mit signifikant höheren relativen FD-Faktoren bewertet wurden.

In Tabelle 5.13 sind die Unterschiedsschwellen der ausgewählten Bieraromastoffe in Bier zusammengestellt.

Tabelle 5.13: Unterschiedsschwellenwerte ausgewählter Bieraromastoffe in hellem Bier

Aromastoff	Geruchseindruck	Schwellenwert ^{a)} [µg/l]	Ref. ^{b)}
β-Damascenon	nach Honig	0,002 ¹⁾	(1)
3-Methylbutanol	malzig	34000	(2)
2-Phenylethanol	süßlich-blumig	10000	(2)
Ethylacetat	süßlich, lösungsmittelartig	9000	(3)
Ethylbutanoat	fruchtig, blumig	59	(3)
3-Methylbutylacetat	nach Banane	600	(3)
2-Methoxyphenol	rauchig	8,4	
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	phenolisch, gewürzartig	470	(3)
Ethylhexanoat	fruchtig, estrig	100	(3)
3-Methylbuttersäure	käsig, schweißig	484	(2)
2-Methylbuttersäure	ranzig	796	(2)

¹²⁵Thum, B.; Miedaner, H.; Narziß, L., Back, W.: Proc. 25th Congr. Eur. Brew. Conv. 1995

Fortsetzung Tabelle 5.13:

Aromastoff	Geruchseindruck	Schwellenwert ^{a)}	Ref. ^{b)}
		[µg/l]	
Maltol	karamelartig	4450	(6)
Sotolon	nach Maggi	50	
Furaneol	karamelartig	790	(4)
Methional	nach Kartoffeln	3,5	(4)
Methionol	nach Kartoffeln	710	(4)
Vanillin	nach Vanille	125	(4)
2-Methylpropanol	süßlich, malzig	31500 ²⁾	
Ethyldecanoat	fruchtig	500	(4)
Acetaldehyddiethylacetal	süßlich, lösungsmittelartig	820	(4)
Ethylisovalerat	fruchtig, gummiartig	7,8	(4)
Ethyl-2-methylbutyrat	fruchtig-estrig	6,1	(4)
2-Methylpropanal	süßlich, malzig	65	(5)
3-Methylbutanal	malzig, dumpf	45	(5)
2-Methylbutanal	malzig, blumig	35	(5)
Phenylacetaldehyd	süßlich	77 ³⁾	(2)
Buttersäure	käsige	896	(2)

a) Referenz: (1) Buttery et al.¹²⁶, (2) Preuß¹²⁷, (3) Kümpfbeck¹²⁸, (4) Morawe¹²⁹, (5) Jäger^{130,131}, (6) Thum¹³²

1) Schwellenwert in Wasser

2) Unterschiedsschwelle in gelöstem Lyophilisat von Bier

3) Unterschiedsschwelle in dunklem Bier

5.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Ein Vergleich der Ergebnisse mit der Quantifizierung der dunklen Biere im technologischen Teil zeigt, daß mengenmäßig Ethylacetat und die höheren Alkohole 3-Methylbutanol und 2-Phenylethanol in den dunklen Bieren dominieren.

¹²⁶Buttery, R. G. et al.: J. Agric. Food Chem. 38, 1999, 336-340

¹²⁷Preuß, Th.: TU-München-Weihenstephan, Diplomarbeit 1996

¹²⁸Kümpfbeck, K. H.: TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1997

¹²⁹Morawe, Th.: TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1999

¹³⁰Jäger, K.: TU-München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1995

¹³¹Thum, B.; Miedaner, H.; Narziß, L., Back, W.: Proc. 25th Congr. Eur. Brew. Conv. 1995

¹³²Thum, B.: TU München-Weihenstephan, unveröffentlichte Ergebnisse, 1999

Ebenfalls in hohen Konzentrationen von mehreren mg/l liegen Methionol, 2-Methylpropanol, 2-Methylbutanol und der Acetaldehyd im dunklen Bier vor.

Mit Konzentrationen von 1-5 µg/l zählen die Aldehyde Methional, 2-Methylbutanal, 2-Methylpropanal und 3-Methylbutanal zu den Spurenkomponenten in dunklen Bieren. Weitere Aromastoffe, die im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifiziert werden konnten, liegen möglicherweise in noch niedrigeren Konzentrationen vor (2-Methoxyphenol, β -Damascenon, Vanillin, Dihydromaltol, Ethylfuraneol).

Eine Auflistung der maximalen und minimalen Werte sämtlicher analytisch quantifizierter Aromastoffe während der technologischen Versuche zeigt Tabelle 5.14.

Tabelle 5.14: Gehalte der Aromastoffe der frischen dunklen Biere aus den technologischen Versuchen

Aromastoff	Konzentrationen [µg/l]	
	min.	max.
Methionol	8102	22354
Ethylhexanoat	216	505
Ethylbutanoat	75	206
Furaneol	567	2672
3-Methylbuttersäure	879	1453
2-Phenylethanol	12636	22275
Buttersäure	436	1586
3-Methylbutanol	37151	47176
Methional	1,0	5,0
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	285	499
Phenylacetaldehyd	3,8	77,4
3-Methylbutanal	4,4	27,6
2-Methylpropanol	8323	14007
2-Methylpropanal	4,7	23,8
2-Methylbutanal	1,2	9,7
2-Methylbutanol	12495	17521
Ethylacetat	15812	57417
2-Methylpropylacetat	33	158

Fortsetzung Tabelle 5.14:

Aromastoff	Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$]	
	min.	max.
3-Methylbutylacetat	1405	5511
2-Methylbutylacetat	148	404
Ethylhexanoat	176	303
2-Phenylethylacetat	294	1384
Acetaldehyd	3603	9104
Iso-Buttersäure	373	794
Hexansäure	2379	3220
Phenyllessigsäure	412	574
Maltol	618	4617

Im Vergleich dazu ergab die Berechnung der Aromawerte der ausgewählten Substanzen (vgl. Tabelle 5.13) in frischen dunklen Bieren den höchsten Wert für das kartoffelartig riechende Methionol, gefolgt von den Fruchtestern 3-Methylbutylacetat, Ethylacetat, Ethylhexanoat und Ethylbutanoat, sowie dem karamelartig riechenden Furaneol und der schweißigen Verbindung 3-Methylbuttersäure. Dagegen traten die Aromastoffe 2-Phenylethanol, 3-Methylbutanol und 4-Ethenyl-2-methoxyphenol, die bei der AEDA mit hohen FD-Faktoren bewertet wurden, aufgrund ihrer niedrigen Aromawerte in ihrer Bedeutung zurück.

Aromastoff	Aromawerte		
	min.	max.	Alterung
Methionol	11,4	31,5	8,7
3-Methylbutylacetat	2,3	9,2	9,6
Ethylacetat	1,8	6,3	7,9
Ethylhexanoat	2,2	5,1	2,0
Ethylbutanoat	1,3	3,5	5
Furaneol	0,7	3,4	6,1
3-Methylbuttersäure	1,8	3,0	
2-Phenylethanol	1,3	2,2	2,5

Aromastoff	Aromawerte		
	min.	max.	Alterung
Buttersäure	0,5	1,8	
3-Methylbutanol	1,1	1,6	1,8
Methional	0,3	1,4	14,9
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	0,6	1,1	0,1
Phenylacetaldehyd	0,05	1,0	1,5 ¹⁾
Maltol	0,14	1,0	0,04
3-Methylbutanal	0,1	0,6	2,2
2-Methylpropanol	0,3	0,4 ²⁾	
2-Methylpropanal	0,02	0,4	3,0
2-Methylbutanal	0,03	0,3	1,1

1) berechnet anhand des Schwellenwertes in dunklem Bier

2) berechnet anhand des Schwellenwertes in gelöstem Lyophilisat aus hellem Bier

Für die Aromastoffe Dihydromaltol, Sotolon und Ethylfuraneol, die mit karamelartig, nussig oder würzig relevante Geruchseindrücke für das Gesamtaroma dunkler Biere vermitteln, konnten aufgrund fehlender quantitativer Daten keine Aromawerte berechnet werden. Eine exakte Aussage über deren Einfluß auf das Malzaroma dunkler Biere ist deswegen noch nicht möglich.

Die malzig riechenden Verbindungen 2-Methylpropanal sowie 2- und 3-Methylbutanal, die zu den wichtigsten Aromastoffen in dunklen bzw. Caramelmalzen zählen, tragen mit Aromawerten unter 1 dagegen als Einzelsubstanzen nicht direkt zum Malzaroma dunkler frischer Biere bei. Anhand der Maximalwerte kann aber in manchen dunklen Bieren aufgrund der additiven Verstärkung von einem Aromabeitrag der Carbonylverbindungen ausgegangen werden.

Ebenfalls konnte kein entscheidender Einfluß von N-Heterozyklen, Furanen und Pyrrolen, die das Malzaroma entscheidend mitprägen sollen, gefunden werden.

Eine nähere Betrachtung der wichtigsten Aromastoffe für das Aroma frischer malzaromatischer dunkler Biere zeigt, daß neben der alkoholischen Gärung die Maillardreaktion und der Streckerabbau eine große Rolle bei der Ausbildung des charakteristischen Aromas spielen.

So ist die Herkunft des Methionols zum Teil durch die enzymatische Reduktion des Methionals, das durch die Streckerreaktion aus Methionin entsteht, zu dem korrespondierenden Alkohol zu erklären.

Die beiden Ester Ethylhexanoat und Ethylbutanoat entstehen ebenfalls während der biochemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.

Furaneol entsteht beim Erhitzen von Zuckern im Rahmen der Maillardreaktion. Wahrscheinlich ist dabei die Bildung aus Zuckerbruchstücken wie 2-Oxopropanal und Hydroxy-2-pyranon nach Hofmann.¹³³

Neueren Untersuchungen in Modellsystemen zur Folge entsteht die 3-Methylbuttersäure, die auch schon im Caramelmalz einen wichtigen Aromastoff darstellt, aus dem Enaminol-Intermediat des Strecker-Abbaus aus Leucin¹³⁴.

Während der natürlichen Alterung der frischen dunklen Biere können die Aromawerte einiger Verbindungen zunehmen. Die höchsten Aromawerte in gealtertem dunklen Bier erzielen dabei Methional, 3-Methylbutylacetat, Ethylacetat, Furaneol, Ethylbutanoat und 2-Methylpropanal.

Der Einfluß von Methionol, Ethylhexanoat und 3-Methylbuttersäure auf das Aroma dunkler Biere nimmt mit der Alterung etwas ab.

Die malzig riechenden Verbindungen 2-Methylpropanal sowie 2- und 3-Methylbutanal, können im alten dunklen Bier im Gegensatz zu den frischen Bieren alle ihre Aromawerte erreichen oder sogar deutlich übersteigen und tragen somit entscheidend zum Malzaroma dunkler gealterter Biere bei. Zieht man die additiven Effekte, die diese ähnlich riechenden „Alterungscarbonyle“ aufeinander besitzen, in Betracht, so erhöht sich der Einfluß noch, den diese Verbindungen auf das Gesamtaroma alter dunkler Biere besitzen.

¹³³Hofmann, T.: Charakterisierung intensiver Geruchsstoffe in Kohlenhydrat/Cystein-Modellreaktion und Klärung von Bildungswegen. Dissertation, DFA Garching, 1995

¹³⁴Hofmann, T.; Münch, P.; Schieberle, P.: J. Agric. Food Chem., 2000

6 Ergebnisse und Diskussion der Darrversuche

6.1 Unterschiedliche Abdarrtemperaturen

Um die Auswirkungen der maximalen Abdarrtemperatur dunkler Malze auf das Malzaroma, die Geschmacksstabilität und die Bildung aromarelevanter Verbindungen der daraus resultierenden Biere zu untersuchen, wurden 5 Darrversuche, wie unter 4.1.1 beschrieben durchgeführt. Die Bezeichnungen der einzelnen Darrversuche entsprechen den in Abbildung 4.1 verwendeten Abkürzungen.

6.1.1 Die Malze

Aus den Malzen der Abdarrversuche wurde jeweils eine Durchschnittsprobe gezogen, diese chemisch-technisch analysiert und der Gehalt an Streckeraldehyden gaschromatographisch bestimmt.

6.1.1.1 Chemisch-technische Analysen

In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der chemisch-technischen Malzanalysen der Darrmalze aufgeführt.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Darrmalz

	T 95	T 100	T 105	T 110	T 115
Wassergehalt [%]	3.4	3.2	2.8	2.5	2.3
Extrakt lftr. [%]	78.0	77.6	77.2	77.0	75.6
Extrakt wfr. [%]	80.7	80.2	79.4	79.0	77.4
Mehl – Schrot Differenz EBC [%]	2.6	3.0	3.3	3.7	4.7
Viscosität [mPas] (bez. auf 8,6 %)	1.538	1.541	1.614	1.658	1.700
Friabilimeterwert [%]	65.3	68.2	67.2	67.9	68.2
Friabilimeter ganz glasig [%]	0.9	0.3	0.3	0.9	0.6
Friabilimeter teilglasig [%]	33.8	31.5	32.5	31.2	31.2
Verzuckerungszeit [min.]	10-15	10-15	>20	>20	>20
Endvergärungsgrad [%]	74.1	72.0	64.5	58.8	48.0
Ablauf der Würze	klar	klar	opal	opal	opal

Fortsetzung Tabelle 6.1:

Geruch der Maische	normal	normal	normal	normal	normal
Geschmack der Würze	normal	normal	normal	normal	normal
Ablaufzeit 300ml Grobschrotwürze	50	50	50	50	50
Farbe (photometrisch) [EBC]	13	19	28	33	40
pH der Kongreßwürze	5.71	5.69	5.63	5.58	5.51
Eiweiß wfr. [%]	12.0	11.8	11.8	11.8	12.0
löslicher Stickstoff [mg/100gMTrS]	820	759	696	635	561
Eiweißlösungsgrad [%]	42.8	40.4	37.0	33.7	29.3
FAN [mg/100gMTrS]	172	166	128	85	81
VZ 45 °C [%]	43.9	40.9	38.1	35.8	33.0
TBZ	77	106	134	148	168

Die chemisch-technischen Analysen der Malze zeigen eine deutliche Verringerung des Wassergehaltes mit zunehmender Abdarrtemperatur.

Ebenso verringert sich der Extraktgehalt der Kongreßwürzen mit steigender Temperatur, wobei die Erhöhung der Abdarrtemperatur von 110 °C auf 115 °C denselben Extraktverlust wie zwischen 95 °C und 110 °C hervorruft.

Die cytolytische Lösung der Malze wird mit steigender maximaler Abdarrtemperatur beeinträchtigt, was die deutlichen Anstiege der Mehlschrotdifferenz und der Viskosität belegen. Die Friabilimeterwerte deuten allgemein auf eine etwas mangelhafte Mürbigkeit der Malze hin, zeigen aber zwischen den einzelnen Abdarrtemperaturen keine signifikanten Unterschiede.

Die Schädigung der amylytischen Enzyme mit steigenden Abdarrtemperaturen macht sich durch längere Verzuckerungszeiten und einen starken Abfall des Endvergärungsgrades bemerkbar.

Mit der Erhöhung der Temperatur erfährt die nicht-enzymatische Bräunung eine Zunahme. Dementsprechend steigt auch die Farbe der Malze linear mit der Abdarrtemperatur an, wie in Abbildung 6.1 zu sehen ist. Die Farbwerte bei Abdarrtemperaturen von 95 °C bis 100 °C stimmen mit den Normwerten für dunkles Malz gut überein.

Mit steigender Abdarrtemperatur fällt der pH-Wert ab, was auf sauer reagierende Melanoidine zurückzuführen ist.

Die Abnahme des löslichen Stickstoffes, des Eiweißlösungsgrades und der VZ 45 °C mit steigender Temperatur weisen auf eine zunehmende Enzymschädigung hin. Die Werte der

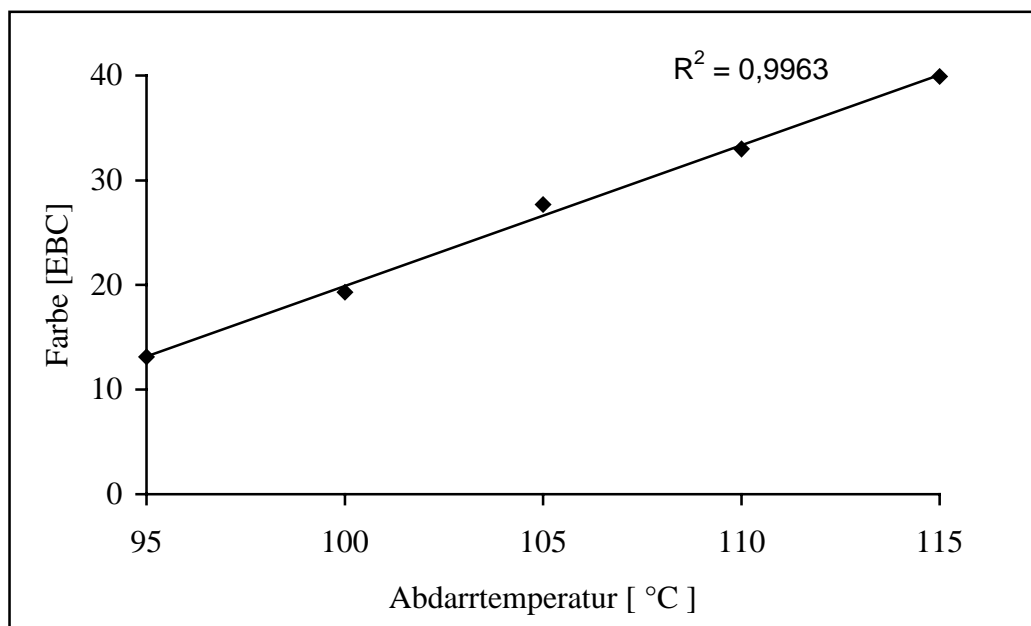


Abbildung 6.1: Farbe der Malze bei unterschiedlichen Abdarrrtemperaturen

VZ 45 °C liegen aber mit 33 und darüber noch in der Norm.

Auf die Reaktion von Aminosäuren zu Maillardprodukten ist die Abnahme des freien Aminostickstoffs zurückzuführen, wobei zwischen den 100- und 105 °C-Malzen sowie den 105- und 110 °C-Malzen eine deutliche Absenkung des Gehaltes festzustellen ist.

Die TBZ steigt ähnlich der Werte der Farben mit der Abdarrrtemperatur an.

6.1.1.2 Streckeraldehyde im Darrmalz

Die Veränderungen der untersuchten Streckeraldehyde 2-Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal mit der Abdarrrtemperatur in den unterschiedlichen Malzen sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Streckeraldehyde im Darrmalz unterschiedlich hoher Abdarrrtemperatur

Aldehyde [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	T95	T100	T105	T110	T115
2-Methylpropanal	181	514	930	507	326
2-Methylbutanal	615	939	1304	1029	847
3-Methylbutanal	2048	2405	2344	1435	959

Die im Verlauf der Maillardreaktion und des Streckerabbaus gebildeten Aldehyde zeigen bis zu einer Abdarrtemperatur von 105 °C einen Anstieg mit der Temperatur beim Abdarren. Bei höheren Temperaturen nehmen sie wieder stark ab, was entweder durch Austreiben der flüchtigen Aldehyde aus dem Darrmalz oder durch eine vermehrte Weiterreaktion der reaktiven Aldehydverbindungen mit den im Malz zahlreich vorhandenen möglichen Reaktionspartnern (Lewis-Basen) z.B. CH-acide Verbindungen oder Amine.

Dabei fällt auf, daß im Gegensatz zu den anderen beiden Aldehyden das malzig-schweißig riechende 3-Methylbutanal nur relativ gering ansteigt und nach seinem Maximum zwischen 100 °C und 105 °C bei noch höheren Temperaturen weit unter die Konzentration des Versuches T95 fällt.

6.1.2 Die Würzen

Die bei unterschiedlicher maximaler Abdarrtemperatur abgedarrten dunklen Malze wurden mit einem Schüttungsanteil von 75% verbraucht und die daraus resultierenden Würzen und Biere untersucht.

6.1.2.1 Chemisch-technische Analysen

Der Gesamtstickstoffgehalt der Würzen nimmt mit der Abdarrtemperatur tendenziell etwas ab, liegt aber mit 1200 mg/l im Normbereich. Der freie Aminostickstoff erfährt aufgrund der Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren eine ähnliche Abnahme wie in den entsprechenden Malzen. Zwischen 100 °C und 105 °C sowie 105 °C und 110 °C zeigt sich auch hier die stärkste Abnahme des FAN.

Die Farbwerte der Kühlmittewürzen zeigen im Gegensatz zu den Farbwerten der Kongreßwürzen einen exponentiellen Anstieg auf einem um knapp 100 % höheren Niveau. Die pH-Werte nehmen mit steigender Abdarrtemperatur durch die vermehrte Bildung von Melanoidinen ab. Sie liegen im Schnitt um 0,2 pH-Einheiten tiefer als in der Kongreßwürze.

Eine exponentiell ansteigende Tendenz, ähnlich wie bei den Malzen, zeigen die Werte der Thiobarbitursäurezahl der Kühlmittewürzen. Jedoch liegen die Werte um zirka 70 höher

und der Anstieg fällt hier etwas moderater aus.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Kühlmittewürzen

	T95	T100	T105	T110	T115
Extrakt [GG-%]	13,59	13,41	13,45	13,61	13,48
Extrakt [GV-%]	14,31	14,10	14,15	14,34	14,19
Gesamtstickstoff [mg/100 ml]*	126,1	123,5	114,3	108,3	102,2
FAN [mg/100 ml]*	27,6	26,3	22,2	19,4	16,9
Farbe [EBC]	27	36	50	60	79
pH	5,6	5,55	5,45	5,4	5,3
TBZ	140	160	187	201	208

*Die Werte sind auf 12,0 GG-% berechnet

6.1.2.2 Streckeraldehyde in den Würzen

Im Gegensatz zu den Malzen, wo die Streckeraldehyde ein Maximum bei 105 °C aufweisen, nehmen diese sowohl in der Ausschlagwürze als auch in der Kühlmittewürze mit der Höhe der Abdarrtemperatur zu. Wie in Abbildung 6.2 am Beispiel des 2-Methylbutanals dargestellt, ist die Konzentration der Streckeraldehyde in den Ausschlag- und Kühlmittewürzen bei einer Abdarrtemperatur von 95 °C etwa gleich hoch, bleibt aber in den Ausschlagwürzen zwischen 95 °C und 105 °C nahezu konstant und steigt dann bei Temperaturen über 105 °C stark an. Dagegen gleichen sich die Gehalte in der Kühlmittewürze wieder etwas an und steigen mit zunehmender Abdarrtemperatur konstant an.

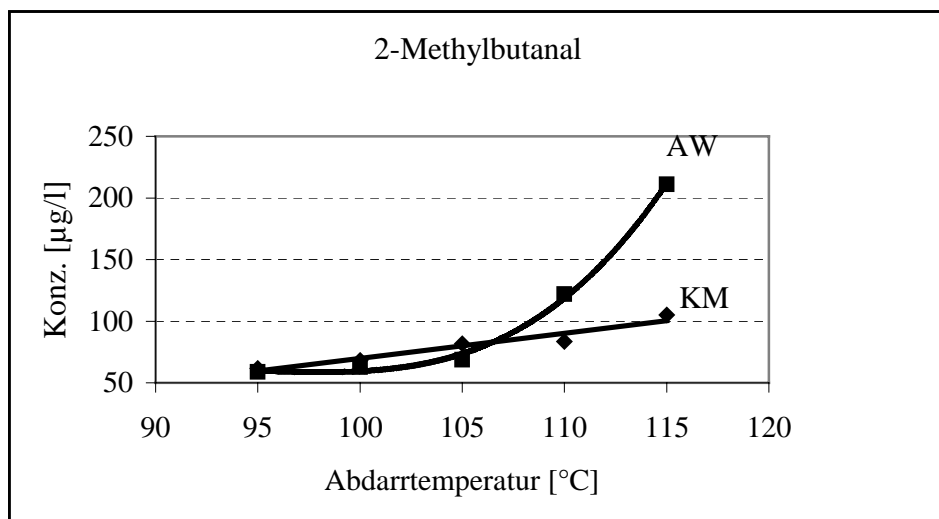


Abbildung 6.2: Konzentrationen von 2-Methylbutanal in den Ausschlag- (AW) und Kühlmittewürzen (KM)

Sämtliche Werte der Streckeraldehyde in den Würzen finden sich in den Tabellen 6.3 und 6.4 wieder.

Tabelle 6.4: Streckeraldehyde in den Ausschlagwürzen unterschiedlich hoher Abdarrtemperaturen

Aldehyde [µg/l]	T95	T100	T105	T110	T115
2-Methylpropanal	71	77	87	151	262
2-Methylbutanal	59	63	69	122	211
3-Methylbutanal	104	106	116	156	208

Tabelle 6.5: Streckeraldehyde in den Kühlmittewürzen unterschiedlich hoher Abdarrtemperaturen

Aldehyde [µg/l]	T95	T100	T105	T110	T115
2-Methylpropanal	74	81	108	112	138
2-Methylbutanal	62	68	82	84	105
3-Methylbutanal	120	127	156	141	157

6.1.3 Die Biere

6.1.3.1 Chemisch-technische Analysen

Tabelle 6.6 gibt die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Biere aus den Versuchen mit unterschiedlicher maximaler Abdarrtemperatur wieder. Stammwürze, Alkoholgehalt und Extrakt liegen, bedingt durch das gewählte Herstellungsverfahren der dunklen Biere, im obersten Bereich für ein dunkles Vollbier auf nahezu identischem Niveau.

Beim Ausstoßvergärungsgrad fällt auf, daß dieser bis zu den Bieren aus 105 °C abgedarrten Malzen mit steigender Abdarrtemperatur deutlich abfällt und bei noch höheren Temperaturen wieder um knapp ein Prozent höher liegt. Durch die Enzymschädigung bei höheren Abdarrtemperaturen liegen für die Hefe weniger vergärbare Kohlenhydrate in den Würzen vor, was wahrscheinlich bei Abdarrtemperaturen über 105 °C durch einen thermischen Aufschluß der Stärke im Malz teilweise ausgeglichen werden kann.

Die in den Würzen vorliegende Tendenz eines exponentiellen Anstiegs mit der Abdarrtemperatur ist in den Bierfarben ebenfalls wiederzufinden. Die Bierfarben liegen jedoch jeweils um 4-5 EBC-Einheiten unter denen der Kühlmittewürzen. Das Bier aus dem 105 °C-Malz entspricht dabei sehr gut den üblichen Werten für dunkle Biere. Niedrigere Abdarrtemperaturen ergeben zu helle Biere.

Der Abfall des pH-Wertes mit steigender Abdarrtemperatur kann im Bier nicht mehr festgestellt werden. Er liegt zwischen 4,3 und 4,4 auf etwa demselben Niveau. Eine Ausnahme bildet das 95 °C-Bier, das mit 4,63 noch deutlich darüber liegt.

Die Thiobarbitursäurezahl im Bier steigt wie in den Malzen und Würzen mit der Abdarrtemperatur deutlich an, jedoch verläuft der Anstieg im Bier nicht mehr exponentiell sondern nahezu linear.

Die Schaumzahl nach Ross & Clark liegt bei allen Bieren im sehr guten Bereich. Ein negativer Einfluß auf den Schaum durch einen zu weitgehenden Abbau höhermolekularen Stickstoffs mit der Abdarrtemperatur konnte in den Bieren somit nicht festgestellt werden.

Tabelle 6.6: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der frischen dunklen Biere

	T95	T100	T105	T110	T115
Stammwürze [GG-%]	13.91	13.61	13.61	13.74	14.06
Stammwürze [GV-%]	14.67	14.34	14.33	14.48	14.83
Alkohol [GV-%]	6.12	5.90	5.82	5.93	6.09
Extrakt scheinbar [GV-%]	2.56	2.66	2.82	2.75	2.80
Extrakt wirklich [GG-%]	4.71	4.74	4.87	4.84	4.94
Vergärungsgrad scheinbar [%]	82.4	81.3	80.1	80.9	81.0
Vergärungsgrad wirklich [%]	67.6	66.7	65.7	66.3	66.4
Farbe [EBC]	24.0	32.8	44.2	53.8	71.8
pH	4.63	4.42	4.34	4.46	4.36
TBZ	116	141	173	187	208
Schaumzahl R&C	118	136	123	122	130
SO ₂ [mg/l]	3.5	9.9	8.1	1.5	4.3

6.1.3.2 Aromastoffe in den Bieren

Die Veränderungen der Aromastoffe in den frischen Bieren unterschiedlicher Abdarrtemperatur wurden anhand der gaschromatographischen Analysen höherer Alkohole und leichtflüchtiger Ester (Kap. 3.2.4), Bieraromastoffe mittels Festphasenextraktion (Kap. 3.2.2) und Streckeraldehyde im Bier (Kap. 3.2.3) verfolgt. Dadurch konnten die wichtigsten primären Aromastoffe dunkler Biere mit wenigen Ausnahmen bestimmt werden. Eine Aufstellung der erfaßten Aromastoffe im Einzelnen ist in Tabelle 6.7 gegeben. Aus historischen Gründen wird dabei die Headspace-Methode als „Höhere Alkohole und leichtflüchtige Ester“ bezeichnet, obwohl mittlerweile der sehr leichtflüchtige Aldehyd Acetaldehyd in dieser Analyse mitbestimmt wird.

Tabelle 6.7: Quantifizierte Bieraromastoffe

Höhere Alkohole und leichtflüchtige Ester	Bieraromastoffe	Streckeraldehyde
Acetaldehyd	Ethylhexanoat	2-Methylpropanal
Propanol-1	Ethyl-octanoat	2-Methylbutanal
Ethylacetat	iso-Buttersäure	3-Methylbutanal
2-Methylpropanol	Buttersäure	3-Methylthiopropional
3-Methylbutanol	3-Methylbuttersäure	Phenylacetaldehyd
2-Methylbutanol	3-Methylthiopropional	
2-Methylpropylacetat	2-Phenylethylacetat	
Ethylbutanoat	Hexansäure	
3-Methylbutylacetat	Phenylethanol	
2-Methylbutylacetat	Maltol	
Ethylhexanoat	Furaneol	
	4-Ethenyl-2-methoxyphenol	
	Phenyllessigsäure	

Die Gärungsnebenprodukte der frischen Biere der Abdarrtemperaturversuche unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die Konzentration der höheren Alkohole und der Esterverbindungen nimmt bis zu einer Abdarrtemperatur von 105 °C mit der Temperatur tendenziell zu, was auf die schlechtere Ausstattung der Würzen mit Aminosäuren bei höheren Abdarrtemperaturen zurückzuführen sein könnte. Die Gehalte der höheren Alkohole liegen allgemein deutlich über den Normwerten für helle untergärige Biere. Alle Ester weisen im Bier T105 die höchsten Werte auf.

Tabelle 6.8: Höhere Alkohole und Ester in den frischen Bieren

Bieraromastoffe [mg/l]	T95	T100	T105	T110	T115
der höheren Alkohole	92,2	112,8	115,1	105,3	116,2
der Ester	18,4	23,0	27,5	19,5	26,0

Die Streckeraldehyde, die sowohl zum Malzaroma dunkler Biere als auch zum Alterungsaroma allgemein beitragen können, zeigen in den frischen Bieren im Gegensatz zu den Malzen und Würzen keinen eindeutig erkennbaren Trend. Tendenzuell nehmen die Kon-

zentrationen der Streckeraldehyde jedoch mit der Abdarrtemperatur zu, wobei das T95-Bier mit deutlich erhöhten Gehalten eine Ausnahme darstellt. Im Vergleich zur Kühlmitte-würze liegen die Gehalte der Streckeraldehyde im Bier wesentlich niedriger, bei etwa 2,5 – 5% des Gehaltes in der Würze. Dabei ist das 2-Methylbutanal durch die reduzierende Wirkung der Hefe während der Gärung am stärksten betroffen.

*Tabelle 6.9: Streckeraldehyde in den frischen Bieren der Abdarrtemperaturversuche
(berechnet auf 13,5 GG-%)*

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	T95	T100	T105	T110	T115
2-Methylpropanal	6,1	4,7	6,7	8,3	10,7
2-Methylbutanal	1,4	1,2	1,9	2,1	2,7
3-Methylbutanal	6,5	4,4	5,5	6,7	5,8
3-Methylthiopropanal	2,8	1,3	1,5	1,7	1,7
Phenylacetaldehyd	12,3	4,9	4,9	5,6	3,8
Streckeraldehyde	29,1	16,5	20,5	24,4	24,7

In Tabelle 6.10 sind die Veränderungen einiger ausgewählter Aromastoffe mit der zu-gehörigen Abdarrtemperatur im frischen dunklen Bier aufgeführt.

Die Konzentration der aromarelevanten Verbindung für dunkles Bier mit dem höchsten FD-Faktor, das karamelartig riechende Furaneol, erfährt mit steigender Abdarrtemperatur eine lineare Zunahme (Abbildung 6.3). Mit Gehalten zwischen 1380 $\mu\text{g/l}$ und 2670 $\mu\text{g/l}$

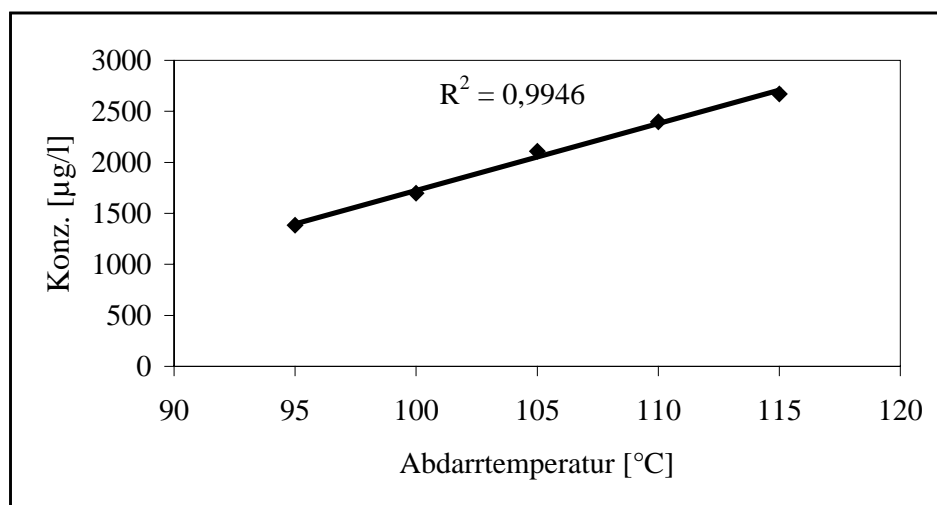


Abbildung 6.3: Furaneolgehalt in den frischen Bieren der Versuche „Abdarrtemperatur“

liegt die Substanz auch deutlich über ihrem Schwellenwert in hellem Bier von 740 µg/l und trägt somit entscheidend zum Dunkelmalzaroma dieser Biere bei.

Das Maltol, das früher als der Malzaromastoff schlechthin galt, zeigt ebenfalls eine Zunahme mit höheren Abdarrtemperaturen, vor allem ab 110 °C, wurde jedoch nicht als potenter Aromastoff des dunklen Bieres ermittelt und erreicht nur im Bier T115 seinen Schwellenwert.

Das 4-Ethenyl-2-methoxyphenol (4-VG) hingegen nimmt mit steigenden Temperaturen immer stärker ab. Der Aromastoff weist sowohl im frischen dunklen Bier als auch im frischen hellen Bier einen relativ hohen FD-Faktor auf und vermittelt einen würzigen bzw. phenolischen Aromaeindruck. Das 4-VG wird oxidativ in das Vanillin und schließlich Guajakol abgebaut. Der Aromawert des 4-VG liegt in den Bieren jedoch unter 1.

Tabelle 6.10: Ausgewählte Aromastoffe in den frischen Bieren der Abdarrtemperaturversuche (berechnet auf 13,5 GG-%)

Aromastoff [µg/l]	T95	T100	T105	T110	T115
Furaneol	1384	1697	2110	2396	2672
Maltol	1240	1873	1308	3830	4617
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	499	491	477	398	313

Sämtliche ermittelten Werte der Bieraromastoffe finden sich in Tabelle AH 12 im Anhang wieder.

6.1.3.3 Sensorische Analysen

Die verschiedenen frischen dunklen Biere wurden von 7 Prüfern einer sensorischen Prüfung unterzogen. Neben der Verkostung nach DLG und der Alterungsverkostung nach Eichhorn wurden die Biere auch nach ihren Aromaeindrücken charakterisiert und das Malzaroma in Geruch und Trunk nach Intensität und Güte bewertet.

Die DLG-Verkostung erbrachte für die frischen Biere sehr gute Bewertungen. In der gewichteten Note lagen alle fünf Biere zwischen 4,4 und 4,6 und auch in den Einzelmerkmalen lag keine Bewertung unter 4,3.

Bei der Alterungsverkostung konnte bei keinem dieser Biere eine Alterung festgestellt werden. Sie wurden alle mit 1,0 bewertet und zu 100% von den Verkostern akzeptiert.

Tabelle 6.11: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigkeit	Rezenz	Bittere	gew. Note
T95	4,5	4,6	4,7	4,7	4,7	4,6
T100	4,3	4,3	4,5	4,4	4,8	4,4
T105	4,3	4,5	4,7	4,5	4,6	4,5
T110	4,3	4,6	4,7	4,5	4,6	4,5
T115	4,6	4,4	4,6	4,6	4,3	4,5

Die charakteristische Bewertung der frischen Biere zeigte eine deutliche Zunahme der süßlichen, karamelartigen Eindrücke mit Höhe der Abdarrtemperatur der verwendeten Malze, was mit der Zunahme der Konzentration des karamelartigen Furaneols in Einklang steht. Bei den Bieren höherer Abdarrtemperatur (T110 u. T115) kam es zusätzlich zu einer Zunahme der röstigen und brenzlichen Eindrücke. Die Aromanoten im Bier variierten von fruchtig-estrig bei T95 über süßlich-malzig, malzaromatisch bis hin zu karamelartig, röstig und leicht brenzlig bei T115.

Das Malzaroma der Biere steigt mit der Abdarrtemperatur tendenziell an (Tabelle 6.12). Dabei zeigt die Güte des Malzaromas eher einen stetigen Anstieg, wohingegen die Intensität des Malzaromas zwischen den Bieren T100 und T105 einen Sprung nach oben verzeichnet. Allgemein wird das Malzaroma in den Bieren im Trunk höher bewertet als im Geruch, wobei sich diese Unterschiede in den Bieren mit höheren Abdarrtemperaturen nivellierten.

Tabelle 6.12: Bewertung des Malzaromas der frischen Biere

		T95	T100	T105	T110	T115
Geruch	Intensität	3,0	3,0	3,8	3,7	4,1
	Güte	3,7	3,6	3,7	3,9	3,9
Trunk	Intensität	3,4	3,2	4,3	4,2	4,2
	Güte	4,0	3,8	4,0	4,1	4,1
Ø Intensität		3,2	3,1	4,0	4,0	4,1
Ø Güte		3,8	3,7	3,8	4,0	4,0

6.1.4 Veränderungen während der Alterung der Biere

Die verschiedenen dunklen Biere aus den Abdarrtemperaturversuchen wurden über einen Zeitraum von 35 Wochen bei 20 °C natürlich gealtert und regelmäßig sensorisch und analytisch bewertet.

6.1.4.1 Aromastoffe

Die gealterten Biere wurden nach 3, 6 und 9 Monaten natürlicher Lagerung auf die in Tabelle 6.7 aufgeführten Verbindungen hin untersucht. Die vollständige Liste aller analysierten Aromastoffe in den verschiedenen Bieren und Alterungszuständen befindet sich im Anhang in den Tabellen AH 16 bis AH 18.

Die Gärungsnebenprodukte zeigen während der Alterung kein einheitliches Verhalten. Die Gehalte der meisten Verbindungen, vor allem der Ester, sind während der Dauer der Lagerung unregelmäßigen Schwankungen unterworfen, so daß die gemessenen Werte immer nur Momentaufnahmen darstellen.

Der Gehalt des 3-Methylbutanols, eines potenten Bieraromastoffes, nimmt die ersten 3 bis 6 Monate deutlich zu und danach wieder stark ab. Dabei steigt bei den Malzen höherer Abdarrtemperatur (T 110 u. T115) der Gehalt nur in den ersten drei Monaten an und nimmt nach 6 Monaten bereits wieder leicht ab.

Die Werte des 2-Phenylethanol sind nach 6 und 9 Monaten natürlicher Lagerung gegenüber den Werten im frischen Zustand und nach 3 monatiger Lagerung etwas erhöht.

Das kartoffelartige Methionol, ein wichtiger Aromastoff für das Aroma dunkler Biere, ist relativ stabil. Erst nach einer Lagerzeit von 9 Monaten kommt es in den Bieren zu einem deutlichen Abfall in der Konzentration im Bier.

Die Ester Ethylacetat, 2-Methylpropylacetat und Ethylbutanoat erfahren in den ersten 6 Monaten der Lagerung mehr als eine Verdopplung in ihren Gehalten und nehmen danach wieder stark ab.

Bei den restlichen Estern sind die Veränderungen mit der Alterung nicht eindeutig.

Wie zu erwarten war, weisen die Alterungscarbonyl in den gealterten Bieren erhöhte Werte auf. Jedoch steigen sie nicht einheitlich an, sondern verhalten sich je nach Alterungszustand unterschiedlich.

So steigt die Konzentration des 2-Methylpropanals, in den ersten 6 Monaten der Lagerung extrem an (bis zum zwanzigfachen der Ausgangskonzentrationen) und fällt danach bis zum 9. Monat bis unter den Gehalt nach 3 Monaten ab. In ähnlicher Weise verhält sich der Streckeraldehyd Methional, dessen korrespondierender Alkohol ebenfalls nach 9 Monaten deutlich niedrigere Werte aufweist.

Kontinuierlich mit der Zeit nimmt der Gehalt an 2-Methylbutanal in den Bieren zu, wobei die größte Zunahme innerhalb der ersten 3 Monate erfolgt und mit zunehmender Lagerdauer der Konzentrationszuwachs immer mehr abnimmt. In den Bieren aus Malzen hoher Abdarrtemperatur (T110, T 115) bleibt die Konzentration nach dem starken Anstieg in den ersten 3 Monaten im weiteren Verlauf nahezu konstant.

Das aromarelevante 3-Methylbutanal steigt in den Bieren T95, T100 und T105 in den ersten 3 Monaten, in den Bieren höherer Abdarrtemperatur T110 und T115 bis 6 Monate an. Danach fällt es in allen Bieren wieder leicht ab. Der entsprechende höhere Alkohol 3-Methylbutanol nimmt in den höher abgedarrten Malzen schon nach 3 Monaten, in den restlichen Bieren erst nach 6 Monaten ab.

Die Konzentration des Phenylacetaldehyds liegt in den gealterten Bieren deutlich über denen der frischen Biere, wobei nach 3 Monaten die höchsten Gehalte zu finden waren.

Ein Vergleich der Summen der Alterungscarbonyl in den einzelnen Bieren zeigt, daß die höchsten Werte in den Bieren nach sechsmonatiger Lagerung und im besonderen in den Bieren mit den höchsten Abdarrtemperaturen gefunden werden konnten. Auch die Zunahme mit der Lagerung war dort am stärksten (Tabelle 6.13).

Der Acetaldehyd nimmt bis zum 6. Monat ab und steigt danach wieder leicht an.

Stetig mit der Lagerzeit nimmt der Gehalt der Isobuttersäure zu, wohingegen die Konzentration des 4-Vinylguajakols eine abnehmende Tendenz zeigt.

Tabelle 6.13: Veränderung der Alterungscarbonyle im Bier

Alterungscarbonyle [$\mu\text{g/l}$]	frisch	3 Monate	6 Monate	9 Monate
T 95	29	191	218	137
T 100	15	148	195	130
T105	19	157	180	144
T 110	23	195	312	130
T 115	23	229	342	167

Das für das Malzaroma dunkler Biere wichtige Furaneol ist bei einer Lagerung bei 20 °C über 6 Monate recht stabil (Abbildung 6.4). Erst nach 9 Monaten nimmt die Konzentration in den Bieren deutlich ab. In dem Bier aus dem am höchsten abgedarrten Malz nimmt der Gehalt die ersten 6 Monate sogar zu, bevor er danach abfällt.

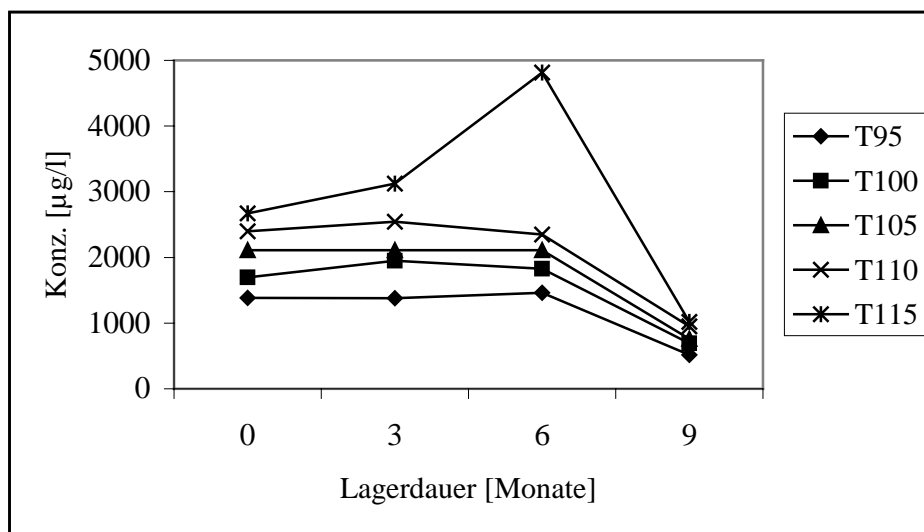


Abbildung 6.4: Furaneolgehalt während der Lagerung bei 20 °C in den Bieren der Versuche „Abdarrtemperatur“

6.1.4.2 Sensorische Analysen

Die dunklen Biere aus der Versuchsreihe Abdarrtemperatur wurden sowohl forciert gealtert als auch regelmäßig im Abstand von 5 Wochen über einen Zeitraum von insgesamt

35 Wochen während der natürlichen Alterung sensorisch bewertet. Die Bewertung der dunklen Biere erfolgte anhand der Verkostung nach dem DLG-Schema, der Alterungsverkostung nach Eichhorn, einer beschreibenden Prüfung der Biere sowie einer speziellen Bewertung des Malzaromas der Biere in Geruch und Trunk.

Bei der Verkostung der Biere nach DLG waren im forciert gealterten Zustand zwischen den Bieren, ähnlich wie in den frischen Bieren, kaum Unterschiede festzustellen. Mit 4,1 bis 4,2 liegen die Bewertungen der forciert gealterten Biere zwar etwa 0,3-0,5 unter denen der frischen Biere, aber immer noch auf einem hohen Niveau. Am deutlichsten ist der Unterschied im Bier T 95.

Die Biere aus den Malzen höherer Abdarrtemperatur schnitten im forciert gealterten Zustand jedoch bei der Alterungsverkostung besser ab als die Biere niedrigerer Abdarrtemperatur.

Mit der natürlichen Lagerung nehmen die Benotungen der Biere nach DLG in den ersten 20 Wochen mehr oder weniger rasch ab, um danach bis zur 35. Woche auf dem erreichten Niveau konstant zu bleiben. Dabei zeigt sich, daß die Abnahme im Bier T95 in den ersten 10 Wochen am schnellsten verläuft und die Biere hoher Abdarrtemperaturen (T110 und T115) nach der 20. Woche um 0,2 Einheiten besser bewertet werden als die Biere niedrigerer Abdarrtemperaturen.

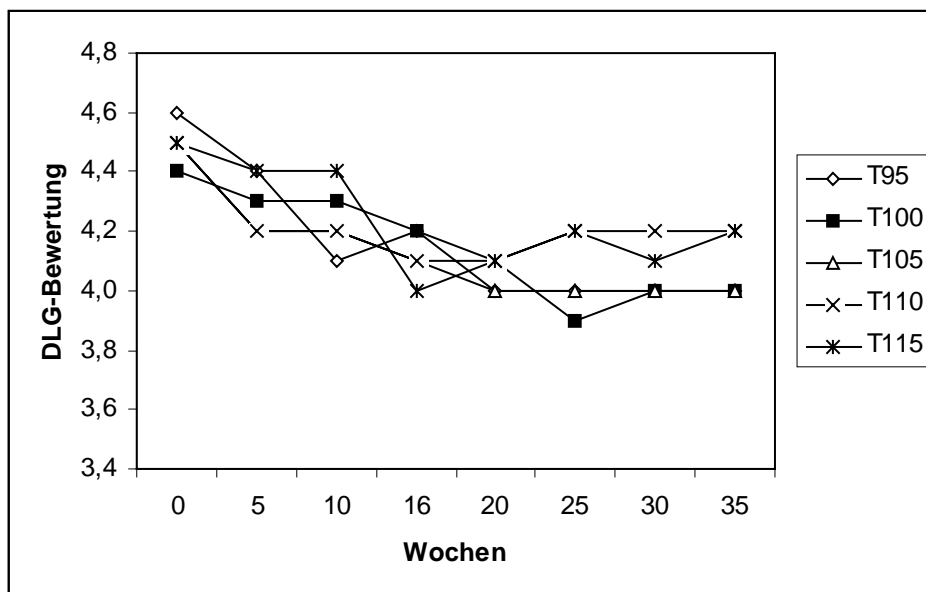


Abbildung 6.5: Verlauf der DLG-Bewertung der Biere während der natürlichen Alterung

Die Biere aus den Malzen höherer Abdarrtemperaturen schnitten sowohl im forciert gealterten Zustand als auch in den einzelnen Alterungszuständen während der natürlichen Lagerung bei der Alterungsverkostung besser ab als die Biere niedrigerer Abdarrtemperaturen. Auch erreichten die dunklen Biere aus den Malzen höherer Abdarrtemperaturen eine höhere Akzeptanz. Insgesamt war festzustellen, daß die Biere dieser Versuchsreihe über den gesamten Zeitraum äußerst stabil waren und bei den Prüfern eine hohe Akzeptanz hervorriefen (stets über 70%). Die schlechteste Bewertung in der Alterungsverkostung lag bei 1,8 im Bier T95 nach einer Lagerung von 30 Wochen.

Es muß aber erwähnt werden, daß das Alterungsaroma bzw. die Fehleraromen, die dafür im dunklen Bier verantwortlich sind, im Gegensatz zum hellen Bier bei den Verkostern noch nicht so gut bekannt waren, somit war aufgrund mangelnder Erfahrungswerte eine Bewertung des Alterungsaromas schwierig.

Der Sprung in der Gewichtung des Malzaromas zwischen den 100 °C- und 105 °C-Bieren ist in den forciert gealterten Bieren nicht mehr ganz so ausgeprägt wie in den frischen Bieren. Mit zunehmender Lagerdauer verschiebt sich der Sprung in der Gewichtung des Malzaromas zu den höheren Abdarrtemperaturen. Nach 16 Wochen ist nur noch zwischen den Bieren des 110 °C- und 115 °C-Malzes ein signifikanter Unterschied in der Stärke des

Malzaromas festzustellen. Insgesamt ist das Malzaroma in allen Bieren in Intensität und Güte über einen Zeitraum von 35 Wochen recht stabil.

Während der Lagerung tritt bei den hoch abgedarrten Malzen (>110 °C) schon nach 5 Wochen ein nussiger Charakter im Geruch und Trunk auf, der sich bis zur 16. Woche verstärkt. Zu diesem Zeitpunkt kommt er auch in den 100 °C- und 105 °C-Bieren vor, während er im Handelsbier (Bier für die AEVA) erst nach 39 Wochen auftrat.

Außerdem zeigt die Charakterisierung der Biere in den ersten Wochen eine Zunahme der fruchtig-blumigen neben den honigartigen und karamelartigen Eindrücken, was auf die Zunahme der fruchtigen Ester in den ersten 6 Monaten der Lagerung zurückzuführen sein könnte. Ab der 25. Woche setzen sich dann immer mehr die brotartigen und brenzlichen Eindrücke durch.

Sämtliche Bewertungen der Verkostungen finden sich in tabellarischer Form im Anhang in den Tabellen AH23 – AH25 wieder.

6.1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In den dunklen Malzen der Versuchsreihe Abdarrtemperatur zeigten sich aufgrund der verschieden hohen Abdarrtemperaturen folgende Unterschiede:

- deutlich stärkere Trocknung der Malze mit höheren Abdarrtemperaturen
- Extraktverlust mit steigender Temperatur; zwischen 95 °C und 110 °C genauso stark wie zwischen 110 °C und 115 °C
- Beeinträchtigung der cytolytischen Lösung der Malze mit höherer maximaler Abdarrtemperatur
- zunehmende Schädigung der amylolytischen Enzyme mit steigender Abdarrtemperatur (niedrigerer Endvergärungsgrad)
- die Farbe der Kongreßwürze steigt mit der Abdarrtemperatur linear an
- der pH-Wert fällt mit steigender Abdarrtemperatur aufgrund sauer reagierender Melanoidine und der Wirkung der Phosphatasen ab

- Löslicher Stickstoff, Eiweißlösungsgrad und VZ 45 °C nehmen mit höherer maximaler Abdarrtemperatur ab
- deutliche Absenkung des FAN-Gehaltes zwischen den Malzen T100, T105 und T110, was auf eine verstärkte Bildung an Maillardprodukten zurückzuführen ist
- die TBZ in den Malzen steigt mit der Abdarrtemperatur exponentiell an
- Die auf thermischem Wege gebildeten Streckeraldehyde erfahren in den Malzen bis zu einer Abdarrtemperatur von 105 °C eine Zunahme. Bei höheren Temperaturen nehmen sie jedoch wieder stark ab.

Die in den dunklen Malzen unterschiedlicher Abdarrtemperatur vorliegenden Tendenzen im pH-Wert, der Thiobarbitursäurezahl und im Gehalt des freien Aminostickstoffes finden sich auch in den daraus resultierenden Ausschlag- und Kühlmittewürzen wieder. Im Gegensatz zu den Malzen, wo die Streckeraldehyde ihr Maximum bei 105 °C aufweisen, nehmen diese sowohl in der Ausschlagwürze als auch in der Kühlmittewürze mit der Höhe der Abdarrtemperatur zu, während aber der Gehalt bei den Malzen mit hoher Abdarrtemperatur hergestellten Bieren von der Ausschlagwürze bis zur Kühlmittewürze wieder deutlich abnahm.

Die aus den dunklen Malzen hergestellten dunklen Biere weisen mit den verschiedenen Abdarrtemperaturen folgende Unterschiede auf:

- der Ausstoßvergärungsgrad fällt mit steigender Abdarrtemperatur bis zu dem Bier T105 deutlich ab und liegt danach wieder um 1% höher
- Die Bierfarben steigen mit der Abdarrtemperatur exponentiell an. Das Bier aus dem 105 °C-Malz entspricht dabei sehr gut der Norm für dunkle Biere.
- der in den Malzen und Würzen feststellbare pH-Abfall erfolgt lediglich zwischen dem Bier T95 und den übrigen Bieren
- der Anstieg der TBZ mit höherer Abdarrtemperatur erfolgt in den frischen Bieren nahezu linear
- bis zu einer maximalen Abdarrtemperatur von 105 °C nehmen die Gärungsnebenprodukte in den frischen Bieren leicht zu
- die Konzentrationen der Streckeraldehyde weisen in den frischen Bieren keine Tendenz

mit der Abdarrtemperatur auf

- Furaneol, eine karamelartig riechende, für das Dunkelmalzaroma relevante Verbindung, zeigt in den frischen Bieren einen linearen Anstieg mit der Abdarrtemperatur. Die Konzentrationen von 1380 µg/l bis 2670 µg/l liegen deutlich über dem Schwellenwert im Bier.
- der Gehalt an Maltol in den Bieren nimmt ebenfalls mit der Abdarrtemperatur zu, die Konzentration des 4-Ethenyl-2-methoxyphenols dagegen ab
- alle Biere der Versuchsreihe wurden im frischen Zustand mit DLG-Benotungen zwischen 4,4 und 4,6 sehr gut bewertet
- Mit der Höhe der Abdarrtemperatur der verwendeten dunklen Malze nehmen die süßlich-karamelartigen Eindrücke der frischen dunklen Biere deutlich zu, was mit der Zunahme der Konzentration des Furaneols in diesen Bieren in Einklang steht. In den Bieren höherer Abdarrtemperatur (T110 u. T115) kommt es zusätzlich zu einer Zunahme der röstigen und brenzligen Eindrücke.
- Die Güte des Malzaromas der Biere steigt mit der Abdarrtemperatur stetig an. Die Intensität des Malzaromas verzeichnet zwischen dem Bier T100 und T105 die größte Zunahme.

Während der Alterung der Biere unterschiedlicher Abdarrtemperatur kommt es zu folgenden Unterschieden:

- Der Gehalt des kartoffelartigen Methionols, eines wichtigen Aromastoffes für das Aroma dunkler Biere, ist relativ stabil. Erst nach einer Lagerzeit von 9 Monaten wurde eine deutliche Abnahme der Konzentration des Methionols im Bier festgestellt.
- Die Ester Ethylacetat, 2-Methylpropylacetat und Ethylbutanoat erfahren in den ersten 6 Monaten der Lagerung mehr als eine Verdoppelung in ihren Gehalten und nehmen danach wieder stark ab.
- Die Konzentrationen der meisten Streckeraldehyde steigen in den ersten 3-6 Monaten der Lagerung an und nehmen danach wieder ab.
- Der Gehalt an 2-Methylbutanal steigt kontinuierlich über die neunmonatige Lagerung bei 20 °C an.
- Der Furaneolgehalt ist in den Bieren bei einer Lagerung über 6 Monate recht stabil, erst

nach 9 Monaten nimmt die Konzentration in den Bieren deutlich ab.

- In den forciert gealterten Bieren liegen die Bewertungen nach DLG zwischen 4,1 und 4,2 immer noch auf hohem Niveau. Bei der Alterungsverkostung zeigt sich eine Verschlechterung der Biere mit niedrigerer Abdarrtemperatur der Malze.
- Während der natürlichen Lagerung nehmen die Benotungen der Biere nach DLG in den ersten 20 Wochen mehr oder weniger rasch ab. Im weiteren Verlauf liegen die Biere hoher Abdarrtemperaturen (T110 und T115) um 0,2 Einheiten höher als die Biere niedrigerer Abdarrtemperaturen.
- Ebenso wie bei den forcierten Bieren schneiden während der natürlichen Lagerung die Biere hoher Abdarrtemperaturen bei der Alterungsverkostung besser ab.
- Der Sprung in der Gewichtung des Malzaromas zwischen den 100 °C- und 105 °C-Bieren ist in den forciert gealterten Bieren nicht mehr ganz so ausgeprägt wie in den frischen Bieren. Mit zunehmender Lagerdauer verschiebt er sich zu höheren Abdarrtemperaturen.
- Die Charakterisierung der Biere zeigt in den ersten Wochen eine Zunahme der fruchtigen und blumigen neben den honigartigen und karamelartigen Eindrücken, was auf die Zunahme der fruchtigen Ester bzw. der süßlich-malzigen Streckeraldehyde in den ersten 6 Monaten der Lagerung zurückzuführen sein könnte. Ab der 25. Woche setzen sich dann immer mehr die brotartigen und brenzlichen Eindrücke durch, nachdem der Gehalt des Furaneols zu diesem Zeitpunkt deutlicher abnahm. Ein nussiger Charakter im Geruch und Trunk tritt bei den hoch abgedarrten Malzen (>110 °C) schon nach 5 Wochen auf und kommt nach der 16. Woche auch in den 100 °C- und 105 °C-Bieren vor.

Insgesamt liefern die dunklen Malze der Versuchsreihe Abdarrtemperatur sehr gute dunkle Biere, die über einen Zeitraum von 35 Wochen bei einer Lagertemperatur von 20 °C äußerst stabil waren und bei den Prüfern eine hohe Akzeptanz (stets über 70%) hervorriefen. Dabei nimmt mit steigender Abdarrtemperatur die Geschmacksstabilität der dunklen Biere zu. Die Aromanoten in den frischen Bieren variierten von fruchtig-estrig bei T95 über süßlich-malzig und malzaromatisch bis hin zu karamelartig, röstig und leicht brenzlich bei T115.

6.2 Unterschiedliche Abdarrzeiten

Um den Einfluß unterschiedlich langer Einwirkungszeiten der maximalen Abdarrtemperatur zu untersuchen, wurden 3 Darrversuche mit unterschiedlich langer Abdarrzeit, wie unter 4.1.2 beschrieben, durchgeführt. Der Einfluß auf den Reaktionsverlauf und das Spektrum der aromagebenden Maillardverbindungen, die während der Abdarrphase gebildet werden, sollte Aufschluß über das Malzaroma und die Geschmacksstabilität der daraus hergestellten dunklen Biere geben. Die Abkürzungen der einzelnen Darrversuche entsprechen den in Abbildung 4.2 verwendeten.

6.2.1 Die Malze

6.2.1.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Malzanalysen der Darrmalze aus den Abdarrzeitversuchen sind in Tabelle 6.13 aufgeführt.

Tabelle 6.13: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Darrmalz

	Z2	Z4,5	Z7
Wassergehalt [%]	4.5	3.2	3.2
Extrakt lfr. [%]	76.9	77.6	77.0
Extrakt wfr. [%]	80.5	80.2	79.5
Mehl – Schrot Differenz EBC [%]	3.3	2.5	2.1
Viskosität [mPas] (bez. auf 8,6 %)	1.546	1.565	1.580
Friabilimeterwert [%]	58.6	64.1	61.7
Friabilimeter ganzglasig [%]	4.1	2.5	2.1
Friabilimeter teilglasig [%]	37.3	33.4	35.3
Verzuckerungszeit [min.]	10-15	10-15	>20
Endvergärungsgrad [%]	73.3	69.9	67.8
Ablauf der Würze	opal	opal	opal
Geruch der Maische	normal	normal	normal
Geschmack der Würze	normal	normal	normal
Ablaufzeit 300ml Grobschrotwürze	50	50	50
Farbe (photometrisch) [EBC]	15	25	30
pH	5.61	5.55	5.51
Eiweiß wfr. [%]	12.1	12.1	11.6
Löslicher Stickstoff [mg/100gMTrS]	826	790	749
Eiweißlösungsgrad [%]	42.6	40.9	40.3

Fortsetzung Tabelle 6.13:

	Z2	Z4,5	Z7
Freier Aminostickstoff [mg/100gMTrS]	180	167	140
VZ 45 °C [%]	44.9	43.2	40.9
TBZ	103	140	155

Der Wassergehalt nimmt mit der Dauer der Abdarrtemperatur zunächst stark ab. Nach spätestens 3,5 Stunden Abdarrzeit bei voller Umluft stellt sich aber zwischen dem Gut und der verwendeten Umluft ein Gleichgewicht ein und das Minimum von 3,2 % wird erreicht. Eine weitergehende Trocknung ist nur durch die Anwendung höherer Abdarrtemperaturen möglich.

Der Extraktgehalt der Kongreßwürzen verringert sich mit anhaltender Abdarrtemperatur etwas, was auf eine größere Enzymschädigung durch längeres Einwirken der hohen Temperatur zurückzuführen ist.

Mit der Abdarrzeit nimmt die Mehl-Schrot-Differenz der Malze von 3,3 auf 2,1 ab, was im Gegensatz zur Viskositätszunahme und einigen anderen Parametern, die auf eine Beeinträchtigung der Lösungsvorgänge schließen lassen, steht.

Die Friabilimeterwerte deuten allgemein auf eine etwas mangelhafte Mürbigkeit der Malze hin, die auf eine gewisse Darrglasigkeit der Malze zurückzuführen ist.

Die Schädigung der amylytischen Enzyme mit anhaltender Abdarrtemperatur macht sich durch längere Verzuckerungszeiten und den Abfall des Endvergärungsgrades bemerkbar.

Durch längeres Einwirken der maximalen Abdarrtemperatur erfährt die nicht-enzymatische Bräunung eine Zunahme, was sich im Anstieg der Farbe der Malze zeigt. Die Farbwerte bei Abdarrzeiten zwischen 2 Stunden und 4,5 Stunden entsprechen dabei der Norm für dunkle Malze.

Durch die Bildung sauer reagierender Melanoidine fällt der pH-Wert der Kongreßwürzen mit anhaltender Abdarrtemperatur ab.

Ebenfalls auf zunehmende Enzymschädigung mit anhaltender Maximaltemperatur ist die Abnahme des löslichen Stickstoffes, des Eiweißlösungsgrades und der VZ 45 °C zurückzuführen. Die Werte liegen aber alle noch über den üblichen Gehalten für dunkle Malze.

Der freie Aminostickstoff erfährt eine Verringerung während des Abdarrrens, was auf die Reaktion von Aminosäuren mit Zuckern zu Maillardprodukten zurückzuführen ist.

Die Thiobarbitursäurezahl steigt dementsprechend an.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß sich die Parameter der chemisch-technischen Analyse der Malze mit andauernder Abdarrtemperatur ähnlich verhalten wie bei der Erhöhung der Abdarrtemperatur. Jedoch sind die Unterschiede nicht so stark ausgeprägt wie bei den Versuchen mit steigender Abdarrtemperatur.

6.2.1.2 Streckeraldehyde im Darrmalz

Die untersuchten Streckeraldehyde zeigen in den Darrmalzen mit andauernder maximaler Abdarrtemperatur von 100 °C ein unterschiedliches Verhalten während des Darrprozesses. (Tabelle 6.14).

Die Gehalte an 2-Methylpropanal und 2-Methylbutanal steigen zunächst extrem an und fallen danach wieder stark ab. Zunächst überwiegt die Bildung der beiden Aldehyde, nach Einstellung des Wassergehaltes nach 4,5 Stunden werden aber mehr Carbonyle ausgetrieben oder abgebaut als neugebildet, wodurch die Konzentration im Darrmalz wieder abfällt.

Im Gegensatz dazu verändert sich der Gehalt des 3-Methylbutanals von Versuch Z2 zu Z4,5 kaum und nimmt erst bei Versuch Z7 stärker ab.

Tabelle 6.14: Streckeraldehyde im Darrmalz unterschiedlich langer Abdarrzeit

Aldehyde [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Z 2	Z 4,5	Z 7
2-Methylpropanal	657	1721	1106
2-Methylbutanal	1116	1835	1471
3-Methylbutanal	4579	4544	2594

6.2.2 Die Würzen

6.2.2.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Kühlmittewürzen, die aus den Malzen unterschiedlich langer Abdarrzeiten hergestellt wurden, sind in Tabelle 6.15 zusammengestellt.

Tabelle 6.15: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Kühlmittewürzen

	Z 2	Z 4,5	Z 7
Extrakt [GG-%]	13,34	13,35	13,10
Extrakt [GV-%]	14,03	14,04	13,77
Gesamtstickstoff [mg/100 ml]*	127,3	122,7	117,1
FAN [mg/100 ml]*	27,9	25,7	22,8
Farbe [EBC]	35,0	46,5	54,0
pH	5,24	5,21	5,14
TBZ	160	187	204

*Die Werte sind auf 12,0 GG-% berechnet

Der Gesamtstickstoff und der freie Aminostickstoff der Würzen nehmen mit der Abdarrzeit der dunklen Malze etwas ab. Der freie Aminostickstoff erfährt aufgrund der Reaktion zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren eine ähnliche Abnahme wie in den entsprechenden Malzen, das heißt zwischen den Würzen Z 4,5 und Z 7 ist die Abnahme etwas stärker als zwischen den Würzen Z 2 und Z 4,5.

Wie der Abbildung 6.6 zu entnehmen ist, nehmen die Farbwerte der Kühlmittewürzen mit der Abdarrzeit linear zu.

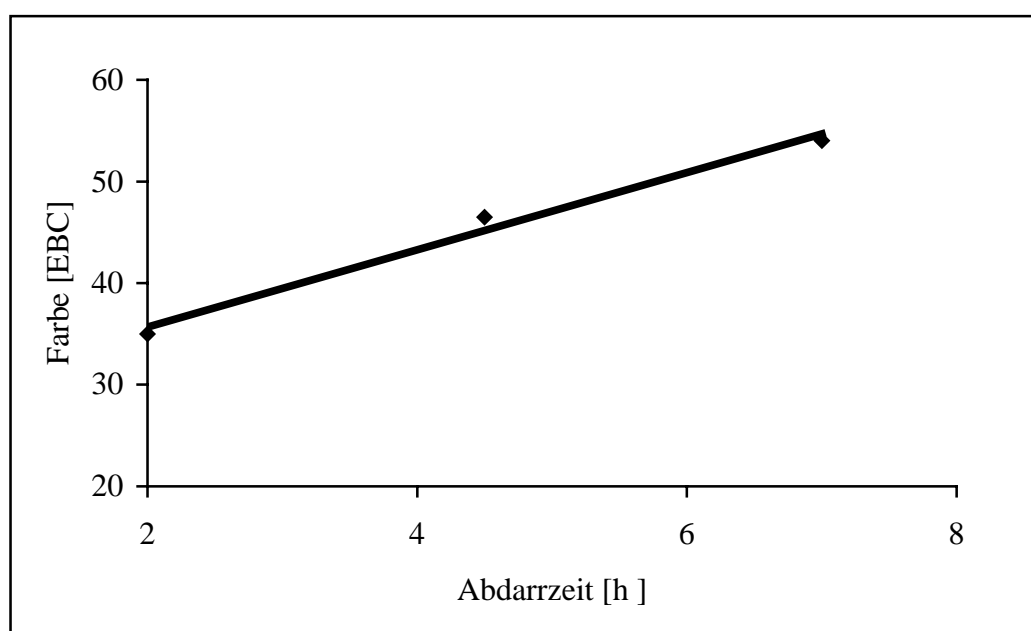


Abbildung 6.6: Farben der Kühlmittewürzen

Die pH-Werte nehmen mit der Länge der Abdarrzeit durch die vermehrte Bildung von Melanoidinen ab. Sie liegen im Schnitt um 0,4 tiefer als in den entsprechenden Kongreßwürzen.

Ebenfalls linear steigen die Werte der Thiobarbitursäurezahl der Kühlmittewürzen mit der Abdarrzeit an.

6.2.2.2 Streckeraldeyde in den Würzen

Die Werte der untersuchten Streckeraldehyde in den Ausschlag- und Kühlmittewürzen finden sich in den Tabellen 6.16 und 6.17 wieder.

Im Gegensatz zum Konzentrationsabfall der Streckeraldehyde im Darrmalz mit längerer Darrzeit steigen in den entsprechenden Würzen die Gehalte mit der Darrzeit durchweg an. Die Konzentrationen der Aldehyde liegen in der Regel in den Kühlmittewürzen deutlich höher als in den Ausschlagwürzen. Mit längerer Darrzeit zeigt sich ein ähnlicher Anstieg der Aldehyde wie in den Würzen aus den Malzen steigender Abdarrtemperaturen. In den Ausschlagwürzen steigt die Konzentration mit zunehmender Abdarrdauer umso stärker an, wohingegen in den Kühlmittewürzen die Konzentrationen entweder stetig oder mit längerer Darrzeit weniger stark ansteigen.

Tabelle 6.16: Streckeraldehyde in den Ausschlagwürzen unterschiedlich langer Abdarrzeit

Aldehyde [$\mu\text{g/l}$]	Z 2	Z 4,5	Z 7
2-Methylpropanal	81	90	112
2-Methylbutanal	68	73	132
3-Methylbutanal	129	130	193

Tabelle 6.17: Streckeraldehyde in den Kühlmittewürzen unterschiedlich langer Abdarrzeit

Aldehyde [$\mu\text{g/l}$]	Z 2	Z 4,5	Z 7
2-Methylpropanal	113	127	137
2-Methylbutanal	94	101	108
3-Methylbutanal	184	200	199

6.2.3 Die Biere

6.2.3.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der resultierenden Biere aus den dunklen Malzen unterschiedlicher Abdarrzeit sind in Tabelle 6.18 zusammengestellt.

Tabelle 6.18: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der frischen dunklen Biere

	Z2	Z 4,5	Z7
Stammwürze [GG-%]	13,33	13,16	13,31
Stammwürze [GV-%]	14,02	13,84	14,00
Alkohol [GV-%]	5,73	5,65	5,68
Extrakt scheinbar [GV-%]	2,64	2,61	2,71
Extrakt wirklich [GG-%]	4,70	4,60	4,75
Vergärungsgrad scheinbar [%]	81,0	81,0	80,4
Vergärungsgrad wirklich [%]	66,2	66,2	65,8
Farbe [EBC]	29,0	39,0	48,0
pH	4,60	4,60	4,54
TBZ	131	173	184
Schaumzahl R&C	123	98	114
SO ₂ [mg/l]	1,8	5,0	4,5

Stammwürze, Alkoholgehalt und Extrakt der Biere werden durch das vorgegebene Herstellungsverfahren festgelegt und sind deswegen nahezu konstant.

Der Ausstoßvergärungsgrad bleibt bis zu einer Abdarrzeit von 4,5 Stunden gleich und fällt erst mit dem Versuch Z 7 deutlich ab. Erst nach Erreichen des minimalen Wassergehaltes bei vorgegebener Abdarrtemperatur tritt bei anhaltender Hitze eine weitergehende Enzymschädigung ein, wodurch weniger vergärbare Kohlenhydrate für die Hefe in der Würze Z 7 vorliegen und der Vergärungsgrad abnimmt.

Der lineare Anstieg der Farben in den Malzen und Würzen mit der Dauer der Abdarrtemperatur zeigt sich auch in den Bierfarben. Die Bierfarben liegen dabei etwa 6-7

EBC-Einheiten unter denen der Würzen und 15-18 EBC über denen der Malze. Mit 29 EBC-Einheiten ist das Bier Z 2 etwas zu hell für ein dunkles Bier.

Der kontinuierliche Abfall der pH-Werte mit der Abdarrdauer ist in den Bieren nicht mehr gegeben. Einzig das Bier Z 7 liegt mit 4,54 etwas niedriger als die übrigen Biere der Versuchsreihe. Die pH-Werte der Biere aus den Abdarrzeitversuchen liegen mit 4,5 – 4,6 im oberen Bereich dunkler Biere.

Die TBZ steigt in den Bieren, genauso wie in den Malzen und Würzen, mit der Abdarrdauer an, jedoch nimmt sie hier zu Z4,5 stark zu, während bei Z7 kein größerer Anstieg mehr zu beobachten ist.

Im Vergleich zu den beiden anderen Bieren, die beide in normalen Größenordnungen liegen, fällt das Bier Z 4,5 in der Bewertung der Schaumzahl nach Ross & Clark mit 98 ohne ersichtlichen Grund ab.

6.2.3.2 Aromastoffe in den Bieren

Die Gärungsnebenprodukte der frischen Biere der Versuche „Abdarrzeit“ zeigen mit zunehmender Abdarrdauer keinen eindeutigen Trend. Die Konzentrationen der höheren Alkohole und der Esterverbindungen liegen bei allen drei Versuchen allgemein auf sehr hohem Niveau.

Die Gehalte von Methionol und Ethylacetat nehmen mit der Zeit tendenziell etwas ab.

Die Zunahme der Streckeraldehyde mit der Abdarrdauer, die bei den Würzen beobachtet wurde, konnte in den entsprechenden frischen Bieren nicht bestätigt werden.

Die Konzentration des Phenylacetaldehyds nahm mit längerem Einwirken der Abdarrtemperatur (Z7) stark ab. Ansonsten wies der Versuch Z 4,5 die höchsten Werte an Streckeraldehyden auf.

Tabelle 6.19: Streckeraldehyde in den frischen Bieren der Abdarrzeitversuche
(berechnet auf 13,5 GG-%)

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	Z 2	Z 4,5	Z 7
2-Methylpropanal	9,2	13,5	9,5
2-Methylbutanal	6,1	6,4	4,9
3-Methylbutanal	15,2	27,6	11,6
3-Methylthiopropional	1,4	3,5	1,7
Phenylacetaldehyd	67,2	57,9	19,5
Streckeraldehyde	99,1	108,9	47,2

Wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist, steigt die Konzentration der für das Dunkelmalzaroma wichtigen Verbindung Furaneol mit der Abdarrzeit immer stärker an und liegt in allen drei Bieren deutlich über ihrem Schwellenwert.

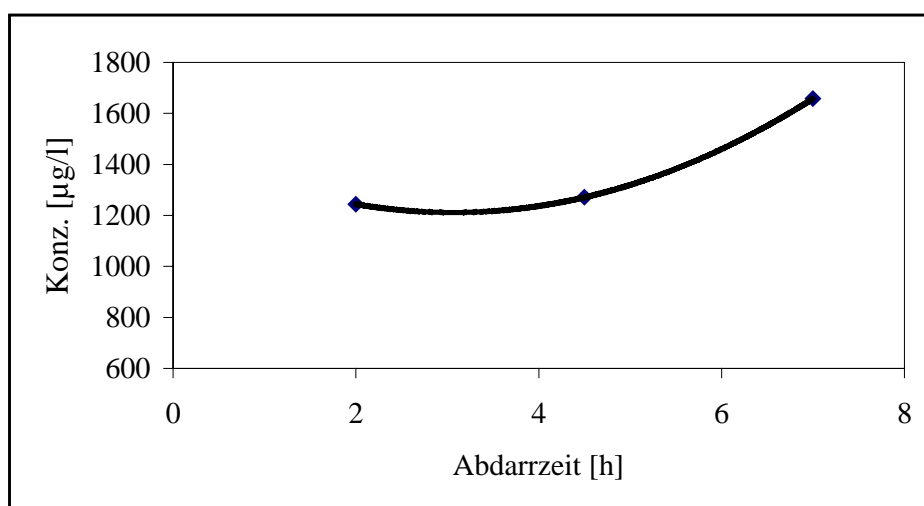


Abbildung: 6.7: Furaneolgehalt in den frischen Bieren der Abdarrzeitversuche

Maltol steigt ebenfalls mit der Abdarrzeit an, erreicht aber in keinem der Biere seinen Schwellenwert in Bier und trägt somit auch nicht direkt zum Gesamtaroma der frischen dunklen Biere bei. Es könnte aber als Indikator für das Malzaroma fungieren. Ein indirekter Beitrag zum Aroma dunkler Biere durch additive Verstärkung mit Furaneol ist ebenfalls denkbar.

Mit andauernder Abarrrtemperatur nimmt der gewürzartig riechende Aromastoff 4-Vinylguajakol in den frischen Bieren ab. Ebenfalls eine abnehmende Tendenz weisen die

Hexansäure und die Phenyllessigsäure in den frischen Bieren auf.

Die Veränderungen der ausgewählten Aromastoffe mit der Abdarrzeit in den frischen dunklen Bieren sind in Tabelle 6.20 zusammengefaßt. Eine Auflistung aller Ergebnisse der quantitativen Analysen in den frischen Bieren findet sich im Anhang in Tabelle AH 13 wieder.

*Tabelle 6.20: Ausgewählte Aromastoffe in den frischen Bieren der Abdarrzeitversuche
(berechnet auf 13,5 GG-%)*

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	Z 2	Z 4,5	Z 7
Furaneol	1244	1271	1658
Maltol	618	1311	2291
4-Vinylguajakol	323	285	273

6.2.3.3 Sensorische Analysen

Die frischen dunklen Biere der Versuchsreihe Abdarrzeit erreichten in der gewichteten Bewertung der Verkostung nach DLG mit 4,5 alle sehr gute Ergebnisse (Tabelle 6.21). Bei der Alterungsverkostung konnte bei keinem der Biere eine Alterung festgestellt werden. Sie wurden alle mit 1,0 bewertet und zu 100% von den Verkostern akzeptiert.

Tabelle 6.21: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigkeit	Rezenz	Bittere	gew. Note
Z 2	4,3	4,6	4,5	4,6	4,5	4,5
Z 4,5	4,5	4,5	4,6	4,5	4,6	4,5
Z 7	4,4	4,7	4,7	4,6	4,3	4,5

Charakterisiert wurden die frischen Biere mit leicht karamelartig, süßlich-malzig (Z2) über fruchtig und angenehm malzig (Z 4,5) bis hin zu nußartig und röstig (Z7).

Das Malzaroma nahm sowohl in der Intensität als auch in der Güte mit der Abdarrdauer leicht zu (vgl. Tabelle 6.22).

Wie schon in der Versuchsreihe Abdarrtemperatur wird hier ebenfalls das Malzaroma im Trunk allgemein etwas höher bewertet als im Geruch, wobei die Unterschiede in der Intensität größer sind als in der Güte.

Tabelle 6.22: Bewertung des Malzaromas der frischen Biere

		Z 2	Z 4,5	Z 7
Geruch	Intensität	3,3	3,7	3,6
	Güte	3,8	4,0	4,1
Trunk	Intensität	3,6	3,8	4,2
	Güte	4,0	4,1	4,2
Ø Intensität		3,5	3,8	3,9
Ø Güte		3,9	4,1	4,2

6.2.4 Veränderungen während der Alterung der Biere

Die verschiedenen dunklen Biere aus den Versuchen „Abdarrzeit“ wurden über einen Zeitraum von 35 Wochen bei 20 °C natürlich gelagert und regelmäßig sowohl sensorisch als auch analytisch bewertet.

6.2.4.1 Aromastoffe

Die gealterten Biere wurden nach 3 und 6 Monaten natürlicher Lagerung auf die in Tabelle 6.7 aufgeführten Verbindungen hin untersucht. Die vollständige Liste aller analysierten Aromastoffe in den verschiedenen Alterungszuständen befindet sich im Anhang in der Tabelle AH 19.

Die Gärungsnebenprodukte zeigen während der Alterung kein einheitliches Verhalten. Die Gehalte der meisten höheren Alkohole verändern sich mit der Lagerung kaum.

Einen wesentlichen Beitrag zum Aroma dunkler Biere leistet das 3-Methylthiopropyl, das auch in Konzentrationen deutlich über seinem Schwellenwert in den Bieren vorliegt. Mit der Lagerung nimmt der Gehalt nach 3 Monate zunächst deutlich ab und steigt nach 6 Monaten umso stärker, je länger das Malz abgedarrt worden ist, wieder an. Im Bier Z 7 liegt er nach 6 Monaten sogar über dem Wert im frischen Zustand.

Bei den Estern zeigt nur das Ethylhexanoat ein einheitliches Verhalten mit der Alterung. In den ersten 3 Monaten nimmt er in allen Bieren zunächst ab und steigt dann bis zum sechsten Monat wieder an.

Ethylacetat, 2-Methylpropylacetat und Ethylbutanoat nehmen erst im Versuch Z7 mit der Lagerung in den ersten 6 Monaten, ähnlich der Versuchsreihe Abdarrtemperatur, deutlich zu.

Die Streckeraldehyde steigen im allgemeinen in den ersten 3 Monaten der Lagerung stark an, entwickeln sich anschließend jedoch uneinheitlich. So nimmt die Konzentration des 2-Methylpropanal in den 6 Monate alten Bieren weiterhin zu. Die Gehalte an 3-Methylbutanal und Phenylacetaldehyd fallen nach 6 Monaten der Lagerung wieder deutlich ab. Ebenso verhält sich das 2-Methylbutanal in den Versuchen Z4,5 und Z7, im Bier Z2 bleibt die Konzentration zwischen dem 3. und 6. Monat nahezu konstant. Der wichtige Aromastoff Methional zeigt nur im Bier mit der verkürzten Abdarrphase (Z2) einen eindeutigen Anstieg mit der Alterung. In den beiden anderen dunklen Bieren ist kein klarer Trend zu erkennen.

Tabelle 6.23 zeigt die Veränderung der Gehalte ausgewählter Aromastoffe während der Lagerung im Bier Z7. Obwohl 3-Methylbuttersäure im gealterten dunklen Bier einen höheren FD-Faktor als im frischen Bier aufweist, nimmt ihre Konzentration, ebenso wie die der Hexansäure mit der natürlichen Lagerung der Biere etwas ab. Beide Säuren vermitteln einen schweißigen Geruchseindruck.

Tabelle 6.23: Veränderung ausgewählter Aromastoffe mit der Lagerung im Bier Z7

Aromastoff [µg/l]	frisch	3 Monate	6 Monate
3-Methylbuttersäure	1333	1151	1022
Hexansäure	2931	2819	2694
Maltol	2291	1709	2106
Furaneol	1658	1413	1390
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	273	151	250

Ein Minimum in der Konzentration nach 3 monatiger natürlicher Alterung weisen 4-Ethenyl-2-methoxyphenol und Maltol auf. Im Gegensatz zu den übrigen Versuchsreihen verhält sich hier das Maltol nicht analog zu dem potenten Aromastoff Furaneol.

Wie in Abbildung 6.8 zu sehen, nimmt das karamelartig riechende Furaneol während der Alterung bei 20 °C über 6 Monate etwas ab, was mit dem Aromaverlust bei der sensorischen Analyse der gealterten Biere im Einklang steht.

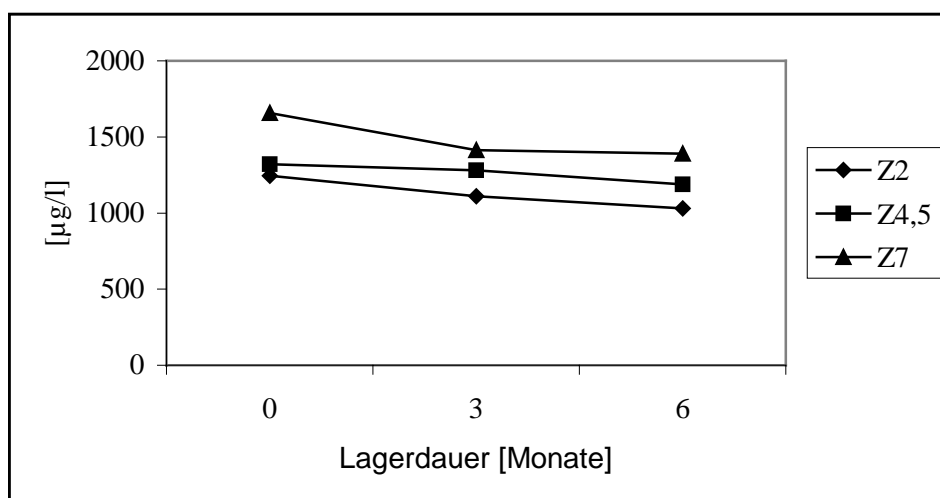


Abbildung 6.8: Furaneolgehalt während der Lagerung bei 20 °C in den Bieren der Abdarrzeitversuche

6.2.4.2 Sensorische Analysen

Die dunklen Biere aus der Versuchsreihe Abdarrzeit wurden sowohl forciert gealtert als auch regelmäßig im Abstand von 5 Wochen über einen Zeitraum von insgesamt 25 Wochen während der natürlichen Alterung sensorisch bewertet. Die Bewertung der dunklen Biere erfolgte, wie schon im frischen Zustand, anhand der Verkostung nach dem DLG-Schema, der Alterungsverkostung nach Eichhorn, einer beschreibenden Prüfung der Biere, sowie einer speziellen Bewertung des Malzaromas der Biere in Geruch und Trunk. Der Versuch Z2 wurde nur bis zur 15. Woche sensorisch verfolgt, weil ab diesem Zeitpunkt in dem Bier eine süßlich-butterartige Aromanote in Erscheinung trat, die ab der 20. Woche das Aroma dominierte. Anhand gaschromatographischer Untersuchung der Diacetyl- und Pentandionkonzentrationen konnte als Ursache eine Infektion mit

Pediococcon nachgewiesen werden. Aufgrund des niedrigen Hopfengehaltes der Biere und der verschiedenartigsten Anwendung der Kleingäranlage des Lehrstuhls (auch für mikrobiologische Versuche) war die Gefahr von Infektionen der Biere relativ hoch.

Im Gegensatz zu den frischen Biere wiesen die forciert gealterten Biere bei der Verkostung nach DLG deutliche Unterschiede auf. Am besten schnitt hier das Bier Z7 ab, das im forcierten Zustand sogar etwas besser bewertet wurde als im frischen Zustand. Die schlechteste Bewertung im forcierten Zustand erhielt das Bier Z4,5, was auf einer deutlichen Abwertung im Geruch dieses Bieres im Vergleich zum frischen Bier beruhte. Das Auftreten süßlich-honigartiger bzw. brotartiger Aromanoten wurde hier als Alterung bewertet, was sich auch durch schlechtere Ergebnisse in der Alterungsverkostung und der Akzeptanz im Vergleich zu den beiden anderen Versuchen zeigte. Mit 4,2 und einer Akzeptanz von 92% wurde selbst dieses Bier im forciert gealterten Zustand noch gut bewertet.

Mit der natürlichen Lagerung nehmen die Benotungen der Biere nach DLG in den ersten 10 Wochen nur wenig ab. Zwischen der 10. und 15. Woche fallen die Biere umso deutlicher ab je kürzer die Abdarrtemperatur der Malze war. Danach bleiben die Biere bis zur 25. Woche auf ihrem Niveau konstant. Das Bier Z7 liegt in dieser Zeit stets um zirka 0,3 Einheiten über dem Bier Z4,5.

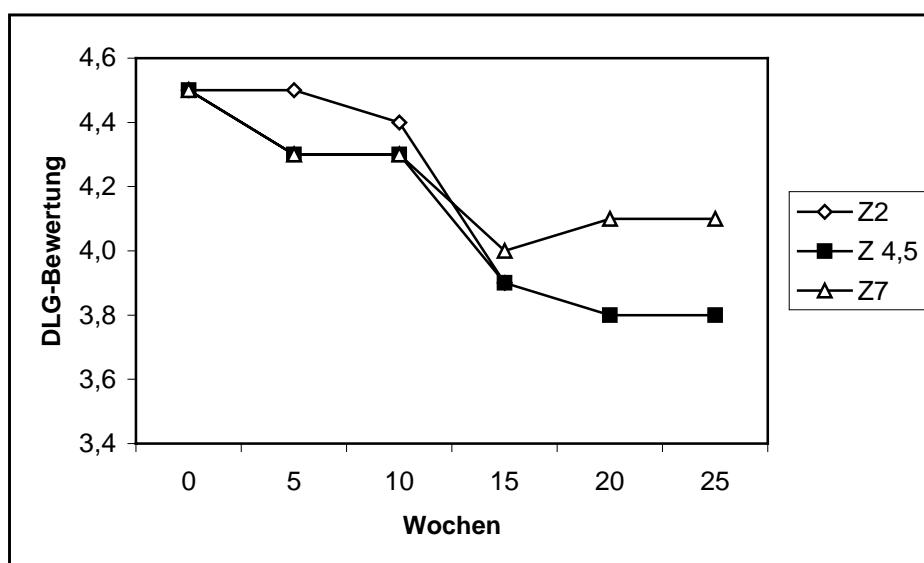


Abbildung 6.9: Verlauf der DLG-Bewertung der Biere während der natürlichen Alterung

Bei der Alterungsverkostung zeigten sich im Gegensatz zur DLG-Verkostung zwischen den Bieren unterschiedlicher Abdarrzeit in den jeweiligen Alterungszuständen während der natürlichen Lagerung sowohl in der Note als auch der Akzeptanz kaum Unterschiede. Mit der Zeit nahmen die Bewertungen der Alterung der dunklen Biere etwas zu und die Akzeptanz etwas ab. Insgesamt waren die Biere dieser Versuchsreihe über den gesamten Zeitraum von 25 Wochen recht stabil und erreichten mit über 80% eine hohe Akzeptanz bei den Prüfern.

Wie in Abbildung 6.10 zu sehen ist, bleibt die Intensität des Malzaromas der verschiedenen dunklen Biere dieser Versuchsreihe in den ersten 15 Wochen nahezu konstant. Dabei ist das Malzaroma um so intensiver, je länger das entsprechende dunkle Malz bei einer maximalen Abdarrtemperatur von 100 °C abgedarrt wurde. Nach 15 Wochen Lagerzeit nimmt in dem Bier kürzerer Abdarrzeit (Z 4,5) die Intensität des Malzaromas stark ab, wohingegen sie im Bier längerer Abdarrzeit (Z7) eher noch etwas zunimmt.

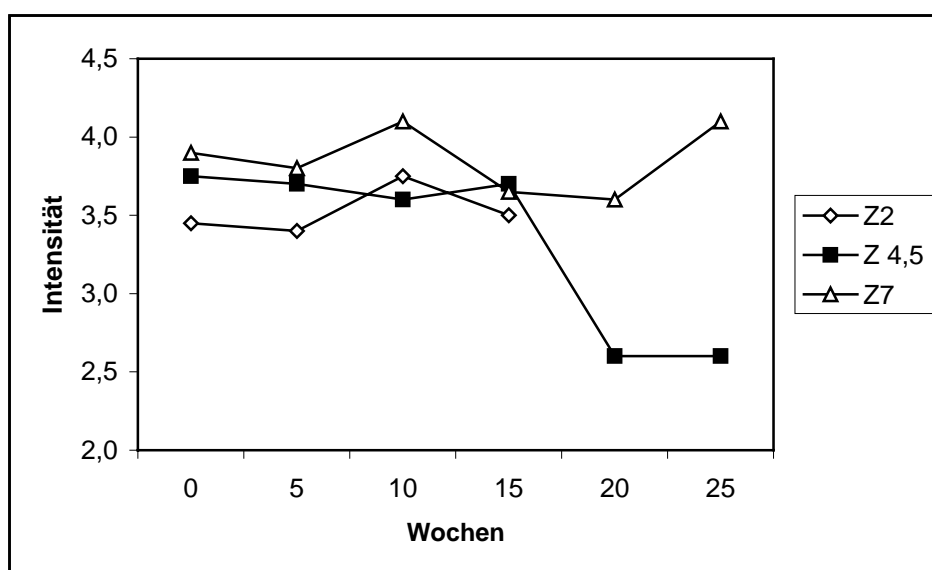


Abbildung 6.10: Intensität des Malzaromas der Biere während der Lagerung

Die geschmackliche und geruchliche Qualität des Malzaromas nimmt während der Lagerung in den ersten 15 Wochen tendenziell in allen 3 Bieren etwas ab. Anschließend steigt die Güte des Malzaromas im Bier Z7 leicht an, wohingegen sie im Bier Z4,5 weiter abfällt (vgl. Abbildung 6.11).

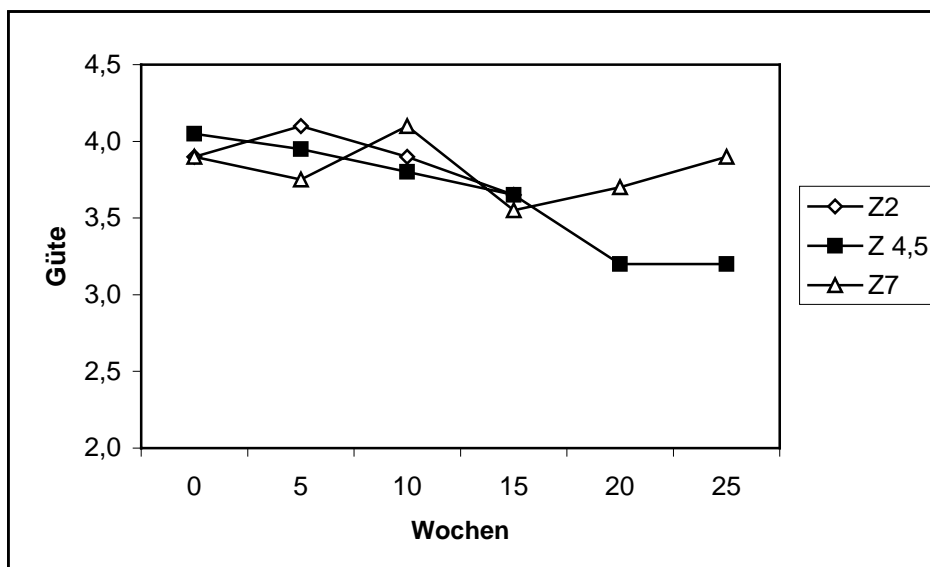


Abbildung 6.11: Güte des Malzaromas der Biere während der Lagerung

Die unterschiedliche Entwicklung der Biere verschiedener Abdarrzeiten in Intensität und Güte des Malzaromas stimmt gut mit dem Verlauf der Bewertung dieser Biere nach DLG überein.

Die Charakterisierung der Biere dieser Versuchsreihe zeigte ein rasches Abnehmen der karamelartigen Aromaeindrücke mit der Lagerung. Nach 5 Wochen wurde eine karamelartige Note nur noch in dem Bier mit der kürzesten Abdarrzeit von den Prüfern erkannt.

Dagegen wurde in dem Bier Z7 schon im frischen Zustand eine nussige Komponente wahrgenommen, die bis zur 10. Woche immer stärker in den Vordergrund trat und danach nicht mehr erkannt wurde. Ab diesem Zeitpunkt traten in diesem Bier röstige und brenzlige Geschmackseindrücke neben einem säuerlichen Malzaroma auf. Letzteres erreichte in der 15. Woche sein Maximum und wurde ab der 25. Woche von marzipanartigen Noten sowie einer gewissen Malzbittere abgelöst.

Im Bier Z 4,5 überwogen im frischen Zustand die malzigen und fruchtigen Eindrücke. Nach 5 Wochen traten bereits röstige, brenzlige und brotartige Aromanoten in den Vordergrund. Nach 15 Wochen kamen in diesem Bier ebenfalls vermehrt säuerliche Noten vor, die bis zur 25. Woche den Geschmack des Bieres mitbestimmten.

Sämtliche Bewertungen der Verkostungen finden sich in tabellarischer Form im Anhang in den Tabellen AH26 – AH28 wieder.

6.2.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In den dunklen Malzen der Versuchsreihe Abdarrzeit zeigten sich aufgrund der verschieden lang gehaltenen Abdarrtemperatur folgende Unterschiede:

- zunächst stärkere Trocknung mit der Dauer der Abdarrtemperatur, bis sich nach etwa 3,5 Stunden bei voller Umluft ein konstanter Wert von 3,2% einstellt
- geringer Extraktverlust bei anhaltender Abdarrtemperatur
- Beeinträchtigung der cytolytischen Lösung der Malze mit längerer Abdarrzeit
- zunehmende Schädigung der amylolytischen Enzyme mit anhaltender Abdarrtemperatur (niedrigerer Endvergärungsgrad und längere Verzuckerungszeiten)
- die Farbe der Kongreßwürzen steigt mit der Abdarrzeit an
- der pH-Wert der Kongreßwürzen fällt mit der Abdarrdauer aufgrund der Bildung sauer reagierender Melanoidine und der Wirkung der Phosphatasen ab
- löslicher Stickstoff, Eiweißlösungsgrad und VZ 45 °C nehmen mit anhaltender Temperatur ab
- der FAN-Gehalt erfährt eine Verringerung während der Zeit des Abdarrens, was auf die Reaktion von Aminosäuren mit reduzierenden Zuckern zu Maillardprodukten zurückzuführen ist
- die TBZ in den Malzen steigt mit der Länge des Abdarrens an
- die auf thermischem Wege gebildeten Streckeraldehyde verhalten sich in den Darrmalzen unterschiedlich: die Konzentrationen an 2-Methylpropanal und 2-Methylbutanal steigen bis 4,5 h stark an und fallen danach wieder deutlich ab; der Gehalt an 3-Methylbutanal nimmt im Versuch Z7 stärker ab

Die in den dunklen Malzen unterschiedlicher Abdarrzeit vorliegenden Tendenzen im pH-Wert (Kongreßwürze) und im Gehalt des freien Aminostickstoffes finden sich auch in den resultierenden Kühlmittewürzen wieder. Farbe und TBZ steigen in den Würzen mit der Dauer des Abdarrens nahezu linear an. Im Gegensatz zu den Malzen steigt die Konzentration der Streckeraldehyde mit der Abdarrzeit sowohl in den Ausschlag- als auch den Kühlmittewürzen durchweg an.

Die aus den dunklen Malzen hergestellten dunklen Biere weisen mit unterschiedlicher Abdarrdauer folgende Unterschiede auf:

- der Ausstoßvergärungsgrad fällt nur im Bier Z7 deutlich ab
- Der lineare Anstieg der Farbe zeigt sich auch in den Bieren. Das Malz Z2 ergibt ein etwas zu helles Bier.
- der in den Malzen und Würzen feststellbare pH-Abfall erfolgt lediglich im Bier Z7
- der Anstieg der TBZ nimmt mit der Dauer des Abdarrens in den Bieren ab
- die Gärungsnebenprodukte zeigen kein einheitliches Verhalten, nur Methionol und Ethylacetat weisen eine abnehmende Tendenz mit anhaltender Abdarrtemperatur auf
- Bei den Streckeraldehyden nimmt der Phenylacetaldehyd mit der Dauer des Abdarrens stärker ab. Ansonsten wurden bei Z4,5 die höchsten Gehalte gemessen. Entsprechend nahmen auch die süßlich-malzigen Eindrücke in dem Bier Z4,5 zu. Im Bier Z7, in dem die süßlich-malzig riechenden Streckeraldehyde 2-Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal ihre niedrigsten Konzentrationen in dieser Versuchsreihe besitzen, dominieren dagegen röstige und karamelartige Aromennoten.
- Furaneol steigt in den frischen Bieren mit der Darrzeit immer stärker an und liegt in allen drei Bieren deutlich über seinem Schwellenwert
- Der Gehalt der Biere an Maltol nimmt ebenfalls mit der Abdarrzeit zu. 4-Ethenyl-2-methoxyphenol, Hexansäure und Phenylelessigsäure nehmen dagegen tendenziell ab.
- alle Biere der Versuchsreihe wurden im frischen Zustand mit einer DLG-Benotung von 4,5 sehr gut bewertet
- mit längerem Abdarren nimmt sowohl die Intensität als auch die Qualität des Malzaromas der Biere leicht zu

Während der Alterung der Biere aus den unterschiedlich lang abgedarrten dunklen Malzen kommt es zu den folgenden Unterschieden:

- Das kartoffelartige Methionol, ein wichtiger Aromastoff für das Aroma dunkler Biere, nimmt mit der Lagerung bis zu 3 Monate zunächst deutlich ab und steigt nach 6 Monate umso stärker an, je länger das dunkle Malz abgedarrt worden ist. Ähnlich verhält sich auch das Ethylhexanoat.

- die Ester Ethylacetat, 2-Methylpropylacetat und Ethylbutanoat nehmen nur im Versuch Z7 mit der Lagerung, ähnlich der Versuchsreihe Abdarrtemperatur, deutlich zu
- die Streckeraldehyde steigen in den ersten 3 Monaten der Lagerung stark an, danach nimmt die Konzentration des 2-Methylpropanal weiter zu, wogegen 2- und 3-Methylbutanal und der Phenylacetaldehyd in ihren Gehalten wieder abnehmen
- Furaneol erfährt in den 6 Monaten der natürlichen Lagerung in den Bieren nur eine leichte Abnahme
- Die Gehalte an 3-Methylbuttersäure und Hexansäure nehmen mit der Lagerung stetig ab. Die Konzentrationen an 4-Ethenyl-2-methoxyphenol und Maltol erreichen nach dreimonatiger Lagerung ihre niedrigsten Werte.
- Im forciert gealterten Zustand schnitt das Bier Z7 in der Bewertung nach DLG am besten ab. Es wurde sogar etwas besser als im frischen Zustand bewertet.
- Mit der natürlichen Lagerung nehmen die Benotungen der Biere nach DLG in den ersten 10 Wochen nur wenig ab, danach fallen die Benotungen der Biere umso stärker ab, je kürzer die Abdarrtemperatur der entsprechenden dunklen Malze gehalten wurde.
- Intensität und Güte des Malzaromas der Biere bleiben in den ersten 15 Wochen nahezu konstant, danach nimmt das Malzaroma bei Bier Z4,5 in beiden Kriterien deutlich ab, während es bei Bier Z7 noch eine Steigerung erfährt.
- Die Charakterisierung der Biere dieser Versuchsreihe zeigt ein rasches Abnehmen der karamelartigen Aromaeindrücke mit der Lagerung, was mit der Konzentrationsabnahme des karamelartig riechenden Furaneols in den einzelnen Bieren gut übereinstimmt. Röstige und brenzlige Geschmackseindrücke treten in dem Bier Z4,5 bereits nach 5 Wochen, im Bier Z7 erst nach 10 Wochen auf.

Die dunklen Malze der Versuchsreihe Abdarrzeit erbrachten sehr gute dunkle Biere, die mit leicht karamelartig, süßlich-malzig, fruchtig und angenehm malzaromatisch bis hin zu nußartig und röstig beschrieben wurden. Die Biere waren äußerst stabil und riefen bei den Prüfern stets eine hohe Akzeptanz hervor (über 80%).

Insgesamt schnitt das Bier mit der längsten Abdarrzeit am besten ab.

6.3 Unterschiedliche Keimgutfeuchte

In dieser Versuchsreihe sollten durch Variation des Weichgrades im Bereich von 45 % bis 51 % Malze mit sehr hoher Lösung und somit einem Überschuß an Vorläufern für die Maillardreaktion hergestellt und deren Einfluß auf das Aroma dunkler Biere ermittelt werden. Als Standardmalz diente dabei das Malz mit einer Keimgutfeuchte von 45%. Es wurden insgesamt drei Malze, wie unter Kapitel 4.2.1 beschrieben, mit einer maximalen Abdarrtemperatur von 100 °C hergestellt. Die Abkürzungen der einzelnen Darrversuche entsprechen den in Abbildung 4.3 verwendeten.

6.3.1 Die Malze

6.3.1.1 Chemisch-technische Analysen

Tabelle 6.24: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Darrmalz

	V45%	V48%	V51%
Wassergehalt [%]	3.5	3.6	3.2
Extrakt lftr. [%]	77.4	77.3	77.7
Extrakt wfr. [%]	80.2	80.2	80.3
Mehl – Schrot Differenz EBC [%]	2.5	1.4	1.2
Viskosität [mPas] (bez. auf 8,6 %)	1.571	1.482	1.457
Friabilimeterwert [%]	64.2	72.9	81.5
Friabilimeter ganzglasig [%]	3.9	2.1	1.5
Friabilimeter teilglasig [%]	31.9	25.0	17.0
Verzuckerungszeit [min.]	10-15	10-15	10-15
Endvergärungsgrad [%]	68.9	68.0	66.8
Ablauf der Würze	klar	klar	klar
Geruch der Maische	normal	normal	normal
Geschmack der Würze	normal	normal	normal
Ablaufzeit 300ml Grobschrotwürze	50	50	50
Farbe (photometrisch) [EBC]	21	26	40
pH	5.62	5.52	5.41
Eiweiß wfr. [%]	11.3	11.6	11.5
Löslicher Stickstoff [mg/100gMTrS]	747	811	879
Eiweißlösungsgrad [%]	41.2	43.7	47.8
Freier Aminostickstoff [mg/100gMTrS]	153	168	187
VZ 45 °C [%]	40.6	46.4	50.7
TBZ	111	149	199

Die in Tabelle 6.24 aufgeführten Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Malze zeigen einen Anstieg der Cytolyse mit zunehmendem Weichgrad. Dies macht sich in einer Abnahme der Mehl-Schrottdifferenz und der Viskosität, sowie einer Zunahme des Friabilimeterwertes bemerkbar. Dabei fällt auf, daß die Abnahme der MSD und der Viskosität zwischen 45 % und 48 % Keimgutfeuchte im Grünmalz wesentlich stärker ist als zwischen 48% und 51%. Der hohe Anteil ganz- und teilglasiger Malzkörner vor allem im Versuch V45% ist auf eine gewisse Darrglasigkeit der Malze zurückzuführen.

Der Endvergärungsgrad der Kongreßwürzen sinkt mit steigender Keimgutfeuchte der Malze, was auf eine Beeinträchtigung der Amylolyse bzw. einen Überschuß an Eiweißverbindungen hindeutet.

Der exponentielle Anstieg der Farbe der Kongreßwürze beruht auf der Zunahme der nicht-enzymatischen Bräunung höher gelöster Malze. Mit 21 EBC-Einheiten liegt der Wert für das Malz V 45% im normalen Bereich für dunkle Biere.

Durch die Bildung sauer reagierender Melanoidine fällt der pH-Wert mit höherem Weichgrad stark ab, wobei er in der Kongreßwürze aus dem V 51%-Malz gut ein Zehntel niedriger liegt als in allen anderen durchgeführten Darrversuchen.

Auf eine deutliche Zunahme der proteolytischen Lösung mit steigendem Weichgrad weisen die starken Anstiege des löslichen und des freien Aminostickstoffes, der Kolbachzahl, sowie der VZ 45 °C hin.

Mit zunehmendem Weichgrad liegt bei höheren Temperaturen (v.a. 70-80 °C) während des Darrvorgangs noch ein höherer Wassergehalt im Malz vor, was eine vermehrte Bildung von Maillardprodukten bzw. Streckeraldehyden und somit einen Anstieg der TBZ zur Folge hat.

6.3.1.2 Streckeraldehyde im Darrmalz

Die Ergebnisse der untersuchten Streckeraldehyde bei unterschiedlichem Weichgrad der Grünmalze sind in Tabelle 6.25 dargestellt.

Tabelle 6.25: Streckeraldehyde im Darrmalz aus unterschiedlich hoher Keimgutfeuchte

Aldehyde [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	V45%	V48%	V51%
2-Methylpropanal	1198	1713	2766
2-Methylbutanal	1477	1804	2589
3-Methylbutanal	3645	3936	4734

Die im Verlauf der Maillardreaktion und des Streckerabbaus gebildeten Aldehyde 2-Methylpropanal, 2-Methylbutanal und 3-Methylbutanal zeigen mit Zunahme der Keimgutfeuchte einheitlich einen starken Anstieg in ihren Konzentrationen. Dabei nehmen sie umso stärker zu, je höher der Weichgrad ist.

6.3.2 Die Würzen

6.3.2.1 Chemisch-technische Analysen

Mit höherer Keimgutfeuchte der Grünmalze nehmen sowohl der Gesamtstickstoff als auch der freie Aminostickstoff in den Kühlmittewürzen aus den entsprechenden Darrmalzen zu, was auf die stärkere proteolytische Lösung dieser Malze zurückzuführen ist.

Ebenso steigt die Farbe der Kühlmittewürze exponentiell mit der Keimgutfeuchte durch die Bildung färbender Substanzen während der Maillardreaktion an.

Die pH-Werte nehmen mit der Höhe des Weichgrades durch die vermehrte Bildung von Melanoidinen ab. Sie liegen im Schnitt um 0,2 pH-Einheiten tiefer als in den entsprechenden Kongreßwürzen.

Aufgrund der höheren Bildungsrate an Streckeraldehyden in den stärker gelösten Malzen steigt auch die TBZ in den Kühlmittewürzen exponentiell an.

Allgemein spiegeln sich die Tendenzen der Malzanalysen in den chemisch-technischen Analysen der Würzen wieder.

Tabelle 6.26: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Kühlmittewürzen

	V45%	V48%	V51%
Extrakt [GG-%]	12,93	13,09	12,98
Extrakt [GV-%]	13,58	13,76	13,64
Gesamtstickstoff [mg/100 ml]*	120,1	125,8	135,6
FAN [mg/100 ml]*	23,2	28,6	30,8
Farbe [EBC]	35,0	46,0	69,0
pH	5,46	5,38	5,29
TBZ	166	211	282

*Die Werte sind auf 12,0 GG-% berechnet

6.3.2.2 Streckeraldeyde in den Würzen

Sämtliche Werte der Streckeraldehyde in den Würzen sind in den Tabellen 6.27 und 6.28 dokumentiert.

Tabelle 6.27: Streckeraldehyde in den Ausschlagwürzen unterschiedlich hoher Keimgutfeuchte

Aldehyde [$\mu\text{g/l}$]	V45%	V48%	V51%
2-Methylpropanal	173	184	239
2-Methylbutanal	135	144	185
3-Methylbutanal	243	257	304

Tabelle 6.28: Streckeraldehyde in den Kühlmittewürzen unterschiedlich hoher Keimgutfeuchte

Aldehyde [$\mu\text{g/l}$]	V45%	V48%	V51%
2-Methylpropanal	130	176	206
2-Methylbutanal	101	133	158
3-Methylbutanal	196	257	284

Mit höherer Keimgutfeuchte nehmen die Streckeraldehyde 2-Methylpropanal, 2-Methylbutanal und 3-Methylbutanal aufgrund einer vermehrten Bildungsrate von

Maillardprodukten analog zu den Malzen in ihrem Gehalt in den Würzen zu. Dabei fällt auf, daß relativ hohe Konzentrationen im Vergleich zu den anderen Sudreihen vorliegen und die Konzentrationen in den Kühlmittewürzen unter denen der Ausschlagwürzen liegen. Mit höherem Weichgrad zeigt sich ein ähnlicher Anstieg der Aldehyde in den Würzen wie in den beiden vorangegangenen Versuchsreihen (Abbildung 6.12).

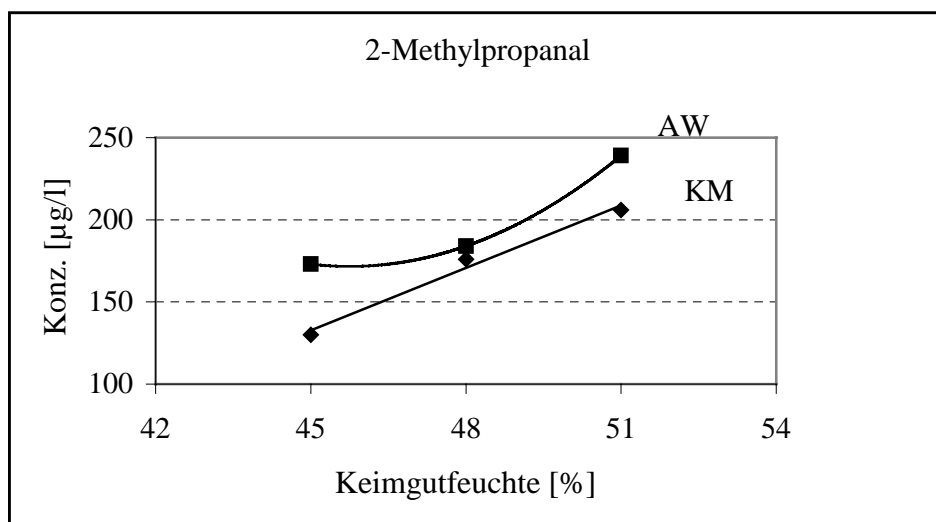


Abbildung 6.12: Konzentrationen von 2-Methylpropanal in den Ausschlag- (AW) und Kühlmittewürzen (KM)

6.3.3 Die Biere

6.3.3.1 Chemisch-technische Analysen

Tabelle 6.27: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der frischen dunklen Biere

	V45%	V48%	V51%
Stammwürze [GG-%]	13.20	13.35	13.24
Stammwürze [GV-%]	13.88	14.04	13.93
Alkohol [GV-%]	5.61	5.81	5.60
Extrakt scheinbar [GV-%]	2.77	2.54	2.84
Extrakt wirklich [GG-%]	4.75	4.60	4.82
Vergärungsgrad scheinbar [%]	79.9	81.7	79.4

Fortsetzung Tabelle 6.27:

	V45%	V48%	V51%
Vergärungsgrad wirklich [%]	65.4	67.0	65.1
Farbe [EBC]	31.0	41.0	61.6
pH	4.67	4.63	4.61
TBZ	145.0	182.0	241.0
Schaumzahl R&C	112	104	99
SO ₂ [mg/l]	7,9	1,4	1,1

Aufgrund des Herstellungsverfahrens liegen die Stammwürze, der Alkoholgehalt und der Extrakt auf nahezu identischem Niveau.

Der Ausstoßvergärungsgrad ist im Versuch V48% um fast 2% erhöht im Vergleich zu den übrigen beiden Versuchen. Durch die intensivere Lösung und höhere Enzymaktivität der Malze mit höherem Weichgrad liegen für die Hefe mehr vergärbare Kohlenhydrate in der Würze vor, was zu einem Anstieg des Vergärungsgrades führt. Bei noch intensiverer Lösung der Malze (Versuch V51%) kommt es aber zu einem vermehrten Verbrauch der Kohlenhydrate im Keimling, wodurch der Vergärungsgrad wieder abnimmt.

Die Farbe der Biere steigt, wie in den Malzen und Würzen, exponentiell mit der Erhöhung des Weichgrades an. Dabei verdoppelt sich die Bierfarbe von 31 auf 62 EBC bei einer Zunahme der Keimgutfeuchte von 45% auf 51%.

Die Thiobarbitursäurezahl erfährt ebenfalls eine exponentielle Zunahme, bedingt durch die vermehrte Bildungsrate der Streckeraldehyde mit zunehmender Lösung der Malze.

Aufgrund des verstärkten Abbaus höhermolekularer Stickstoffverbindungen mit steigender Lösung der Malze nimmt die Schaumzahl der resultierenden Biere dementsprechend ab. Der Wert nach Ross & Clark liegt nur beim Versuch V45% noch im üblichen Bereich.

6.3.3.2 Aromastoffe in den Bieren

Bei der Aromastoffanalytik der frischen dunklen Biere aus der Versuchsreihe mit zunehmender Keimgutfeuchte zeigte sich folgendes Bild:

Die höheren Alkohole nahmen mit dem Weichgrad tendenziell zu, mit Ausnahme des Wertes von 2-Phenylethanol in dem Bier V 45%, der in erhöhter Konzentration vorlag.

Die Konzentrationen der Esterverbindungen in den frischen dunklen Bieren zeigen keinen eindeutigen Trend mit Zunahme der Keimgutfeuchte.

Die Streckeraldehyde erfahren mit höherem Weichgrad eine Zunahme. Jedoch erreichen sie in keinem Bier, obwohl sie in erhöhten Konzentrationen in dieser Versuchsreihe vorliegen, ihre Schwellenwerte in Bier. Von einem direkten Beitrag der erfaßten Aldehyde zum Gesamtaroma dunkler Biere durch additive Verstärkung kann aber ausgegangen werden.

*Tabelle 6.28: Streckeraldehyde in den frischen Bieren der Weichgradversuche
(berechnet auf 13,5 GG-%)*

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	V 45%	V 48%	V 51%
2-Methylpropanal	20,3	22,9	23,8
2-Methylbutanal	6,1	7,3	9,7
3-Methylbutanal	18,4	21,3	26,9
3-Methylthiopropional	3,8	3,6	5,0
Phenylacetaldehyd	35,4	45,0	43,8
Streckeraldehyde	16,5	20,5	24,4

In Tabelle 6.29 sind die Konzentrationen einiger ausgewählter Aromastoffe in den frischen dunklen Bieren aus den dunklen Malzen unterschiedlicher Keimgutfeuchte zusammengestellt.

Die Verbindungen Furaneol und Maltol steigen auch hier kräftig an. Furaneol liegt wiederum deutlich über, Maltol unter dem entsprechenden Schwellenwert in Bier (vgl. Kap. 5.4).

4-Ethenyl-2-methoxyphenol hingegen steigt im Gegensatz zu den anderen Versuchsreihen mit dem Weichgrad zunächst an und erreicht im Bier V 48% seinen höchsten Gehalt.

Ebenfalls ansteigende Tendenz weisen die Konzentrationen der Buttersäure, iso-Buttersäure und Hexansäure in den frischen Bieren auf.

*Tabelle 6.29: Ausgewählte Aromastoffe in den frischen Bieren der Weichgradversuche
(berechnet auf 13,5 GG-%)*

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	V 45%	V 48%	V 51%
iso-Buttersäure	376	396	408
Buttersäure	436	455	481
Hexansäure	2471	2487	2665
Furaneol	2278	2537	2924
Maltol	1145	1491	1837
4-Ethenyl-2-methoxyphenol	265	389	365

6.3.3.3 Sensorische Analysen

Die DLG-Verkostung erbrachte für die frischen Biere unterschiedlicher Keimgutfeuchte sehr gute Bewertungen. In der gewichteten Note lagen die Biere zwischen 4,5 und 4,6. Mit 4,9 lag die Bewertung im Trunk des Bieres V 51% am höchsten.

In der Alterungsverkostung wurden alle Biere mit 1,0 bewertet und zu 100% akzeptiert.

Tabelle 6.30: Ergebnisse der DLG-Verkostung im frischen Zustand

	Geruch	Trunk	Vollmundigkeit	Rezenz	Bittere	gew. Note
V 45%	4,6	4,6	4,5	4,4	4,7	4,6
V 48 %	4,5	4,4	4,5	4,3	4,6	4,5
V 51 %	4,6	4,9	4,6	4,3	4,6	4,6

Bei der Charakterisierung der frischen dunklen Biere waren neben den malzigen Eindrücken mit höherem Weichgrad honig-, nuß- und karamelartige Noten verstärkt festzustellen. Dabei erschien das Bier aus dem Malz mit der höchsten Lösung aber nicht so süß im Trunk wie die Biere V 48 % oder V 45 %. Die Zunahme des Karamelaromas mit der Höhe des Weichgrades steht im Einklang mit der Konzentrationszunahme des Furaneols in den Bieren. Süßlich-malzige bis honigartige Aromanoten vermitteln unter anderem die Streckeraldehyde (außer Methional) und die höheren Alkohole 2- und 3-Methylbutanol sowie 2-Methylpropanol, die mit zunehmender Keimgutfeuchte der dunklen Malze in den entsprechenden dunklen Bieren eine Zunahme erfahren.

Die Intensität des Malzaromas nimmt in den frischen Bieren mit höherem Weichgrad stärker zu, wohingegen die Güte auf hohem Niveau relativ konstant bleibt.

Tabelle 6.31: Bewertung des Malzaromas der frischen Biere

		V 45%	V 48%	V 51%
Geruch	Intensität	3,6	3,7	4,3
	Güte	4,3	4,1	4,2
Trunk	Intensität	3,8	3,9	4,5
	Güte	4,3	4,2	4,5
Ø Intensität		3,7	3,8	4,4
Ø Güte		4,3	4,2	4,4

6.3.4 Veränderungen während der Alterung der Biere

6.3.4.1 Aromastoffe

Nach 3 und 6 monatiger Lagerung bei 20 °C wurden die Konzentrationen ausgewählter Verbindungen in den dunklen Bieren aus den dunklen Malzen unterschiedlich hoher Keimgutfeuchte bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle AH 20 im Anhang zusammengestellt.

Wie schon in den beiden vorangehenden Versuchsreihen zeigen auch hier wenige der Gärungsnebenprodukte einheitliches Verhalten mit der Dauer der Lagerung. Bei den höheren Alkoholen weist lediglich das 2-Phenylethanol mit längerer Lagerung eine ansteigende Tendenz in seiner Konzentration auf.

Mit der Alterung nimmt der Gehalt des 3-Methylthiopropans in den Bieren ab. Dieser kartoffelartig riechende Aromastoff konnte auch im Rahmen der AEVA und der Aromawertberechnungen als wichtiger Aromastoff für das Aroma dunkler Biere bestimmt werden, was auf einen Aromaverlust bei der Alterung dunkler Biere hindeutet.

Die meisten Esterverbindungen besitzen nach einer Lagerung von 3 Monaten bei 20 °C in den dunklen Bieren der Weichgradversuche ihre höchsten Konzentrationen und nehmen danach wieder ab.

Mit Ausnahme des Phenylacetaldehyds nimmt die Konzentration der Alterungscarbonyl mit der Lagerung bis zu 6 Monaten zu. Der süßlich, blumig riechende Phenylacetaldehyd steigt bei der Lagerung bis zu 3 Monaten stark an, die Konzentration nimmt nach 6 Monaten aber wieder deutlich ab.

Die süßlich-malzig riechenden Aldehyde 2-Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal steigen mit der Alterung in den Bieren V 45% und V 48 % alle über 6 Monate an, wohingegen die Gehalte an 2-Methylpropanal und 2-Methylbutanal im Bier aus dem Malz mit der höchsten Keimgutfeuchte nach 6monatiger Lagerung keine Steigerung bzw. eine leichte Abnahme erfahren (Tabelle 6.32)

Tabelle 6.32: Veränderung der Alterungscarbonyl mit der Alterung im Bier

Alterungscarbonyl [µg/l]	frisch	3 Monate	6 Monate
2-Methylpropanal (V45 %)	20,3	59,0	64,1
2-Methylbutanal (V45 %)	6,1	20,1	20,5
3-Methylbutanal (V45 %)	18,4	34,2	40,0
2-Methylpropanal (V48 %)	22,9	68,2	102,3
2-Methylbutanal (V48 %)	7,3	22,7	25,4
3-Methylbutanal (V48 %)	21,3	38,9	46,1
2-Methylpropanal (V51 %)	23,8	123,1	105,7
2-Methylbutanal (V51 %)	9,7	19,9	19,4
3-Methylbutanal (V51 %)	26,9	33,8	37,7
Alterungscarbonyl (V45%)	44,8	113,3	124,6
Alterungscarbonyl (V48%)	51,5	129,8	173,8
Alterungscarbonyl (V51%)	60,4	176,8	162,8

Das relativ potente Methional steigt ebenfalls in den Bieren V 45% und V48% an, während der Gehalt beim Bier V 51% eher abnimmt.

Die Säuren 3-Methylbuttersäure und Hexansäure steigen mit der Lagerung tendenziell an. Mit der Alterung erfahren die Konzentrationen der Aromastoffe Maltol, Furaneol und 4-Vinylguajakol eine Abnahme in den dunklen Bieren dieser Versuchsreihe.

Dabei nehmen das gewürzartig riechende 4-Vinylguajakol und das Maltol in den Bieren V 45% und V 48% gleichmäßig mit der Zeit ab. In dem Bier aus dem Malz mit der höchsten Keimgutfeuchte bleibt der Gehalt der beiden Verbindungen die ersten 3 Monate nahezu konstant und fällt bis zum 6. Monat relativ stark ab.

Der wesentlich wichtigere Aromastoff für das Aroma dunkler Biere, das Furaneol, verzeichnet dagegen seine stärkste Abnahme seiner Konzentration in den ersten drei Monaten der natürlichen Lagerung und verringert sich anschließend kaum noch. (Abbildung 6.13)

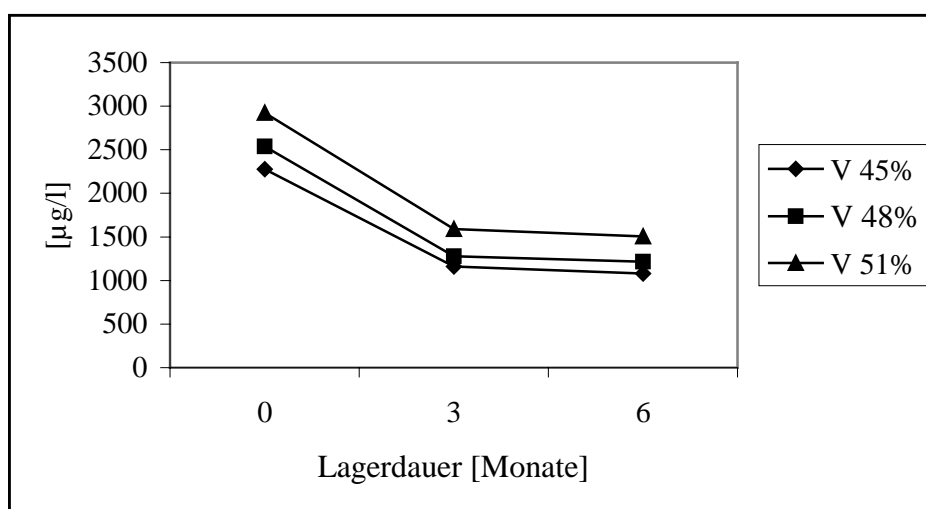


Abbildung 6.13: Furaneolgehalt während der Lagerung bei 20 °C in den Bieren der Weichgradversuche

6.3.4.2 Sensorische Analysen

Die dunklen Biere aus der Versuchsreihe Keimgutfeuchte wurden sowohl forciert gealtert als auch über einen Zeitraum von insgesamt 35 Wochen während der natürlichen Alterung sensorisch bewertet (regelmäßige Verkostung alle 5 Wochen). Die begleitende Verkostung des Versuches V51% während der natürlichen Lagerung konnte aufgrund des „Sauerwerdens“ des Bieres nach 10 Wochen nicht fortgesetzt werden. Wegen der geringen Hopfung der Biere und der extremen Lösung des Malzes war dieser Versuch am anfälligsten für eine Infektion.

Im Gegensatz zu den frischen Bieren wiesen die forciert gealterten Biere in der Bewertung nach DLG untereinander deutliche Unterschiede auf. Dabei wurde das Bier aus dem Malz mit der höchsten Keimgutfeuchte V51% mit 4,4 um 0,3 Punkte besser bewertet als die

beiden anderen Biere, die mit 4,1 gleich gut abschnitten. Dagegen zeigt sich in der Alterungsverkostung nach Eichhorn und der Akzeptanz der forciert gealterten Biere mit steigendem Weichgrad der dunklen Malze eine Bevorzugung der daraus hergestellten Biere (vgl. Tabelle 6.33).

Tabelle 6.33: Sensorische Bewertung der frischen und forciert gealterten Biere

Kriterium	V45%	V48%	V51%	V45%	V48%	V51%
	frisch			forciert gealtert		
DLG	4,6	4,5	4,6	4,1	4,1	4,4
Alterungsverkostung	1,0	1,0	1,0	1,5	1,3	1,1
Akzeptanz	100	100	100	82	90	100
Malzaroma						
∅ Intensität	3,7	3,8	4,4	3,5	4,1	4,5
∅ Güte	4,3	4,2	4,4	3,6	3,5	4,0

Mit der natürlichen Lagerung nehmen die Benotungen nach DLG der beiden Biere V45% und V48% mit der Zeit etwas ab. Während V48% mit der Zeit stetig abnimmt, bleibt die Bewertung des Bieres V45% über 25 Wochen relativ konstant und fällt danach bis zur 30. Woche etwas stärker ab (vgl. Abbildung 6.14).

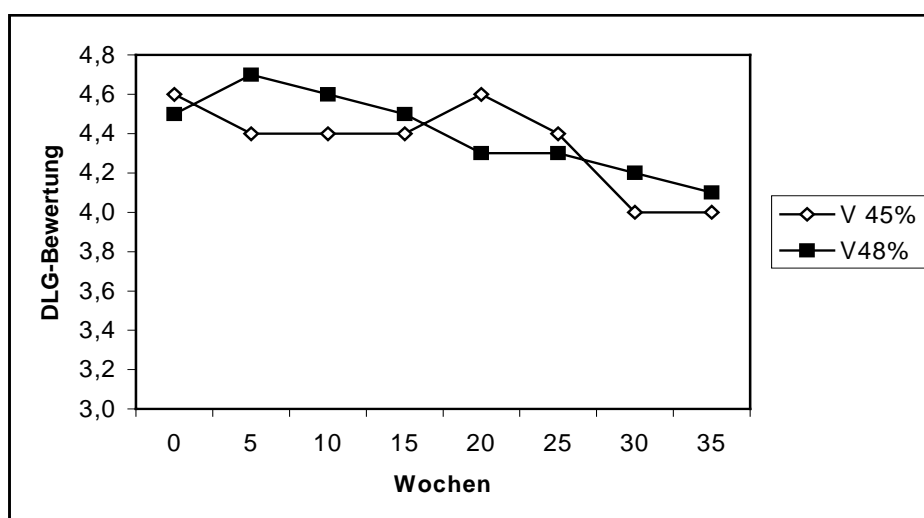


Abbildung 6.14: Verlauf der DLG-Bewertung der Biere während der natürlicher Alterung

Bei der Alterungsverkostung zeigte sich über den gesamten Zeitraum der natürlichen Lagerung sowohl in der Note als auch in der Akzeptanz nur eine geringe Verschlechterung der Biere. Tendenziell wurde die Alterung mit niedrigerem Weichgrad der dunklen Malze in den entsprechenden Bieren stärker wahrgenommen.

Insgesamt waren die Biere dieser Versuchsreihe über den gesamten Zeitraum von 35 Wochen äußerst stabil und erreichten stets eine Akzeptanz über 90% bei den Prüfern.

Wie in Abbildung 6.15 zu sehen ist, steigt die Intensität des Malzaromas der dunklen Biere dieser Versuchsreihe in den ersten 20-25 Wochen sogar etwas an, bevor sie anschließend wieder abnimmt. Das Malzaroma im Bier aus dem Malz höherer Keimgutfeuchte wird dabei etwas intensiver wahrgenommen als im Bier aus dem Malz geringerer Keimgutfeuchte.

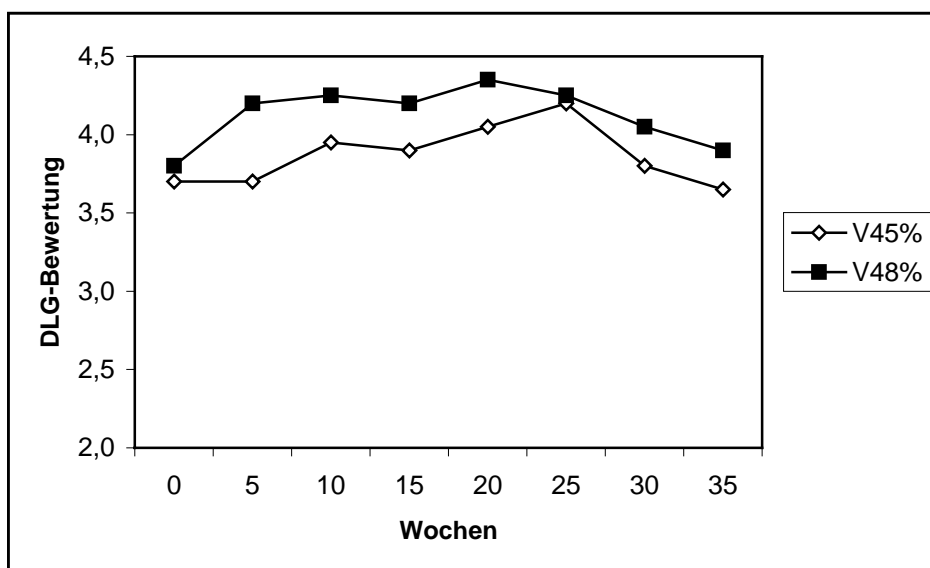


Abbildung 6.15: Intensität des Malzaromas der Biere während der Lagerung

Die Qualität des Malzaromas nimmt während der Lagerung dagegen mit der Lagerzeit leicht ab. Allgemein ist festzustellen, daß die geschmackliche Wahrnehmung des Malzaromas im Durchschnitt um 0,3 Punkte höher als die geruchliche Wahrnehmung bewertet wurde.

Bei der Charakterisierung der Biere verstärkt sich bis zur 10. bis 15. Woche vor allem im

Bier V45% der süßlich-malzige und fruchtige Eindruck (Ähnlichkeit zu den Bieren der Versuchsreihe Abdarrtemperatur). Entsprechend nehmen auch hier die Gehalte der meisten Fruchtester in den ersten 3 Monaten der Lagerung zu.

Nach der 15. Woche kommen mehr bittere, brenzlige und oxidierte Aromaeindrücke in den verschiedenen dunklen Bieren hinzu.

Im Bier V45% dominieren über den gesamten Zeitraum der Lagerung die süßlichen Aromanoten. Daneben treten in den ersten 5 Wochen vermehrt fruchtige Eindrücke, gefolgt von malzigen und karamelartigen Noten bis zur 15. Woche auf. In der 20. Woche sind zusätzlich nußartige und malzige Aromastoffe wahrnehmbar.

Im Gegensatz dazu überwiegen im Bier V48% bis zur 20. Woche die malzigen Eindrücke, was sich auch in der höheren Bewertung des Malzaromas dieses Bieres äußert. Hinzu kommen in der 5. Woche süßliche Noten und ab der 10. bis 20. Woche röstige Aromaeindrücke. Nach 20 Wochen der natürlichen Lagerung bei 20 °C verändert sich das Malzaroma hin zu karamelartigen und nußartigen Geschmackseindrücken. Anschließend überwiegt eine brenzlige Note in dem Bier, bevor das Aroma etwas abflacht.

Sämtliche Bewertungen der Verkostungen finden sich in tabellarischer Form im Anhang in den Tabellen AH29 – AH31.

6.3.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In den dunklen Malzen der Versuchsreihe Keimgutfeuchte zeigten sich aufgrund des verschieden hohen Weichgrades der Grünmalze folgende Unterschiede:

- Anstieg der cytolytischen Lösung der Malze mit zunehmendem Weichgrad, wobei die Zunahme zwischen Versuch V45% und V48% wesentlich stärker ist als zwischen V48% und V51%
- der Endvergärungsgrad der Kongreßwürzen sinkt mit steigender Keimgutfeuchte, was auf ein verstärktes Wachstum des Keimlings und somit einen vermehrten Schwand zurückzuführen ist
- die Farbe der Kongreßwürze steigt mit dem Weichgrad exponentiell an
- aufgrund vermehrter Bildung sauer reagierender Melanoidine und der Wirkung der

Phosphatasen nimmt der pH-Wert der Kongreßwürzen mit höherer Keimgutfeuchte stark ab

- löslicher Stickstoff, Eiweißlösungsgrad, VZ 45 °C und der freie Aminostickstoff steigen mit zunehmendem Weichgrad stark an, was auf eine deutlich intensivere proteolytische Lösung dieser Malze hinweist
- die TBZ in den Malzen steigt mit der Höhe des Weichgrades der Grünmalze aufgrund vermehrter Bildung von Maillardprodukten an
- die Konzentrationen der auf thermischem Wege gebildeten Streckeraldehyde steigen in den Darmmalzen mit höherem Weichgrad entsprechend stärker an

Die in den dunklen Malzen unterschiedlich hoher Keimgutfeuchte vorliegenden Tendenzen in der Farbe, im pH-Wert der Kongreßwürzen, im Gehalt des freien Aminostickstoffes, der TBZ sowie der Konzentration der Streckeraldehyde finden sich auch in den resultierenden Würzen wieder. Im Gegensatz zu den anderen Versuchsreihen liegen hier die Gehalte der Streckeraldehyde in den Ausschlagwürzen einheitlich über denen der Kühlmittewürzen auf sehr hohem Niveau.

Die aus den verschiedenen dunklen Malzen definiert hergestellten dunklen Biere weisen folgende Unterschiede auf:

- der Ausstoßvergärungsgrad liegt im Versuch V48% um etwa 2% über den beiden anderen Versuchen
- der exponentielle Anstieg der Farbe in den Malzen und Würzen zeigt sich auch in den resultierenden Bieren. Insgesamt liegt der Farbwert des Versuches V51% mit 62 EBC doppelt so hoch wie im Versuch V45%
- die Thiobarbitursäurezahl erfährt in den Bieren mit zunehmendem Weichgrad einen ähnlichen Anstieg wie in den Kühlmittewürzen
- aufgrund des verstärkten Abbaus höhermolekularer Stickstoffverbindungen mit zunehmender Lösung der dunklen Malze nimmt die Schaumzahl nach Ross & Clark dementsprechend in den Bieren höherer Keimgutfeuchte ab
- die höheren Alkohole nehmen mit dem Weichgrad tendenziell zu
- die Streckeraldehyde erfahren einheitlich mit höherem Weichgrad eine Zunahme

- Furaneol steigt in den frischen Bieren mit der Keimgutfeuchte deutlich an und liegt in allen drei Bieren wiederum deutlich über seinem Schwellenwert
- Maltol nimmt ebenfalls stark zu. Ebenfalls ansteigende Tendenz mit höherem Weichgrad besitzen die Säuren Hexansäure, Isobuttersäure sowie Buttersäure in den dunklen Bieren.
- alle Biere der Versuchsreihe wurden im frischen Zustand mit DLG-Benotungen von 4,5 - 4,6 sehr gut bewertet
- mit höherem Weichgrad nehmen neben den malzigen Eindrücken die honig-, nuß- und karamelartigen Noten in den frischen Bieren zu
- die Intensität des Malzaromas der Biere erfährt mit höherer Keimgutfeuchte eine entsprechende Steigerung; die Qualität des Malzaromas ist konstant

Die unterschiedlichen Biere weisen während der Alterung folgende Veränderungen auf:

- unter den höheren Alkoholen weist lediglich 2-Phenylethanol mit längerer Lagerung eine ansteigende Tendenz in seiner Konzentration auf
- der Gehalt an Methionol in den Bieren nimmt mit der Lagerung ab
- für die meisten Esterverbindungen wurden die höchsten Werte nach dreimonatiger Lagerung gemessen
- die Streckeraldehyde nehmen im allgemeinen mit der Lagerung über 6 Monate zu
- Furaneol, Maltol und 4-Ethenyl-2-methoxyphenol erfahren in den dunklen Bieren dieser Versuchsreihe einheitlich eine Abnahme in ihren Konzentrationen bei der Lagerung
- 3-Methylbuttersäure und Hexansäure steigen tendenziell mit der Lagerzeit an
- Im forciert gealterten Zustand schnitt das Bier V 45% in der Bewertung nach DLG mit 4,4 um 0,3 Einheiten besser ab als die beiden anderen Versuche. In der Alterungsverkostung und der Akzeptanz wurden die Biere mit steigendem Weichgrad bevorzugt.
- mit der natürlichen Lagerung nahmen die Benotungen der Biere nach DLG während der Lagerung etwas ab
- Die Intensität des Malzaromas der Biere steigt in den ersten 20-25 Wochen etwas an, bevor sie wieder auf Anfangsniveau abnimmt. Die Zunahme der Intensität des Malzaromas könnte durch den Anstieg der Konzentrationen der süßlich-malzig riechenden

Strecker-aldehyde in den ersten 6 Monaten der Lagerung bedingt sein. Das Malzaroma in dem Bier höherer Keimgutfeuchte wird dabei intensiver wahrgenommen.

→ Bei der Charakterisierung der Biere nehmen zunächst die süßlich-fruchtigen Eindrücke hervorgerufen durch den Anstieg der fruchtigen Esterverbindungen in den ersten 3 Monaten zu, bevor mehr bittere, brenzlige und oxidierte und schließlich nußartige und karamelartige Noten überwiegen. Dabei treten die einzelnen Stadien der Alterung mit höherem Weichgrad der Biere später in Erscheinung.

Insgesamt waren die dunklen Biere dieser Versuchsreihe über den gesamten Zeitraum von 35 Wochen äußerst stabil und erreichten stets eine Akzeptanz über 90%. Im frischen Zustand wurden die sehr guten dunklen Biere als malzig, karamelartig und nußartig charakterisiert. Entsprechend stiegen auch die Konzentrationen der Strecker-aldehyde (süßlich-malzig) und des Furaneols (karamelartig) in den Bieren mit höherem Weichgrad an.

6.4 Variation der 65 °C-Rast beim Schwelken

Für die Maillardreaktion spielt das Verhältnis von Aminosäuren zu Zuckern eine entscheidende Rolle. Daher sollte in dieser Versuchsreihe das Verhältnis an Vorläufern für die Maillardreaktion zu den Zuckern hin verschoben werden. Ziel dieser Versuchsreihe war die Klärung einer möglichen Beeinflussung des Malzaromas und der Geschmacksstabilität der daraus hergestellten Biere¹³⁵.

Es wurden 4 verschiedene Darrversuche R0 – R3 mit unterschiedlich langer 65 °C - Rast während des Schwelkens durchgeführt (Kapitel 4.2.2). Dadurch sollten die Wirkung der Amylasen betont und ein Überschuß an reduzierenden Zuckern erzeugt werden. Die Abkürzungen der einzelnen Darrversuche entsprechen den in Abbildung 4.4 verwendeten.

6.4.1 Die Malze

6.4.1.1 Chemisch-technische Analysen

Tabelle 6.34: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen im Darrmalz

	R0	R1	R2	R3
Wassergehalt [%]	3.9	3.2	3.4	3.5
Extrakt lfr. [%]	76.7	77.6	77.1	77.2
Extrakt wfr. [%]	79.8	80.2	79.8	80.0
Mehl – Schrot Differenz EBC [%]	2.4	2.5	3.0	3.1
Viskosität [mPas] (bez. auf 8,6 %)	1.573	1.565	1.574	1.592
Friabilimeterwert [%]	64.8	64.1	61.6	64.6
Friabilimeter ganzglasig [%]	1.8	2.5	2.6	1.9
Friabilimeter teilglasig [%]	33.4	33.4	35.8	33.5
Verzuckerungszeit [min.]	>20	10-15	>20	15-20
Endvergärungsgrad [%]	68.8	69.9	68.0	70.7
Ablauf der Würze	opal	opal	opal	opal
Geruch der Maische	normal	normal	normal	normal
Geschmack der Würze	normal	normal	normal	normal
Ablaufzeit 300ml Grobschrotwürze	50	50	50	50
Farbe (photometrisch) [EBC]	22	25	26	25
pH	5.55	5.55	5.52	5.51
Eiweiß wfr. [%]	11.7	12.1	11.9	11.8
Löslicher Stickstoff [mg/100gMTrS]	730	790	746	752
Eiweißlösungsgrad [%]	39.0	40.9	39.1	39.9

¹³⁵Kristan, G.: TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit, 2000

Fortsetzung Tabelle 6.34:

	R0	R1	R2	R3
Freier Aminostickstoff [mg/100gMTrS]	147	167	146	142
VZ 45 °C [%]	40.3	43.2	41.3	41.2
TBZ	127	140	150	137

Mit Zunahme der amylolytischen Lösung weisen die Ergebnisse der chemisch-technischen Analyse der Malze (Tabelle 6.34) keine so signifikanten Tendenzen wie in den vorangegangenen Versuchsreihen auf.

Es fällt aber auf, daß der Wassergehalt des Versuches R0 ohne 65 °C-Rast mit 3,9% deutlich über den Werten der anderen Versuche liegt.

Die cytolytische Lösung nimmt mit anhaltender 65 °C-Rast etwas ab, was sich in einer höheren Mehl-Schrot-Differenz und einer höheren Viskosität zeigt.

Die Friabilimeterwerte deuten allgemein auf eine etwas mangelhafte Mürbigkeit der Malze hin, die auf eine gewisse Darrglasigkeit zurückzuführen ist.

Der pH-Wert fällt mit der Dauer der 65 °C-Rast leicht ab, was auf eine vermehrte Bildung von Melanoidinen zurückzuführen ist.

Mit Ausnahme des Versuches R3 weisen Farbe und TBZ durch eine Zunahme der nicht-enzymatischen Bräunung eine ansteigende Tendenz auf.

6.4.1.2 Streckeraldehyde im Darmmalz

Im Gegensatz zu den chemisch-technischen Analysen der Malze unterschiedlich langer 65 °C-Rast zeigt die Analyse der Streckeraldehyde in diesen Malzen eine eindeutige Tendenz. Wie in Tabelle 6.35 zu sehen ist, steigen die Konzentrationen der drei Streckeraldehyde mit andauernder 65 °C-Rast beim Schwelken der Malze deutlich an. Dabei liegen die Gehalte im Malz R3 nahezu doppelt so hoch wie im Malz R0. Eine Betonung der Amylaseaktivität beim Schwelken der Malze und somit ein vermehrtes Angebot an reduzierenden Zuckern führt zu einer vermehrten Bildung der drei Streckeraldehyde während der Maillardreaktion.

Tabelle 6.35: Streckeraldehyde im Darrmalz mit unterschiedlich langer 65 °C-Rast

Aldehyde [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	R0	R1	R2	R3
2-Methylpropanal	1075	1721	2913	4169
2-Methylbutanal	1338	1835	2330	2785
3-Methylbutanal	3588	4544	5713	6818

6.4.2 Die Würzen

6.4.2.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der Würzeanalysen aus den Versuchen „65 °C-Rast“ (Tabelle 6.36) zeigen im Gegensatz zu den chemisch-technischen Analysen der Malze eindeutige Tendenzen.

So fällt der FAN mit anhaltender 65 °C-Rast ab, was auf eine vermehrte Reaktion von Aminosäuren mit dem erhöhten Angebot an reduzierenden Zuckern zu Maillardprodukten zurückzuführen ist.

In Folge dessen nimmt auch die nicht-enzymatische Bräunung in Form der Farben der Kühlmittewürzen mit längeren 65 °C-Rasten während der Schwelkphase stetig zu.

Ähnlich wie in den Kongreßwürzen der Malze fällt auch in den Kühlmittewürzen der pH durch sauer reagierende Melanoidine bei intensiverem Schwelken etwas ab.

Die thermische Belastung der Würzen in Form der TBZ nimmt durch die ausgeprägteren Schwelken etwas zu.

Tabelle 6.36: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Kühlmittewürzen

	R0	R1	R2	R3
Extrakt [GG-%]	13,08	13,35	12,91	12,76
Extrakt [GV-%]	13,74	14,04	13,56	13,40
Gesamtstickstoff [mg/100 ml]*	129,1	122,7	121,9	116,3
FAN [mg/100 ml]*	28,3	25,7	25,4	23,3
Farbe [EBC]	42,4	46,5	51,5	58,9
pH	5,22	5,21	5,15	5,11
TBZ	172	187	207	226

*Die Werte sind auf 12,0 GG-% berechnet

6.4.2.2 Streckeraldeyde in den Würzen

Im Gegensatz zu dem Anstieg der Konzentrationen der drei Streckeraldeyde in den Malzen sind in den Würzen keine eindeutigen Tendenzen festzustellen. Auch die hohen Gehalte der Aldeyde in den Malzen sind in den Würzen nicht wiederzufinden.

Tendenziell nehmen die Konzentrationen der Verbindungen mit der Dauer der Rast zu, wobei sie in den Kühlmittewürzen bei Rasten über 2 Stunden schon wieder etwas abfallen. Sämtliche Werte der Streckeraldeyde in den Würzen sind in den Tabellen 6.37 und 6.38 zu finden.

Tabelle 6.37: Streckeraldeyde in den Ausschlagwürzen unterschiedlich langer 65 °C-Rast

Aldeyde [$\mu\text{g/l}$]	R0	R1	R2	R3
2-Methylpropanal	102	93	130	143
2-Methylbutanal	73	73	99	112
3-Methylbutanal	149	130	187	180

Tabelle 6.38: Streckeraldeyde in den Kühlmittewürzen unterschiedlich langer 65 °C-Rast

Aldeyde [$\mu\text{g/l}$]	R0	R1	R2	R3
2-Methylpropanal	138	127	167	153
2-Methylbutanal	104	101	126	115
3-Methylbutanal	211	201	257	216

6.4.3 Die Biere

6.4.3.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analyse der resultierenden dunklen Biere aus den Versuchen „Variation der 65 °C-Rast beim Schwelken“ (Tabelle 6.39) zeigen für die Stammwürze, den Alkoholgehalt und den Extrakt mit kleineren Abweichungen nahezu identische Werte. Diese Parameter sind auch durch das gewählte Herstellungsverfahren der Biere festgelegt.

Der Vergärungsgrad der Biere nimmt mit längerer Rast etwas ab.

Im Gegensatz zu den Malzen zeigen die Biere wie die Würzen einen leichten Anstieg in der Farbe. Die Farbwerte der Versuche R1 und R2 liegen dabei im normalen Bereich. Der pH-Wert nimmt tendenziell mit der Länge der 65 °C-Rast ab.

Kein eindeutiger Trend ist bei den Werten der TBZ zu erkennen. Deutlich erhöht im Vergleich zu den übrigen Versuchen ist hier nur der Wert im Bier mit der längsten Rast R3.

Die Schaumzahlen liegen in den dunklen Bieren dieser Versuchsreihe mit Ausnahme des R0-Bieres unter den üblichen Werten.

Tabelle 6.39: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der frischen dunklen Biere

	R0	R1	R2	R3
Stammwürze [GG-%]	13.21	13.16	12.99	13.12
Stammwürze [GV-%]	13.89	13.84	13.65	13.79
Alkohol [GV-%]	5.67	5.65	5.54	5.55
Extrakt scheinbar [GV-%]	2.62	2.61	2.65	2.76
Extrakt wirklich [GG-%]	4.66	4,64	4.64	4.75
Vergärungsgrad scheinbar [%]	81.0	81.0	80.4	79.8
Vergärungsgrad wirklich [%]	66.2	66.2	65.7	65.2
Farbe [EBC]	36,4	39.0	43.0	53.0
pH	4.65	4.60	4.50	4.53
TBZ	175	173	178	219
Schaumzahl R&C	116	98	102	103
SO ₂ [mg/l]	0	5,0	3,9	4,8

6.4.3.2 Aromastoffe in den Bieren

Die gaschromatographischen Analysen der Aromastoffe in den frischen Bieren zeigen für die höheren Alkohole und Esterverbindungen („Gärungsnebenprodukte“) keinerlei Tendenzen mit intensiverer Rast.

Die Gehalte an Streckeraldehyden in den frischen Bieren zeigen im Gegensatz zu jenen der Malze keine klare Tendenz. Sie nehmen zunächst mit längerer Rast zu, fallen jedoch nach

Erreichen eines Maximums wieder ab. Im frischen Bier R3 finden sich die geringsten Konzentrationen der analysierten Streckeraldehyde dieser Versuchsreihe. 2-Methylpropanal, 3-Methylthiopropional und Phenylacetaldehyd steigen bis zu einer Rast von 2 Stunden an, 2- und 3-Methylbutanal erreichen ihren maximalen Gehalt dagegen schon im Bier R1.

Die Konzentration des karamelartig riechenden Furaneols erfährt mit anhaltender 65 °C-Rast des dunklen Malzes eine leichte Zunahme, wie in Abbildung 6.16 zu sehen ist. Dabei nimmt es zunächst bis zu einer Rast von einer Stunde etwas ab und steigt danach kontinuierlich an. Die Konzentration liegt in allen 4 Bieren über ihrem Schwellenwert im Bier.

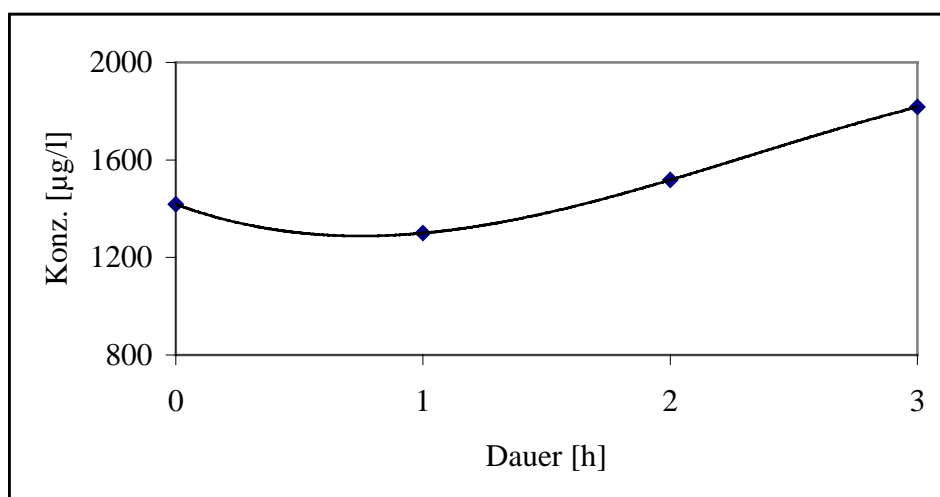


Abbildung 6.16: Furaneolgehalt in den frischen Bieren der Versuche „Variation der 65 °C-Rast“

Das Maltol verhält sich ähnlich dem Furaneol, erreicht aber nicht seinen Schwellenwert im Bier.

Tabelle 6.40: Furaneol und Maltol in den frischen Bieren der 65 °C-Rast-Versuche
(berechnet auf 13,5 GG-%)

Aromastoff [µg/l]	R0	R1	R2	R3
Furaneol	1418	1271	1518	1817
Maltol	1476	1311	1812	2331

6.4.3.3 Sensorische Analysen

Die sensorischen Prüfungen der frischen dunklen Biere der 65 °C-Rast-Versuche führten bei allen Bieren in der DLG-Verkostung mit einer gewichteten Benotung von 4,3 zu einer guten Bewertung. Sie lagen jedoch etwas unter den Werten der anderen drei Versuchsreihen. In den Bewertungen der Einzelkriterien waren keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Bieren der Versuchsreihe feststellbar.

Die Akzeptanz hinsichtlich der Alterung lag bei allen frischen Bieren bei 100 % und einer Bewertung von 1,0 in der Alterungsverkostung nach Eichhorn.

Im Aroma der Biere überwogen in allen vier Versuchen die süßlich-malzigen Eindrücke, nur im Bier mit der längsten 65 °C-Rast R3 kamen röstige, nuß- und brotartige Noten hinzu. Dieses Bier harmonierte auch in der Süße, wohingegen der Süßgeschmack bei den Bieren bis R2 eine stetige Zunahme erfuhr und bei Bier R2 schließlich als unangenehm empfunden wurde.

Tabelle 6.41: Bewertung des Malzaromas der frischen Biere

		R 0	R 1	R 2	R 3
Geruch	Intensität	3,8	3,8	3,6	3,6
	Güte	3,9	3,9	4,0	3,8
Trunk	Intensität	4,0	4,0	4,0	3,8
	Güte	4,3	4,1	4,0	3,9
Ø Intensität		3,9	3,9	3,8	3,7
Ø Güte		4,1	4,0	4,0	3,9

Wie in obiger Tabelle 6.41 zu sehen, nimmt das Malzaroma in Geruch und Trunk sowohl in der Intensität als auch in der Güte mit längerer 65 °C-Rast tendenziell ab.

6.4.4 Veränderungen während der Alterung der Biere

6.4.4.1 Aromastoffe

Die Analyse ausgewählter Aromastoffe nach drei- und sechsmonatiger natürlicher Lagerung bei 20 °C erbrachte tendenziell einen Anstieg des höheren Alkohols 2-Methylpropanol.

3-Methylthiopropylpropanol, der kartoffelartig riechende höhere Alkohol, mit einem wichtigen Beitrag zum Gesamtaroma des dunklen Bieres, erfährt nach dreimonatiger Lagerung eine starke Abnahme seiner Konzentration. Nach sechs Monaten erreicht er allerdings wieder nahezu seine Ausgangswerte im frischen Zustand der verschiedenen dunklen Biere.

Die übrigen höheren Alkohole sind innerhalb der natürlichen Schwankungsbreite der Analyse in ihren Gehalten relativ konstant.

Bei den Estern zeigten sich während der Lagerung unterschiedliche Tendenzen:

Der Gehalt an Ethylacetat und Ethylhexanoat nahm nach 3 Monaten etwas ab, um nach 6 Monaten wieder anzusteigen.

Mit der Alterung nahmen 2- und 3-Methylbutylacetat ab.

Auch die Konzentrationen der Alterungscarbonyl verhalten sich in den gealterten Bieren der 65 °C-Rastversuchsreihe nicht einheitlich.

So steigt der Gehalt des 2-Methylpropanal in dem Bier R0 bei 6-monatiger Lagerung stark an. Mit intensiverer Rast beim Schwelken flacht diese Steigerung in der Konzentration ab.

Dagegen erreichen 2- und 3-Methylbutanal nach einer Lagerung von 3 Monaten die höchsten Konzentrationen und nehmen nach 6 Monaten Lagerdauer wieder ab.

Das Methional verhält sich in den verschiedenen Bieren R0-R3 unterschiedlich während der Alterung. In den Versuchen R2 und R3, also mit intensiverer Schwelke, nimmt der Gehalt mit der Zeit zu, dagegen steigt der Gehalt im Bier R0 nach 3 Monaten der Lagerung stark an und liegt nach 6 Monaten auf dem selben Niveau.

Mit der Zeit nehmen die Konzentrationen der meisten Säuren in den Bieren ab. Butter-

säure, 3-Methylbuttersäure und Hexansäure weisen durchweg eine abnehmende Tendenz auf.

Der für dunkle Biere wichtige Aromastoff Furaneol verhält sich je nach Versuchsansatz in den Bieren mit der Alterung unterschiedlich. Während die Konzentrationen in den Bieren R0 – R2 mit der Zeit merklich abnehmen, steigt der Gehalt im Bier R3 nach 6 Monaten wieder an (Abbildung 6.17).

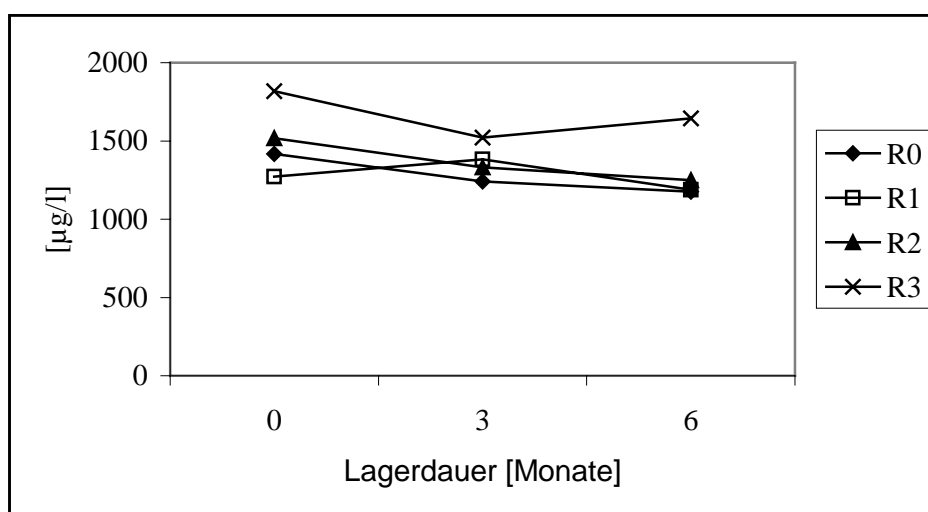


Abbildung 6.17: Furaneolgehalt während der Lagerung bei 20 °C in den Bieren der 65 °C-Rast-Versuche

Der Aromastoff Maltol verhält sich in allen 4 Versuchsansätzen ähnlich dem Furaneol.

6.4.4.2 Sensorische Analysen

Die sensorischen Analysen der forciert gealterten Biere erbrachten in der DLG-Verkostung schlechtere Werte als in den frischen Bieren, wobei die Biere längerer Rast (R2, R3) etwas besser bewertet wurden als die übrigen Proben.

Dagegen verliefen die im Abstand von 5 Wochen durchgeführten Bewertungen nach DLG während der Lagerung bei 20 °C über insgesamt 25 Wochen in den verschiedenen dunklen Bieren sehr unterschiedlich. Wie in Abbildung 6.18 zu sehen ist, wurden alle vier Biere im frischen Zustand mit 4,3 bewertet. Anschließend nimmt die Bewertung der beiden Biere

mit längerer 65 °C-Rast, R2 und R3, mit der Lagerdauer zu, wohingegen die Biere aus den Malzen mit einer einstündigen oder ohne 65 °C-Rast in ihrer Benotung abnehmen.

Nach 25 Wochen erreicht das Bier R3 mit 4,7 das mit Abstand beste Ergebnis der Biere dieser Versuchsreihe.

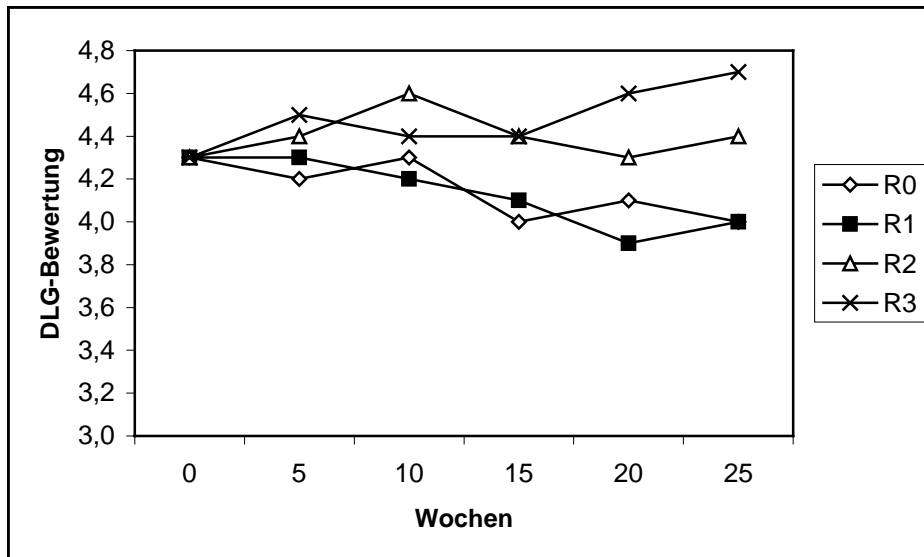


Abbildung 6.18: Verlauf der DLG-Bewertung der Biere während der natürlichen Alterung

Bei der Alterungsverkostung zeigte sich nach 10 Wochen der natürlichen Lagerung sowohl in der Alterungsnote als auch in der Akzeptanz der verschiedenen Biere mit anhaltender Lagerdauer eine Verschlechterung. Das Alterungsaroma war dabei in den dunklen Bieren umso stärker, je kürzer die 65 °C-Rast beim Schwelken der entsprechenden dunklen Malze gehalten worden war. Das Bier R3 wies nach 25 Wochen mit einer Akzeptanz von 100% und einer Alterungsnote von 1,1 praktisch keine Alterung auf, wohingegen das Bier R0 mit einer Alterungsnote von 1,6 und einer Akzeptanz von nur mehr 73% am stärksten gealtert war.

Die Ergebnisse der speziellen Verkostung des Malzaromas nach Intensität und Güte in Geruch und Trunk der Biere korrelieren in dieser Versuchsreihe sehr gut mit den Ergebnissen der begleitenden Verkostung nach DLG. Am deutlichsten ist dies im Verlauf der Güte des Malzaromas der vier Biere über die Lagerdauer zu sehen (Abbildung 6.19).

In den frischen Bieren wird das Malzaroma sowohl in der Intensität als auch in der geschmacklichen Qualität ähnlich bewertet, wobei es mit längerer Rast etwas abnimmt.

Mit zunehmender Lagerdauer nehmen analog zur DLG-Verkostung die Benotungen der Versuche R2 und R3 zu und die Werte für die Biere R1 und R0 ab.

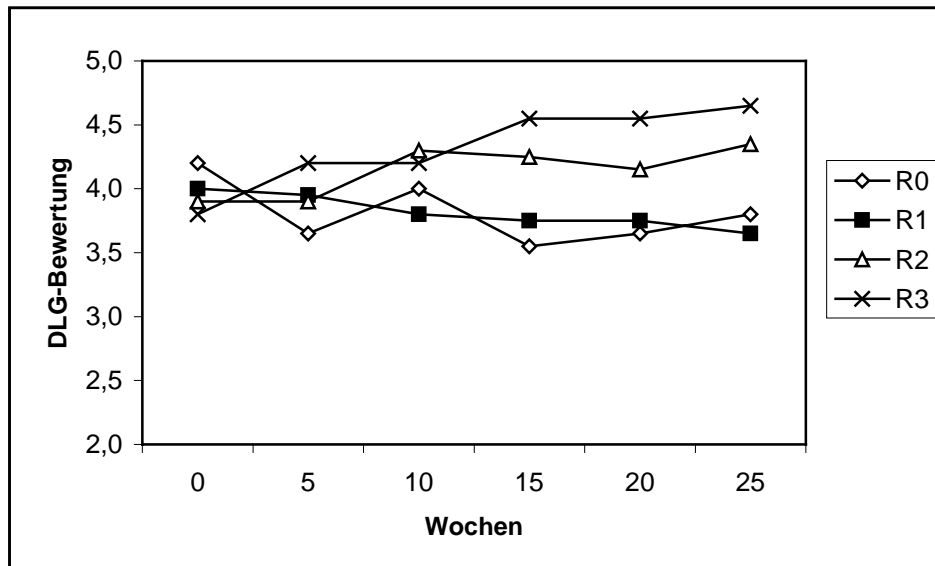


Abbildung 6.19: Güte des Malzaromas der Biere während der Lagerung

Die Charakterisierung der dunklen Biere der Versuchsreihe 65 °C-Rast erbrachte folgende Ergebnisse:

In den frischen dunklen Bieren überwiegen die süßlich-malzigen Eindrücke, wobei das Malzaroma im Bier R0 am intensivsten wahrgenommen und als harmonisch von den Prüfern beschrieben wurde. Mit längerer 65 °C-Rast der entsprechenden Malze nahm das Malzaroma in den frischen Bieren ab.

Mit der Lagerung nahmen die malzig-süßlichen Eindrücke in den Bieren R2 und R3 zu und waren über den gesamten Zeitraum sehr stabil. Nach 15 Wochen wurde das Malzaroma im Bier R3 als sehr harmonisch wahrgenommen. Erst danach traten zusätzlich weitere Aromaeindrücke auf. Im Bier R2 wurde dieser Zustand schon etwas früher erreicht (10. Woche). Es kamen zuerst brotartige und dann röstige und dumpfe Geruchseindrücke hinzu. Der Aromaeindruck der beiden Biere R0 und R1 veränderte sich schon nach der 5. Woche der natürlichen Lagerung: Hierbei kam beim Bier R1 nach 5 Wochen eine röstig-malzige und ab der 15. Woche eine dumpfe und honigartige Note hinzu.

Das Bier R0 schmeckte nach 5 Wochen bereits brenzlich und nussig. Nach einem süßlich-malzigem Geschmack in der 10. bis 15. Woche kam es ab der 20. Woche zu einem ausgeprägt süßlich-marzipanartigen und honigartigen Aroma.

Entsprechend der unterschiedlichen Geschmacksstabilität der Biere während der natürlichen Lagerung werden die Aromaeindrücke der forciert gealterten Biere beschrieben. So weist das Bier R3 selbst im forciert gealterten Zustand ein reines süßlich-malziges Aroma auf, wohingegen beim forcierten Bier R2 nussige Eindrücke hinzukommen. Die Biere R0 und R1 erscheinen mit honig- und brotartigen Noten (R0) sowie mit honig- und sherryartigem Aroma (R1) in Geruch und Trunk schon stark verändert.

Sämtliche Bewertungen der Verkostungen finden sich in tabellarischer Form im Anhang in den Tabellen AH32 – AH34 wieder.

6.4.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die dunklen Malze der Versuchsreihe „Variation der 65 °C-Rast beim Schwelken“ zeigten folgende Unterschiede:

- der Wassergehalt des Darmmalzes R0 liegt deutlich über den restlichen Werten dieser Versuchsreihe
- die cytolytische Lösung der Malze nimmt mit anhaltender 65 °C-Rast etwas ab
- die Farbe und die TBZ steigen bis zum Malz aus dem Versuch R2 an
- aufgrund vermehrter Bildung sauer reagierender Melanoidine und der Wirkung der Phosphatasen fällt der pH-Wert mit der Dauer der 65 °C-Rast leicht ab
- Die Konzentrationen der drei untersuchten Streckeraldehyde steigen in den Darmmalzen mit andauernder 65 °C-Rast beim Schwelken deutlich an. Die Gehalte im Malz R3 sind nahezu doppelt so hoch wie im Malz R0.

Im Gegensatz zu den chemisch-technischen Analysen der Malze zeigen die Analysen des freien Aminostickstoffs, der Farbe und der TBZ in den Kühlmittewürzen eindeutige Tendenzen:

- der FAN fällt mit anhaltender 65 °C-Rast aufgrund einer vermehrten Reaktion von Aminosäuren mit reduzierenden Zuckern zu Maillardprodukten ab
- die Farbe und die TBZ steigen mit der Länge der 65 °C-Rast an

→ der pH-Wert fällt durch sauer reagierende Melanoidine bei intensiverem Schwelken ab

Die aus den verschiedenen dunklen Malzen definiert hergestellten dunklen Biere weisen folgende Unterschiede auf:

→ der Ausstoßvergärungsgrad nimmt mit längerer Rast tendenziell ab

→ Die Bierfarben zeigen wie schon in den Würzen einen leichten Anstieg. Die Farbwerte der Versuche R1 und R2 liegen dabei im üblichen Bereich.

→ tendenziell nimmt der pH-Wert der Biere mit der Länge der 65 °C-Rast ab

→ die Schaumzahl nach Ross & Clark liegt nur im Bier R0 auf normalem Niveau

→ Der Gehalt an Streckeraldehyden nimmt zunächst mit längerer Rast zu. Nach Erreichen eines Maximums nimmt die Konzentration wieder ab. 2- und 3-Methylbutanal erreichen ihr Maximum schon im Bier R1, die anderen drei Aldehyde steigen bis zum Bier R2 an.

→ Furaneol nimmt bis zu einer Rast von einer Stunde ab und steigt danach kontinuierlich mit der Dauer der Rast an. Die Konzentration liegt in allen Bieren deutlich über seinem Schwellenwert.

→ Maltol verhält sich ähnlich wie Furaneol, erreicht aber nicht seinen Schwellenwert

→ alle Biere der Versuchsreihe wurden im frischen Zustand mit einer DLG-Benotung von 4,3 bewertet

→ In allen Bieren überwiegen die süßlich-malzigen Aromaeindrücke. Zusätzlich treten im Bier R3 röstige, nuß- und brotartige Aromanoten auf. Die Intensität der Wahrnehmung der süßlich-malzigen Aromanoten in den verschiedenen Bieren korreliert hierbei sehr gut mit der Summe der Konzentrationen der Streckeraldehyde (überwiegend süßlich-malzige Aromaeindrücke) in den Bieren.

→ die Intensität und Güte des Malzaromas der Biere erfährt mit längerer 65 °C-Rast tendenziell eine Abnahme

Die unterschiedlichen Biere weisen während der Alterung folgende Veränderungen auf:

→ unter den höheren Alkoholen weist lediglich 2-Methylpropanol mit längerer Lagerung eine ansteigende Tendenz der Konzentration auf

- der Gehalt an Methionol erfährt nach dreimonatiger Lagerung eine starke Abnahme und erreicht nach sechs Monaten wieder nahezu seine Ausgangswerte
- die Esterverbindungen 2- und 3- Methylbutylacetat nehmen mit der Alterung ab
- die Konzentration an Furaneol nimmt in den Bieren der Versuche R0 bis R2 mit der Zeit mehr oder weniger stark ab. Im Bier R3 steigt der Gehalt nach 3 Monaten wieder etwas an
- Buttersäure, 3-Methylbuttersäure und Hexansäure nehmen mit der Lagerzeit tendenziell ab
- im forciert gealterten Zustand schneiden die Biere R2 und R3 etwas besser ab als R0 und R1
- Bei der natürlichen Lagerung nehmen die Benotungen der Biere nach DLG bei den Versuchen mit längerer 65 °C-Rast (R2, R3) zu und bei den Bieren mit kürzerer Rast (R0, R1) ab. Mit 4,7 wird das Bier R3 nach 25 Wochen Lagerung insgesamt am besten beurteilt.
- nach 10 Wochen natürlicher Lagerung bei 20 °C kommt es bei den Bieren bezüglich der Alterungsverkostung und Akzeptanz zu ersten Verschlechterungen, wobei die Alterung umso stärker ist, je kürzer die 65 °C-Rast gehalten wurde
- mit zunehmender Lagerdauer nehmen analog zur DLG-Verkostung die Bewertungen des Malzaromas der Biere in den Versuchen R2 und R3 zu und in den Bieren R1 und R2 ab
- Bei der Charakterisierung der Biere nehmen zunächst die malzig-süßlichen Eindrücke in den beiden Bieren längerer Rast mit der Lagerung zu. Diese sind über den gesamten Zeitraum der Alterung (25 Wochen) recht stabil. Die beiden anderen Biere weisen bereits nach 5 Wochen natürlicher Lagerung ein verändertes Aroma auf. Ab der 15. Woche treten in beiden Bieren vermehrt süßlich-honigartige Noten auf.

Insgesamt wurden die dunklen Biere dieser Versuchsreihe im frischen Zustand nicht so gut bewertet wie die Biere der anderen Versuchsreihen. Dafür kam es bei der Alterung in den beiden Versuchen mit intensiverer 65 °C-Rast beim Schwelken zunächst zu einer Geschmacksverbesserung, die in dem Anstieg der Konzentrationen des Furaneols und 3-Methylthiopropans nach 6 monatiger Lagerung begründet sein könnte. Diese Geschmacksverbesserung könnte als eine „Ausreifung der Biere“ bezeichnet werden. Das

Bier aus dem Versuch R2 wurde nach einer Lagerung über 25 Wochen bei einer Temperatur von 25 °C als praktisch nicht gealtert bewertet.

7 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Es war Aufgabe dieser Arbeit, die Aromastoffe, die ursächlich für das Malzaroma und die Alterung dunkler Biere sind, zu bestimmen. Dazu wurden mittels vergleichender Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) und GC-Sniffing-Technik die wichtigen Aromastoffe eines intensiv malzaromatischen dunklen Bieres sowohl im frischen als auch gealterten Zustand sowie die eines frischen hellen Bieres detektiert und größtenteils identifiziert.

Darüberhinaus sollten aufgrund dieser Erkenntnisse durch Variation der Darrtechnologie dunkle Malze hergestellt werden, aus denen malzaromatische dunkle Biere hoher Geschmacksstabilität resultieren. Die dunklen Malze hierfür wurden mit einer prozeßgesteuerten Einhordenhochleistungsdarre im 20 kg-Maßstab abgedarrt und im Verhältnis 3:1 mit hellem Malz im 10 kg-Schüttungsmaßstab verbraut. Dabei wurden die Veränderungen vom Malz bis zum gealterten Bier sowohl sensorisch als auch analytisch verfolgt.

Anhand der vergleichenden AEVA des frischen dunklen und hellen Bieres konnte gezeigt werden, daß der karamelartige Aromaeindruck durch Dihydromaltol, Ethylfuraneol und vor allem Furaneol geprägt wird. Die Berechnung der Aromawerte auf Grundlage der quantitativen Daten aus den technologischen Versuchen bestätigte Furaneol als Schlüsselaromastoff für das Malzaroma dunkler Biere. Für die süßlich-malzige Note im dunklen Bier sind neben Vanillin (AEVA) auch die Streckeraldehyde, aufgrund additiver Verstärkung (Aromawertberechnung), verantwortlich. Ursächlich für die Ausbildung des typischen Dunkelmalzaromas sind somit die Maillardreaktion und der Streckerabbau.

Mit der natürlichen Alterung nehmen einerseits die FD-Faktoren der wichtigen Aromastoffe für das Dunkelmalzaroma (Furaneol, Dihydromaltol, Ethylfuraneol und Vanillin) im dunklen Bier ab, andererseits werden auch einige mit überwiegend röstigen, nußartigen oder fauligen Aromanoten neu gebildet. Diese treten aber mit relativ niederen FD-Faktoren auf, so daß für die geschmackliche Veränderung von dunklen Bieren während der Alterung großteils ein „Aromaverlust“ an wichtigen Aromastoffen verantwortlich gemacht werden kann.

Die Betrachtung der Veränderungen der Konzentrationen der Streckeraldehyde mit der Alterung während der technologischen Versuche zeigte, daß die malzig riechenden Aromastoffe 2-Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal, sowie das kartoffelartige Methional im alten Bier ihre Aromawerte teilweise deutlich überschreiten und somit zum Alterungsaroma entscheidend beitragen können. Dies steht auch im Einklang mit den bei der Alterung gefundenen honigartigen Alterungsaromen.

Die FD-Faktoren der wichtigen Aromastoffe im forciert gealterten und natürlich gealterten dunklen Bier unterscheiden sich teilweise erheblich, wodurch eine Beschreibung der Alterung von dunklem Bier durch den Forciertest nur bedingt möglich ist.

Bei der Malzherstellung und hier im besonderen Maße beim Darren des Malzes werden die für das Dunkelmalzaroma relevanten flüchtigen Verbindungen im Rahmen der Maillardreaktion gebildet.

Eine Erhöhung der Abdarrtemperatur beim Röstprozeß dunkler Malze auf 105 °C und darüber erbringt sehr enzymschwache Malze. Dies muß durch technologische Maßnahmen im Sudhaus ausgeglichen werden, um eine ausreichende Verzuckerung der Maische zu gewährleisten. Mit höherer Abdarrtemperatur zeigt sich eine Verschiebung des Aromas der dunklen Biere zu mehr karamelartigen und röstigen Noten, was sich auch in einem linearen Anstieg des Furaneols mit der Abdarrtemperatur widerspiegelt. Dabei bringt eine Erhöhung von 100 °C auf 105 °C ein deutlich intensiveres Malzaroma in Geruch und Trunk mit sich. Die Geschmacksstabilität der dunklen Biere nimmt mit der Abdarrtemperatur zu.

Mit der Abdarrzeit der dunklen Malze nehmen die Farbe der Biere linear und die Intensität und Güte des Malzaromas kontinuierlich zu. Bei längerem Einhalten einer Abdarrtemperatur von 100 °C erfahren die nußartigen und röstigen Aromaeindrücke eine Intensivierung. Die Konzentration des Furaneols nimmt in den frischen Bieren mit der Abdarrzeit immer stärker zu und auch die Geschmacksstabilität erfährt mit der Abdarrdauer eine Zunahme.

Eine intensivere Lösung der Grünmalze ergibt höhere Konzentrationen der meisten Aromastoffe in den Bieren. Mit höherem Weichgrad nehmen die honig-, nuß- und

karamelartigen Eindrücke sowie die Intensität des Malzaromas in den dunklen Bieren zu, entsprechend der Zunahme der Streckeraldehyde und des Furaneols. Aus einer Erhöhung der Keimgutfeuchte von 45% auf 51% resultiert eine Verdopplung der Bierfarbe von 31 auf 62 EBC. Furaneol und Methionol nehmen im Gegensatz zu den übrigen Versuchsreihen mit der Alterung stetig ab, was eine stete Abnahme der Benotungen der Biere nach DLG mit der Lagerung nach sich zieht.

Eine dreistündige 65 °C-Rast beim Schwelken der dunklen Malze ruft neben süßlich-malzigen Geschmackseindrücken zusätzlich vermehrt röstige, nuß- und brotartige Aromanoten hervor. Außerdem kommt es in den dunklen Bieren aus den Malzen intensiverer 65 °C-Rast während der natürlichen Lagerung in den ersten Wochen zu einer Geschmacksverbesserung, einer Art „Ausreifung“ der Biere, wohingegen die Biere aus den Versuchen kürzerer Rast in der Bewertung abnehmen.

Durch die Darrtechnologie dunkler Malze können gezielt süßliche, karamelartige, nussige oder röstige Aromanoten in dunklen Bieren erzielt werden. Aus den dunklen Malzen dieser Arbeit, die mit intensiverer Schwelkarbeit hergestellt wurden, resultieren bei einem hohen Schüttungsanteil von 75% äußerst geschmacksstabile dunkle Biere.

8 Literaturverzeichnis

- ACREE, T.E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D.G.: A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. In: Food Chemistry, 14, 1984, 273-286
- Analysenkomitee der EBC (Hrsg.): Schwellenwert zugesetzter Substanzen – Internationale Methoden. In: Analytica-EBC. 4. Ausgabe 1987, S. 227-228
- ARKIMA, V.; RONKAINEN, P.: Die gaschromatographische Bestimmung der flüchtigen Carbonylverbindungen in Gerste und Malz. In: Monatsschr. Brau. 24 (1971), 161-163
- BÄRWALD, G.; NIEFIND, H.-J.; TEN HOMPEL, U.: Untersuchungen flüchtiger Aromastoffe in Gerste und Malz. In: 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. In: J. Sci. Food Agr. 61 (1993), 17-22
- BEAL, A.D.; MOTTRAM, D.S.: Compounds contributing to the characteristic aroma of malted barley. In: J. Agric. Food Chem. 42 (1994), 2880-2884
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Springer, 4. Aufl., 1992
- BENZING-PURDIE, L.M.; RIPMEESTER, J.A.; RATCLIFFE, C.I.: Effects of temperature on maillard reaction products. In: J. Agric. Food Chem. 33 (1985), 31-33
- BISSBORT, H.: Reproduzierbarkeit einer Pilotdarre im 20 kg Maßstab. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Semesterarbeit, 1994
- BRAND, J.: Über Maltol. In: Chem Ber, 27, I, 806-810
- BROWN, D.G.W. et al.: In: J. Am. Soc. Brew. Chem., 36 (1978), 73
- BUTTERY, R.G.; TERANISHI, R.; LING, L.C.; TURNBAUGH, J.G.: Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles. In: J. Agric. Food Chem. 38 (1999), 336-340
- CLARK, R.G.; NURSTEN, H.E.: Volatile flavour components of brazil nuts *Bertholletia excelsa* (Humb. and Bonpl.). In: J. Sci. Food Agr. 27 (1976), 713-720
- COLLINS, E.: Steam volatile components of roasted barley. In: J. Agric. Food Chem. 19 (1971), 533-535
- DAMM, E.; KRINGSTAD, H.: Volatile carbonyl compounds in barley and malts. In: J. Inst. Brew. 70 (1964), 38-42

- DAY, E.A.; FORSS, D.A.; PATTON, S.: In: J. Dairy Sci. 40 (1957) 932-938
- DEKI, M.; YOSHIMURA, M.: Studies on the volatile components of peated malt. I-III. In: Chem. Pharm. Bull. 22 (1974), 1748-1764
- DRAWERT, F; WÄCHTER, H: Verfahren zur Bewertung von Emissionen bei Brauereianlagen mit den Ziel rationeller und energiesparender Anwendungen. In: Monatsschr. Brauwiss. 7 (1984), 304-313
- EICHHORN, P.: Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1987
- EVANS, D.J.; SCHMEDDING, D.J.M.; BRUIJNJE, A.; HEIDEMAN, T.; KING, B.M.: Flavour impact of aged beers. In: J. Inst. Brew. 105 (1999), 5, 301-307
- FARLEY, D.R.; NURSTEN, H.E.: Volatile flavour components of malt extract. In: J. Sci. Food Agr. 31 (1980), 386-390
- FICKERT, B.: Dunkles Malz. München: T.U., DFA Garching, Diss., 1999
- FICKERT, B.; SCHIEBERLE, P.: Identification of the key odorants in barley malt (caramalt) using GC/MS techniques and odour dilution analyses. In: Nahrung 42 (1998), S. 371-375
- FICKERT, B.; SCHIEBERLE, P.: Comparative study on the flavour of caramalt and caramalt beer. In: Proc. Europ. Brew. Conv., 27th Congress, Cannes 1999, 71-78
- FICKERT, B.; SCHIEBERLE, P.: Vergleichende Untersuchung über wichtige Aromastoffe in Gerste, Grünmalz und dunklem Malz. In: Lebensmittelchemie 53 (1999), 109
- FORSTER, C.: Der Einfluß der Darrtechnologie auf die Malz- und Bierqualität. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1996
- FORSTER, C.; MIEDANER, H.; NARZISS, L.; BACK, W.: Der Einfluß der Darrtechnologie auf die Bildung flüchtiger Aromastoffe in Malz, Würze und Bier. In: Eur. Brew. Conv. Proc. 25th Congress, Brüssel 1995, 475-483
- FORSTER, C.; NARZISS, L.; BACK, W.: Investigations of flavor and flavor stability of dark beers brewed with different kinds of special malts. In: MBAA Tech. Quart. 35 (1998), 2, 73-77
- FULLER, G.H.; STELTENKAMP, R.; TISSERAND, G.A.: The gas chromatograph with human sensor. In: Ann. NY Acad. Sci. 116 (1994), 711-724
- GRAF, H.: Carbonyle und Alterung des Bieres. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1984

- GUTH, H. UND GROSCH, W.: In: Flavour Fragrance J. 8 (1993), 173-178
- HASHIMOTO, N.: J. Inst. Brew. 79 (1972), 43
- HOFMANN, T.: Charakterisierung intensiver Geruchsstoffe in Kohlenhydrat/Cystein-Modellreaktion und Klärung von Bildungswegen. München: T.U., DFA Garching, Diss., 1995
- HOFMANN, T. UND SCHIEBERLE, P.: Identification of potent aroma compounds in thermally treated mixtures of Glucose/Cystein and Rhamnose/Cystein using aroma extract dilution techniques. In: J. Agric. Food Chem., 45 (1997), 3, 898 –906
- HOFMANN, T.; MÜNCH, P.; SCHIEBERLE, P.: Quantitative model studies on the formation of aroma active aldehydes and acids by Strecker-type reaction. In: J. Agric. Food Chem., 2000 in Vorbereitung
- JÄGER, K.: Untersuchungen der sensorischen Relevanz ausgewählter Carbonylverbindungen. TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1995, 8
- JONES, F.N.: Am. J. of Psychologie 1956, 68, S. 672
- KAVANAGH, T.E.; STEWARD, S.R.; CLARKE, B.: Investigations on the volatile fractions of malt, wort and beer. In: J. Proc. 13th Conv. Inst. Brew. (Aust. N.Z. Sect.) 1974, 51-58
- 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
- KREYSZIG, E.: In: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vandenhoeck & Rupprecht 1975, 189
- KRISTAN, G.: Einfluß längerer 65 °C-Rast beim Darren auf das Aroma und die Geschmacksstabilität dunkler Biere. TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit, 2000
- KÜMPFBECK, K.H.: Sensorische Untersuchungen ausgewählter Bieraromastoffe. TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1997
- KUHN, D.: Beschreibung eines Kleinmälzungsverfahrens als Standardverfahren. In: Brauwiss., 24 (1971), 238-241
- LEDL, F.; ELLRICH, G.; KLOSTERMEYER, H.: Nachweis und Identifizierung einer neuen Maillard-Verbindung in erhitzter Milch. In: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182 (1986), 19-24
- 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

MAARSE, H.; VISSCHER, C.A.: Volatile compounds in food, supply 3, TNO, Zeist (Niederlande)

MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden Band I, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1996

MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden Band II, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1993, 35-37

MEILGAARD, M.C.: In: MBAA Tech. Quart. 12, 1975, 151-168

MEILGAARD, M.C.: In: J. Agric. Food Chem. 30, 1982, 1009-1017

MEVISSSEN, L.; BALTES, W.: In: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 176 (1983), 206-207

MILLS, F.D.: In: Carbohydr. Res. 23 (1972), 433-436

MORAWE, TH.: Sensorische Untersuchungen von primären Aromastoffen in dunklem Bier. TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1999

MÜCK, E.: Gaschromatographische Untersuchungsmethoden – ihre Bedeutung für den Brauereitechnologen. Der Weihenstephaner 55 (1987), 134-144

N.N.: Temperaturregelung und PC-Steuerung einer Malzdarre. In: Brauwelt 42 (1994), 2106-2107

NARZIß, L.: Die Technologie der Malzbereitung. Stuttgart: Enke Verlag, 6. Auflage 1976

NARZIß, L.: Die Technologie der Würzebereitung. Stuttgart: Enke Verlag, 7. Auflage 1992, S. 344

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. In: Monatsschr. für Brau. 41 (1988), 344-352

NARZIß, L.; MIEDANER, H.; KOCH, M.: Untersuchungen über flüchtige Substanzen bei der Malz- und Bierbereitung – Teil 2. In: Monats. für Brau. 42 (1989), 232-242

NARZIß, L.; MIEDANER, H.; SCHWILL, A.; SCHMIDT, R.: Stickstoff-Heterozyklen im Malz, bei der Würzebereitung und im Bier. In: Monats. für Brau. 38 (1985), 128-136

NEUMÜLLER, O.-A.: Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl. (1985), Bd. 4, 3046

- NISHIMURA, K.; SUGIBAYASHI, K.; MASUDA H.: Nitrogen heterocyclic compounds in malt. In: *J. Food Sci.* 36 (1971), 819
- NURSTEN, H.E.: Recent developments in studies of the Maillard reaction. In: *Food Chem.* 6 (1981), 263-277
- O'BRIAN, J.; MORRISSEY, P.A.: *Crit. Rev. Food Chem.* 24 (1989), 847-852
- PATTON, S.: The formation of maltol in certain carbohydrate-glycine systems. In: *J. Biol. Chem.* 184 (1950), 131-134
- PATTON, S.; FLIPSE, R.: Carbon-14-activity of some heat-degradation products of milk containing lactose-1-C¹⁴. In: *Science* 125 (1957), 1087-1088
- PATTON, S.; JOSEPHSON, D. V.: A method for determining significance of volatile flavor compounds in foods. In: *Food Res.*, 22 (1957), 316-318
- PEPPARD, T.L.; HALSEY, S.A.: Malt flavour – transformation of carbonyl compounds by yeast during fermentation. In: *J. Inst. Brew.* 87 (1981), 386-390
- PEPPARD, T.L.; SHEELAGH, A.H.; LAWS, D.R.: Flavour constituents in malt. In: *Flavour '81*. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1981, 579-597
- PERATONER, A.; TABURELLO, A.: Über die Konstitution des Maltols. In: *Chem. Zentralbl.* 76 (1905), II, 680
- PERPÈTE, PH.; COLLIN, S.: Contribution of 3-Methylthiopropionaldehyde to the worty flavor of alcohol-free beers. In: *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999), 2374-2378
- PFNÜR, P.; MATSUI, T.; GROSCH, W.; GUTH, H.; HOFMANN, T.; SCHIEBERLE, P.: Development of a stable dilution assay for the quantification of 5-Methyl-(E)-2-hepten-4-one: application to hazelnut oils and hazelnuts. In: *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999), 2044-2047
- PICKETT, J.A.; COATES, J.; SHARPE, F.R.: Chemical characterization of differences between ales and lagers. *Chem Ind. (London)*, 1975, 571
- PREUß, TH.: Sensorische und analytische Untersuchung ausgewählter Bieraromastoffe. TU-München-Weihenstephan, Diplomarbeit 1996
- ROTHE, M.; THOMAS, B.: Aromastoffe des Brotes – Versuch einer Auswertung chemischer Geschmacksanalysen mit Hilfe des Schwellenwertes. In: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 219 (1993), 302-310
- SCHIEBERLE, P.: Primary odorants of pale lager beer. Differences to other beers and changes during storage. In: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 193 (1991), 558-565

- SCHIEBERLE, P.: 3rd Wartburg Aroma Symposium, 1991, Eisenach
- SCHIEBERLE, P.: New Developments in methods for analysis of volatile flavor compounds and their precursors. In: Characterization of Food: Emerging methods (Kapitel 17), 403-428
- SCHIEBERLE, P.: In: Flavour Precursors, American Chemical Society, Washington D.C. 1992, 164-174
- SCHIEBERLE, P.; GROSCH, W.: Photolyse von 13(S)-Hydroxy-9(Z)-11(E)-octadiensäuremethylester in Gegenwart von Sauerstoff – Analyse der niedermolekularen Reaktionsprodukte. In: Fette Seifen Anstrichmittel 87 (1985), 76-80
- SCHMID, W.; GROSCH, W.: Identifizierung flüchtiger Aromastoffe mit hohen Aromawerten in Sauerkirschen (*Prunus cerasus* L.). In: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182 (1986), 407-412
- SEATON, J.C.: Malt types and beer. In: Eur. Brew. Conv. Proc. 21st Congress, 1987, 177-188
- SHAW, P.E.; BERRY, R.E.: In: J. Agric. Food Chem. 25 (1977), 641-644
- SHIBAMOTO, T.; BERNHARD, R.A.: Effect of time, temperature and reactant ratio on pyrazine formation in model systems. In: J. Agric. Food Chem. 24 (1976), 847-852
- TRESSL, R.: Aromastoffe des Bieres und ihre Entstehung. In: Brauwelt 116 (1976), 1252-1259
- TRESSL, R.; GRÜNEWALD, K.G.; SILWAR, R.; HELAK, B.: Bildung von Verbindungen mit brotartigem Aromacharakter in Malz und Bier. In: Eur. Brew. Conv. Proc. 18th Congr., Copenhagen 1981, 391-403
- TRESSL, R.; HELAK, B.: Malzoxazin, eine tricyclische Verbindung aus Gerstenmalz. In: Helv. Chem. Acta. 65, 47 (1982), 483-489
- TRESSL, R.; KOSSA, T.; RENNER, T.: Phenole und sauerstoffhaltige Heterozyklen in Würze und Bier. In: Proc. 15th Congr. Eur. Brew. Conv., 1975, 737-756
- TRESSL, R.; RENNER, R.; KOSSA, T.; KÖPPLER, H.: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen flüchtiger Inhaltsstoffe von Hopfen, Würze und Bier und deren Genese. III. Stickstoffhaltige Aromastoffe in Malz und Bier. In: Eur. Brew. Conv. Proc. 16th Congr., Amsterdam 1977, 693-707
- THUM, B.: Modellversuche zur Bildung von Carbonylverbindungen bei der Lagerung von Bier. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1997

- THUM, B.; BACK, W.: Schonende Analysenmethoden zur Quantifizierung von Schlüsselaromastoffen in Bier. In: Eur. Brew. Conv. Proc. 27th Congress, Nizza 1999, 45-52
- THUM, B.; MIEDANER, H.; NARZIß, L.; BACK, W.: Bildung von „Alterungscarbohlen“ - mögliche Mechanismen und Bedeutung bei der Bierlagerung. In: Eur. Brew. Conv. Proc. 25th Congress, Brüssel 1995, 491-498
- ULLRICH, F.; GROSCH, W.: Identification of the most intensive volatile flavor compounds formed during autooxidation of linoleic acid. In: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 184 (1987), 277-282
- VAN DEN DOOL, H. UND KRATZ, P.D.: A generalization of the retention index system including linear temperature programmes gas-liquid partition chromatography. In: J. Chromatography 11 (1963), 463-471
- WHEELER, R.E.; PRAGNELL, M.J.; PIERCE, J.S.: In: Eur. Brew. Conv. Proc. 13th Congress, Estoril 1971, 423
- WEURMAN, C.; GROENEN, P.J.; VAN GEMERT, L.J.: Experiments on „High Vacuum Transfer“ in food odour research. In: Die Nahrung, 14, 7 (1970), 607-616
- YAYLAYAN, A.; MANDEVILLE, S.: Stereochemical control of maltol formation in Maillard reaction. In: J. Agric. Food. Chem. 42 (1994), 771-775
- ZBORALSKI, B.: Einfluß der Abdarrtemperatur beim Darren dunkler Malze auf das Aroma dunkler Biere. TU München-Weihenstephan, Semesterarbeit 2000

9 Anhang

Abbildung AH1: Kalibrierkurven zur Ermittlung der Streckeraldehyde in Malz

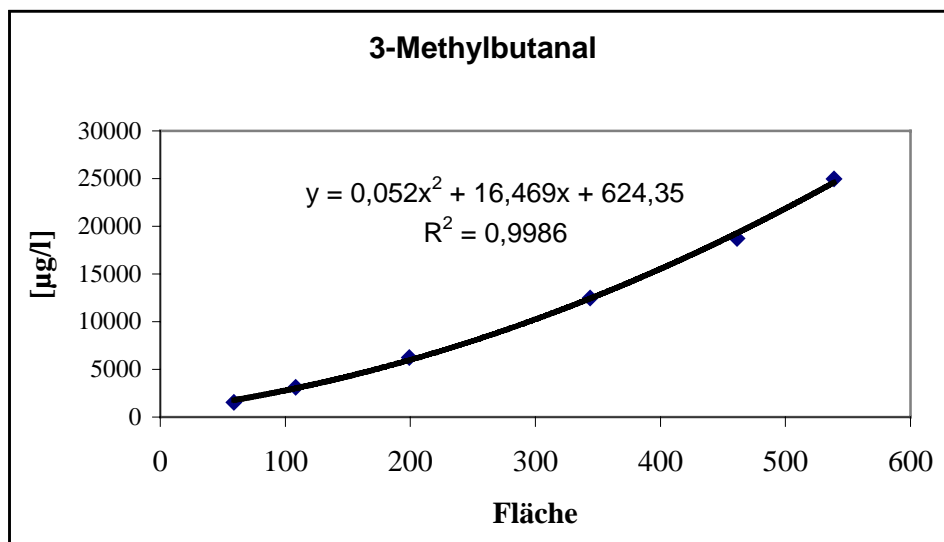
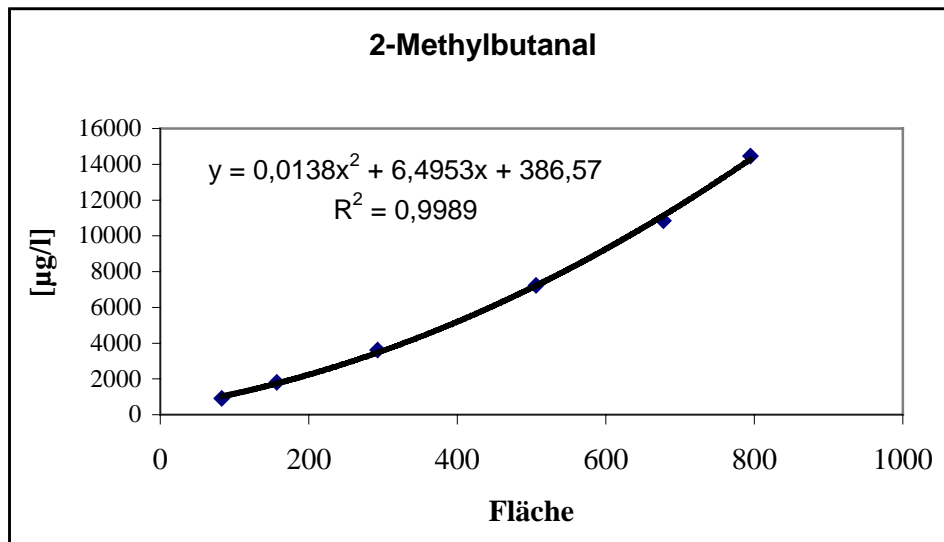
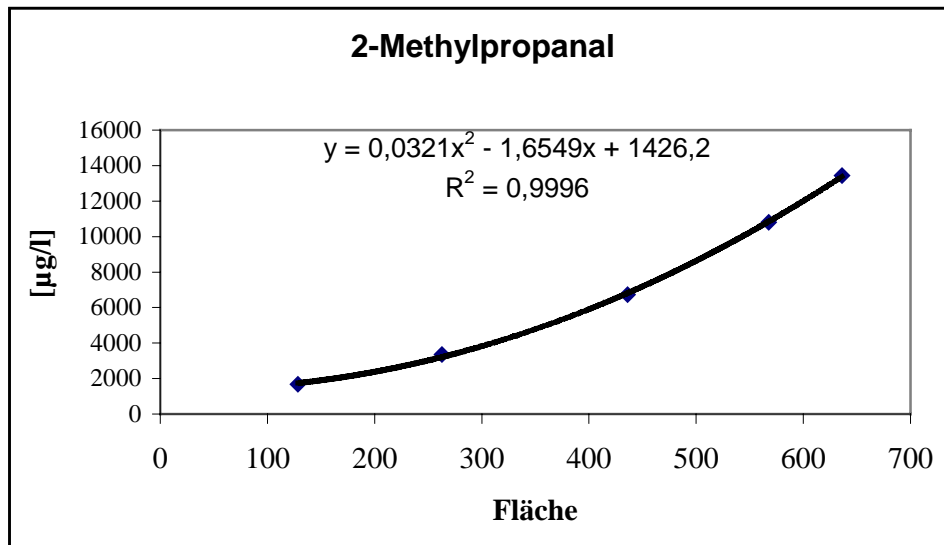


Abbildung AH2: Kalibriergeraden zur Ermittlung der Streckeraldehyde in Würze

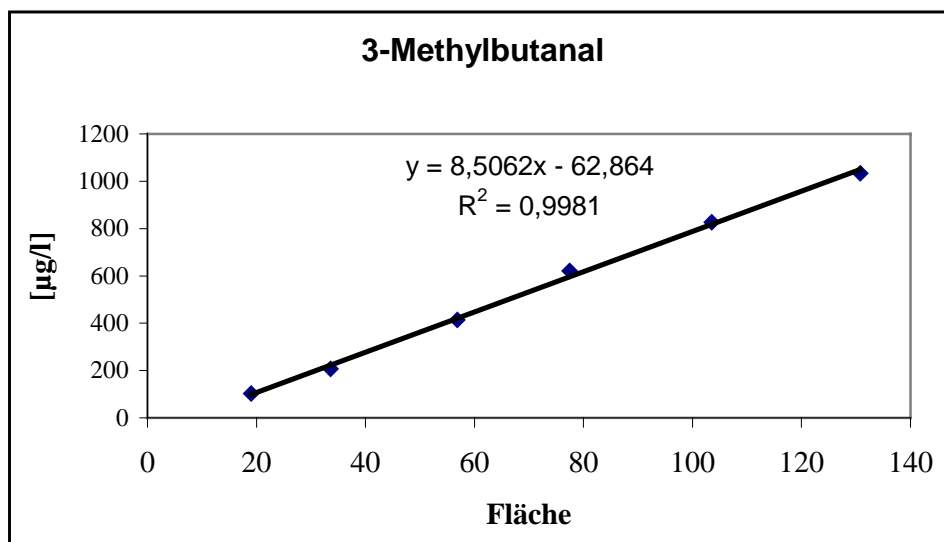
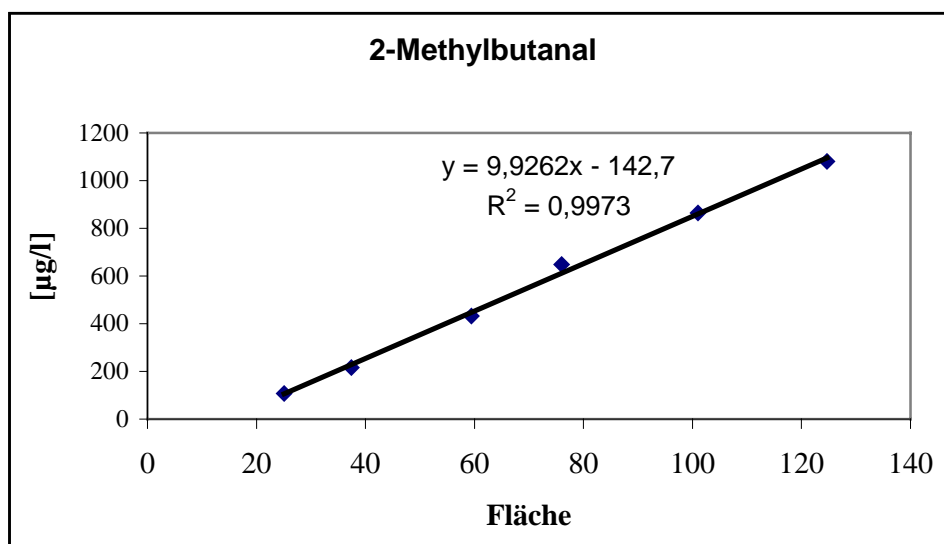
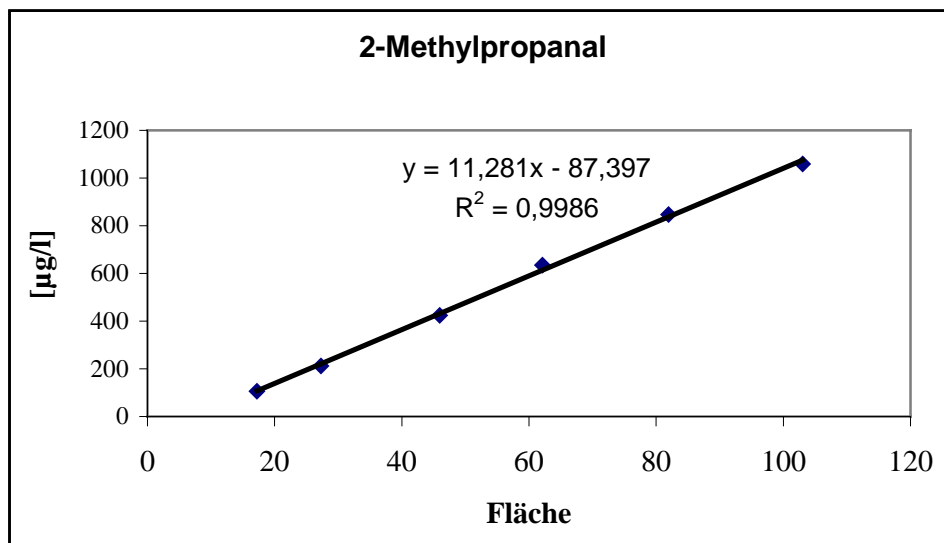


Tabelle AH3: Reproduzierbarkeit der Methode Streckeraldehyde in Malz und Würze

Aldehyd	Mittelwert	s	n	VK	KI
	[µg/kg]	[µg/kg]	6	[%]	[% v. MW]
<u>Malz</u>					
2-Methylpropanal	148,8	5,7	6	3,8	2
2-Methylbutanal	115,8	4,6	6	4,0	3
3-Methylbutanal	83,6	2,9	6	3,4	2
<u>Würze</u>					
	[µg/l]	[µg/l]	6		
2-Methylpropanal	4,5	0,25	6	5,6	4
2-Methylbutanal	3,7	0,15	6	4,1	3
3-Methylbutanal	7,1	0,39	6	5,5	4

Tabelle AH5: Chemisch-technische Analysen sechs kommerzieller dunkler Biere

		A	B	C	D	E	F
Stammwürze	(GG-%)	13,53	12,67	11,77	12,31	12,63	12,76
Stammwürze	(GV-%)	14,24	13,30	12,30	12,90	13,25	13,39
Alkohol	(Gew.%)	4,68	4,03	3,51	4,32	4,26	4,09
Alkohol	(%-Vol.)	5,98	5,15	4,50	5,51	5,43	5,24
Scheinbarer Extrakt	(GG-%)	2,42	3,07	3,34	1,98	2,47	3,00
Scheinbarer Extrakt	(GV-%)	2,44	3,10	3,37	2,00	2,49	3,03
Dichte (SL 20/20)		1,00944	1,01201	1,01307	1,00773	1,00966	1,01174
Wirklicher Extrakt	(GG-%)	4,53	4,90	4,94	3,95	4,41	4,86
Wirklicher Extrakt	(GV-%)	4,56	4,95	5,00	3,97	4,44	4,91
scheinb. Vergärungsgrad	(%)	82,9	76,7	72,6	84,5	81,2	77,4
Wirklicher Vergärungsgrad	(%)	68,0	62,8	59,4	69,2	66,5	63,4
Kalorien (100ml)		49,8	46,6	43,2	45,1	46,4	46,9
kJ (100ml)		208,2	195,0	180,9	188,6	194,0	196,4
PH		4,46	4,63	4,56	4,51	4,32	4,51
Farbe (photometrisch)	(EBC)	45,8	46,7	53,7	50,4	51,2	51,4

Tabelle AH4: Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der kommerziellen Malze

	helles Malz	helles Malz A	dunkles Malz A
Wassergehalt [%]	5.1	5.0	3.3
Extrakt lftr. [%]	76.0	77.3	78.2
Extrakt wfr. [%]	80.1	81.4	80.9
Mehl - Schrot Differenz EBC [%]	1.8	1.7	0.7
Viskosität [mPas] (bez. auf 8,6 %)	1.524	1.506	1.508
Friabilimeterwert [%]	79.4	82.7	86.6
Friabilimeter ganz glasig [%]	2.0	2.1	2.8
Friabilimeter teilglasig [%]	18.6	15.2	10.6
Verzuckerungszeit [min.]	<10	< 10	10-15
Endvergärungsgrad [%]	81.1	80.7	76.4
Ablauf der Würze	klar	klar	klar
Geruch der Maische	normal	normal	normal
Geschmack der Würze	normal	normal	normal
Ablaufzeit 300ml Grobschrotwürze	50	50	50
Farbe (photometrisch) [EBC]	3.1	2.3	18.0
Kochfarbe	4.0	4.6	21.7
pH	5.99	5.75	5.50
Eiweiß wfr. [%]	11.0	11.3	11.3
löslicher Stickstoff [mg/100gMTrS]	740	691	702
Eiweißlösungsgrad [%]	42.1	38.2	38.8
Freier Aminostickstoff [mg/100gMTrS]	134	125	122
VZ 45 °C [%]	38.2	35.6	41.4

Helles Malz: Versuchsmalz

Helles Malz A und dunkles Malz A: Malz verwendet zur Herstellung des kommerziellen dunklen Bieres A

Abbildung AH6: Spezielles Verkostungsschema für dunkle malzaromatische Biere

VERKOSTUNGSSCHEMA											
Datum:	16.06.2000										
Verkoster:											
DLG-Schema:											
Probe: V100/6	Geruch	Trunk	Vollm.	Rezenz	Bittere						
Bewertung:											
Beschreibung:											
<p>Gewichtung von Aromanoten von 1 bis 5 1=nicht wahrnehmbar; 2=kaum wahrnehmbar; 3=wahrnehmbar; 4=dtl. wahrnehmbar; 5=intensiv</p> <p>Güte der Aromanote 1=sehr unangenehm; 2=unangenehm; 3=neutral; 4=angenehm; 5=sehr angenehm</p>											
Geruch:											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 2px;">Malzaromatisch (Gewichtung)</td> <td style="width: 50%;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Malzaromatisch (Güte)</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Verbale Beschreibung</td> <td></td> </tr> </table>						Malzaromatisch (Gewichtung)		Malzaromatisch (Güte)		Verbale Beschreibung	
Malzaromatisch (Gewichtung)											
Malzaromatisch (Güte)											
Verbale Beschreibung											
Trunk:											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 2px;">Malzaromatisch (Gewichtung)</td> <td style="width: 50%;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Malzaromatisch (Güte)</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Verbale Beschreibung</td> <td></td> </tr> </table>						Malzaromatisch (Gewichtung)		Malzaromatisch (Güte)		Verbale Beschreibung	
Malzaromatisch (Gewichtung)											
Malzaromatisch (Güte)											
Verbale Beschreibung											

Tabelle AH7: Leichtflüchtige Aromastoffe von dunklem malzaromatischem Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	RI ^{d)}	rel. FD-Faktor
1	Acetaldehyd	süßlich	<500	2
2	Ethanol	ethanolisch	540	1
6	2-Methylpropanol ¹⁾	?	640	1
7	2-Methylbutanal ¹⁾	?	653	1
12	Ethyl-2methyl- propionat	fruchtig, blumig	759	2
13	unbekannt	malzig, HVT-Extrakt	783	4
14	Ethylbutanoat	blumig, fruchtig	804	8
17	Ethyl-3-methyl- butanoat	estrig	858	4
22	unbekannt	estrig, Blaubeere	979	4
24	Ethylhexanoat	fruchtig-estrig	1001	4

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5-Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
- d) Retentionsindex auf der DB-5-Kapillare
- 1) Aufgrund der geringen und somit schlecht definierbaren Wahrnehmung keine eindeutige Zuordnung möglich, anhand des Retentionsverhaltens der Referenzsubstanz wird der angegebene Aromastoff vermutet

Tabelle AH8: Leichtflüchtige Aromastoffe von frischem hellem Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	RI ^{d)}	rel. FD-Faktor
1	Acetaldehyd	süßlich	<500	4
2	Ethanol	ethanolisch	550	1
11	2-Methylbutanol	blumig, malzig	745	1
10	3-Methylbutanol	malzig, schweißig, karamelartig	751	4
12	Ethyl-2methyl- propionat	fruchtig	762	2
14	Ethylbutanoat	blumig, fruchtig	810	4
17	Ethyl-3-methyl- butanoat	schweißig, estrig	860	2
18	Isoamylacetat	Kaba Fit, Banane	887	4
22	unbekannt	etw. käsig	979	4
24	Ethylhexanoat	fäkalisch-fruchtig	1008	20

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5-Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindex und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
- d) Retentionsindex auf der DB-5-Kapillare

Tabelle AH9: Leichtflüchtige Aromastoffe von forciert gealtertem dunklen Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	RI ^{d)}	rel. FD-Faktor
2	Ethanol	ethanolisch	<587	2
6	2-Methylpropanol	Sp. malzig, Ozon	642	2
8	unbekannt	?	706	4
10	3-Methylbutanol	malzig	748	1
12	Ethyl-2methyl- propionat	fruchtig, blumig, ev. süßl.	753	8
14	Ethylbutanoat	blumig, fruchtig	807	4
15	unbekannt	Blaubeere	817	1
18	Isoamylacetat	Banane	885	1
24	Ethylhexanoat	fäkalisch-fruchtig	1005	8

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5-Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden, durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen, anhand des Retentionsindizes und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
- d) Retentionsindex auf der DB-5 Kapillare

Tabelle AH10: Leichtflüchtige Aromastoffe von natürlich gealtertem dunklen Bier

Nr. ^{a)}	Aromastoff ^{b)}	Geruchseindruck ^{c)}	RI ^{d)}	rel. FD-Faktor
1	Acetaldehyd	süßlich	<500	2
2	Ethanol	süßlich, alkoholisch	537	1
3	2-Methylpropanal	süßlich-malzig	557	8
4	unbekannt	altes Malzaroma	604	2
5	3-Methylbutanal	fruchtig, malzig	667	1
12	Ethyl-2methyl- propionat	fruchtig	756	2
14	Ethylbutanoat	fruchtig-estrig	809	4
17	Ethyl-3-methyl- butanoat	fruchtig-estrig	858	4
21	unbekannt	krautig	967	2
22	unbekannt	fäkalisch-fruchtig	979	2
24	Ethylhexanoat	estrig	1010	1

- a) sämtliche in dieser Arbeit detektierten Aromastoffe wurden, soweit möglich, anhand ihrer Elutionsreihe auf der DB-5-Kapillare nummeriert; ansonsten wurden sie anhand ihres Retentionsindex auf der FFAP alphabetisch geordnet
- b) die Aromastoffe wurden durch Vergleich mit den Referenzsubstanzen anhand des Retentionsindizes und ihrer Geruchsqualität identifiziert
- c) Geruchseindruck am Sniffing Port
- d) Retentionsindex auf der DB-5-Kapillare

Tabelle AH11: Höhere Alkohole und leichtflüchtige Ester in gefriergetrocknetem Bier und dem Originalbier

Aromastoff [$\mu\text{g/l}$]	Original	nach Gefriertrocknen
Acetaldehyd	5812	2199
Propanol-1	14364	2096
Ethylacetat	40823	2737
2-Methylpropanol	13680	2915
3-Methylbutanol	46077	23860
2-Methylbutanol	16466	5638
2-Methylpropylacetat	131	Sp.
Ethylbutanoat	179	41
3-Methylbutylacetat	4763	648
2-Methylbutylacetat	360	35
Ethylhexanoat	516	91

Tabelle AH12: Aromastoffe im frischen Bier bei den Abdarrtemperaturversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T95	T100	T105	T110	T115
<u>Höhere Alkohole</u>					
Propanol-1	11447	12364	12900	13564	13554
2-Methylpropanol	8323	11503	12389	10692	12613
3-Methylbutanol	37151	42313	43307	39443	43765
2-Methylbutanol	12791	15625	16151	14272	15883
3-Methylthiopropanol	9480	11957	11088	9632	8102
2-Phenylethanol	13010	19015	19259	17677	22275
<u>Ester</u>					
Ethylacetat	15812	19543	23441	16901	22533
2-Methylpropylacetat	33	56	68	41	60
Ethylbutanoat	75	81	95	83	85
3-Methylbutylacetat	1453	1986	2314	1405	1886
2-Methylbutylacetat	148	227	271	160	224
Ethylhexanoat	242	260	271	248	216
Ethyl octanoat	242	269	275	244	303
2-Phenylethylacetat	347	601	723	406	636
<u>Aldehyde</u>					
Acetaldehyd	9104	8550	9022	7414	5892
2-Methylpropanal	6,1	4,7	6,7	8,3	10,7
2-Methylbutanal	1,4	1,2	1,9	2,1	2,7
3-Methylbutanal	6,5	4,4	5,5	6,7	5,8
3-Methylthiopropanal	2,8	1,3	1,5	1,7	1,7
Phenylacetaldehyd	12,3	4,9	4,9	5,6	3,8
<u>Säuren</u>					
iso-Buttersäure	373	403	387	423	414
Buttersäure	545	600	625	502	572
3-Methylbuttersäure	1015	945	879	937	901
Hexansäure	2389	2535	2474	2379	2575
Phenyllessigsäure	533	461	412	526	505

Fortsetzung Tabelle AH12:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T95	T100	T105	T110	T115
<u>Sonstige</u>					
Maltol	1240	1873	1308	3830	4617
Furaneol	1384	1697	2110	2396	2672
4-Vinylguajakol	499	491	477	398	313

Tabelle AH13: Aromastoffe im frischen Bier bei den Abdarrzeitversuchen

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	Z2	Z 4,5	Z7
<u>Höhere Alkohole</u>			
Propanol-1	12107	13802	13246
2-Methylpropanol	13381	13177	14703
3-Methylbutanol	47176	44087	45025
2-Methylbutanol	17107	15737	17521
3-Methylthiopropanol	17035	16936	13533
2-Phenylethanol	20856	18696	21105
<u>Ester</u>			
Ethylacetat	57417	53791	53216
2-Methylpropylacetat	156	154	158
Ethylbutanoat	183	206	177
3-Methylbutylacetat	4914	5511	4461
2-Methylbutylacetat	370	404	369
Ethylhexanoat	371	501	380
Ethyloctanoat	220	196	217
2-Phenylethylacetat	1384	1190	1383
<u>Aldehyde</u>			
Acetaldehyd	3335	4504	3711
2-Methylpropanal	9,2	13,5	9,5
2-Methylbutanal	6,1	6,4	4,9
3-Methylbutanal	15,2	27,6	11,6
3-Methylthiopropanal	1,4	3,5	1,7
Phenylacetaldehyd	67,2	57,9	19,5
<u>Säuren</u>			
iso-Buttersäure	789	527	794
Buttersäure	1266	908	1178
3-Methylbuttersäure	1449	1174	1333
Hexansäure	3220	3019	2931
Phenyllessigsäure	519	460	458

Fortsetzung Tabelle AH13:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	Z2	Z 4,5	Z7
<u>Sonstige</u>			
Maltol	618	1311	2291
Furaneol	1244	1271	1658
4-Vinylguajakol	323	285	273

Tabelle AH14: Aromastoffe im frischen Bier bei unterschiedlichem Weichgrad

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	V 45%	V 48 %	V 51 %
<u>Höhere Alkohole</u>			
Propanol-1	12985	12515	13354
2-Methylpropanol	9538	9953	11102
3-Methylbutanol	39229	40655	46196
2-Methylbutanol	12495	12703	13798
3-Methylthiopropanol	22354	23264	23702
2-Phenylethanol	21249	20549	22503
<u>Ester</u>			
Ethylacetat	40978	46800	41935
2-Methylpropylacetat	78	93	89
Ethylbutanoat	162	183	178
3-Methylbutylacetat	3403	3939	3909
2-Methylbutylacetat	220	241	229
Ethylhexanoat	371	379	371
Ethylactanoat	161	183	186
2-Phenylethylacetat	1357	1274	1145
<u>Aldehyde</u>			
Acetaldehyd	5475	5568	3603
2-Methylpropanal	20,3	22,9	23,8
2-Methylbutanal	6,1	7,3	9,7
3-Methylbutanal	18,4	21,3	26,9
3-Methylthiopropional	3,8	3,6	5,0
Phenylacetaldehyd	35,4	45,0	43,8
<u>Säuren</u>			
iso-Buttersäure	376	396	408
Buttersäure	436	455	481
3-Methylbuttersäure	1117	1153	1097
Hexansäure	2471	2487	2665
Phenyllessigsäure	574	516	512

Fortsetzung Tabelle AH14:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	V 45%	V 48 %	V 51 %
<u>Sonstige</u>			
Maltol	1145	1491	1837
Furaneol	2278	2537	2924
4-Vinylguajakol	265	389	365

Tabelle AH15: Aromastoffe im frischen Bier unterschiedlich langer 65°C-Rast

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	RO	R1	R2	R3
<u>Höhere Alkohole</u>				
Propanol-1	13763	13802	12769	13133
2-Methylpropanol	13487	13177	13683	14007
3-Methylbutanol	46320	44087	46628	45121
2-Methylbutanol	16561	15737	16752	16687
3-Methylthiopropanol	15844	16936	16068	14505
2-Phenylethanol	21960	18696	21925	22207
<u>Ester</u>				
Ethylacetat	43280	53791	45256	47825
2-Methylpropylacetat	135	154	136	155
Ethylbutanoat	182	206	164	184
3-Methylbutylacetat	4802	5511	4372	4556
2-Methylbutylacetat	359	404	336	365
Ethylhexanoat	505	501	378	413
Ethyl octanoat	176	196	197	210
2-Phenylethylacetat	1348	1190	1343	1361
<u>Aldehyde</u>				
Acetaldehyd	5293	4504	3517	3423
2-Methylpropanal	12,8	13,5	14,8	7,6
2-Methylbutanal	5,9	6,4	6,1	3,0
3-Methylbutanal	24,3	27,6	16,4	7,7
3-Methylthiopropional	2,8	3,5	4,4	1,0
Phenylacetaldehyd	57,5	57,9	77,4	16,8
<u>Säuren</u>				
iso-Buttersäure	669	527	773	876
Buttersäure	958	908	1139	1586
3-Methylbuttersäure	1263	1174	1427	1453
Hexansäure	2859	3019	3090	3026
Phenyllessigsäure	573	460	536	544

Fortsetzung Tabelle AH15:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	RO	R1	R2	R3
<u>Sonstige</u>				
Maltol	1476	1311	1812	2331
Furaneol	1418	1271	1518	1817
4-Vinylguajakol	312	285	297	286

Tabelle AH 16: Veränderungen der Bieraromastoffe während der Alterung der Versuche T95 und T100

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T95 frisch	T95 3 Monate	T95 6 Monate	T95 9 Monate	T100 frisch	T100 3 Monate	T100 6 Monate	T100 9 Monate
<u>Höhere Alkohole</u>								
Propanol-1	11474		14426	16295	12364		14795	16247
2-Methylpropanol	8323	8303	8837	8681	11503	11398	12176	11857
3-Methylbutanol	37151	39010	41287	38750	42313	43958	46721	42452
2-Methylbutanol	12791	13356	13985	13226	15625	16318	17269	92338
3-Methylthiopropanol	9480	10718	10481	8059	11957	12458	12625	9099
2-Phenylethanol	13010	12677	14038	15475	19015	18068	20007	22245
<u>Ester</u>								
Ethylacetat	15812	19487	40172	28504	19543	21833	45224	32373
2-Methylpropylacetat	33	37	77	59	56	57	122	95
Ethylbutanoat	75	90	238	189	81	90	244	197
3-Methylbutylacetat	1453	1469	2652	2359	1986	1882	3445	2976
2-Methylbutylacetat	148	142	188	163	227	201	271	227
Ethylhexanoat	242	177	290	341	260	185	323	337
Ethyl octanoat	242	151	138	165	269	174	163	211
2-Phenylethylacetat	347	582	552	349	601	746	831	536

Fortsetzung der Tabelle AH 16:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T95 frisch	T95 3 Monate	T95 6 Monate	T95 9 Monate	T100 frisch	T100 3 Monate	T100 6 Monate	T100 9 Monate
<u>Aldehyde</u>								
Acetaldehyd	9104	6582	5376	6251	8550	6251	5964	6011
2-Methylpropanal	6,1	92,8	139,3	69,3	4,7	71,9	120,1	62,1
2-Methylbutanal	1,4	10,9	14,2	15,8	1,2	10,5	13,2	18,4
3-Methylbutanal	6,5	47,4	25,5	26,7	4,4	39,5	38,3	29,1
3-Methylthiopropional	2,8	16,5	52,2	7,1	1,3	11,4	21,7	7,5
Phenylacetaldehyd	12,3	39,4	38,6	24,8	4,9	25,8	23,7	20,3
<u>Säuren</u>								
iso-Buttersäure	373	382	438	n.a.	403	467	483	n.a.
Buttersäure	545	535	589	n.a.	600	653	659	n.a.
3-Methylbuttersäure	1015	934	896	n.a.	945	899	829	n.a.
Hexansäure	2389	2176	2208	n.a.	2535	2297	2295	n.a.
Phenylelessigsäure	533	587	565	n.a.	461	562	580	n.a.
<u>Sonstige</u>								
Maltol	1240	634	542	184	1873	961	1018	355
Furaneol	1384	1377	1460	516	1697	1951	1828	694
4-Vinylguajakol	499	267	336	237	491	221	236	168

Tabelle AH 17: Veränderungen der Bieraromastoffe während der Alterung der Versuche T105 und T110:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T105 frisch	T105 3 Monate	T105 6 Monate	T105 9 Monate	T110 frisch	T110 3 Monate	T110 6 Monate	T110 9 Monate
<u>Höhere Alkohole</u>								
Propanol-1	12900		15281	15409	13564		15890	17494
2-Methylpropanol	12389	12877	13177	12310	10692	11792	11619	11099
3-Methylbutanol	43307	46746	47709	44172	39443	45478	44525	39988
2-Methylbutanol	16151	17512	17837	16890	14272	16620	16267	15363
3-Methylthiopropanol	11088	11646	11285	8727	9632	10003	10162	7731
2-Phenylethanol	19259	18936	20938	22532	17677	17404	18289	20703
<u>Ester</u>								
Ethylacetat	23441	27688	53357	36157	16901	20751	39269	24789
2-Methylpropylacetat	68	73	151	110	41	46	92	63
Ethylbutanoat	95	112	280	211	83	102	241	168
3-Methylbutylacetat	2314	2340	4144	3424	1405	1472	2492	1870
2-Methylbutylacetat	271	259	337	273	160	159	199	146
Ethylhexanoat	271	203	343	350	248	199	320	279
Ethyl octanoat	275	185	166	219	244	230	161	210
2-Phenylethylacetat	723	988	938	620	406	585	563	398

Fortsetzung Tabelle AH17:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T105 frisch	T105 3 Monate	T105 6 Monate	T105 9 Monate	T110 frisch	T110 3 Monate	T110 6 Monate	T110 9 Monate
<u>Aldehyde</u>								
Acetaldehyd	9022	7272	6513	5793	7414	5620	4527	4881
2-Methylpropanal	6,7	69,9	100,4	58,8	8,3	76,3	171,4	51,7
2-Methylbutanal	1,9	16,1	16,6	24,1	2,1	23,7	38,5	23,8
3-Methylbutanal	5,5	51,2	47,0	41,8	6,7	65,0	86,2	35,8
3-Methylthiopropional	1,5	11,1	17,4	7,6	1,7	13,5	22,4	5,6
Phenylacetaldehyd	4,9	19,5	15,9	19,2	5,6	30,0	15,4	18,1
<u>Säuren</u>								
iso-Buttersäure	387	408	514	n.a.	423	433	520	n.a.
Buttersäure	625	617	741	n.a.	502	479	549	n.a.
3-Methylbuttersäure	879	799	857	n.a.	937	853	886	n.a.
Hexansäure	2474	2178	2343	n.a.	2379	2026	2069	n.a.
Phenylelessigsäure	412	409	461	n.a.	526	517	606	n.a.
<u>Sonstige</u>								
Maltol	1308	1238	1653	452	3830	1328	2471	936
Furaneol	2110	2112	2112	761	2396	2545	2348	951
4-Vinylguajakol	477	203	227	128	398	175	262	101

Tabelle AH 18: Veränderungen der Bieraromastoffe während der Alterung des Versuches T115:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T115 frisch	T115 3 Monate	T115 6 Monate	T115 9 Monate
<u>Höhere Alkohole</u>				
Propanol-1	13554		16728	18041
2-Methylpropanol	12613	13908	13570	13474
3-Methylbutanol	43765	49081	47885	44638
2-Methylbutanol	15883	17940	17523	17033
3-Methylthiopropanol	8102	8078	8165	6208
2-Phenylethanol	22275	21974	23636	24437
<u>Ester</u>				
Ethylacetat	22533	28674	59189	38440
2-Methylpropylacetat	60	70	159	109
Ethylbutanoat	85	111	297	213
3-Methylbutylacetat	1886	2085	4031	3048
2-Methylbutylacetat	224	230	330	245
Ethylhexanoat	216	208	375	333
Ethylactanoat	303	218	129	219
2-Phenylethylacetat	636	898	971	625

Fortsetzung der Tabelle AH18:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	T115 frisch	T115 3 Monate	T115 6 Monate	T115 9 Monate
<u>Aldehyde</u>				
Acetaldehyd	5892	5129	3978	4583
2-Methylpropanal	10,7	76,1	193,9	62,0
2-Methylbutanal	2,7	39,3	37,6	39,2
3-Methylbutanal	5,8	79,8	99,4	50,6
3-Methylthiopropional	1,7	16,2	32,1	6,8
Phenylacetaldehyd	3,8	33,4	11,0	14,8
<u>Säuren</u>				
iso-Buttersäure	414	448	520	n.a.
Buttersäure	572	587	648	n.a.
3-Methylbuttersäure	901	838	840	n.a.
Hexansäure	2575	2139	2173	n.a.
Phenylelessigsäure	505	501	552	n.a.
<u>Sonstige</u>				
Maltol	4617?	1564	3061	1776
Furaneol	2672	3123	4814	1018
4-Vinylguajakol	313	139	168	61

Tabelle AH 19: Veränderungen der Bieraromastoffe während der Alterung der Abdarrzeitversuche

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	Z2 frisch	Z2 3 Monate	Z2 6 Monate	Z4,5 frisch	Z4,5 3 Monate	Z 4,5 6 Monate	Z7 frisch	Z7 3 Monate	Z7 6 Monate
<u>Höhere Alkohole</u>									
Propanol-1	12107	14260	16875	13802	14747	17799	13246	15286	19769
2-Methylpropanol	13381	14058	14172	13177	13824	13954	14703	15037	16521
3-Methylbutanol	47176	46769	48795	44087	44783	45123	45025	43970	47616
2-Methylbutanol	174107	17623	17613	15737	16382	15602	17521	17783	18291
3-Methylthiopropanol	17035	13838	15809	16936	12054	15753	13533	10501	14275
2-Phenylethanol	20856	22637	22260	18696	20045	19563	21105	21272	22023
<u>Ester</u>									
Ethylacetat	57417	54460	71761	53791	46282	52311	53216	53738	70316
2-Methylpropylacetat	156	159	189	154	127	128	158	165	190
Ethylbutanoat	183	176	234	206	176	186	177	190	233
3-Methylbutylacetat	4914	5119	5779	5511	3340	2005	4461	4687	2609
2-Methylbutylacetat	370	363	375	404	244	154	369	365	225
Ethylhexanoat	371	361	444	501	352	444	380	364	445
Ethylactoat	220	171	232	196	215	291	217	167	271
2-Phenylethylacetat	1384	1136	1060	1190	1063	938	1383	976	1123

Fortsetzung der Tabelle AH19:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	Z2 frisch	Z2 3 Monate	Z2 6 Monate	Z4,5 frisch	Z4,5 3 Monate	Z 4,5 6 Monate	Z7 frisch	Z7 3 Monate	Z7 6 Monate
<u>Aldehyde</u>									
Acetaldehyd	3335	5064	4602	4504	1786	2466	3711	4377	2990
2-Methylpropanal	9,2	42,6	83,1	13,5	91,6	131,0	9,5	26,8	65,0
2-Methylbutanal	6,1	13,6	14,0	6,4	17,4	12,0	4,9	10,9	5,3
3-Methylbutanal	15,2	40,0	36,2	27,6	38,4	33,6	11,6	21,7	13,2
3-Methylthiopropional	1,4	6,3	12,0	3,5	1,8	3,5	1,7	3,8	2,9
Phenylacetaldehyd	67,2	57,4	38,3	57,9	115,1	60,0	19,5	27,8	20,7
<u>Säuren</u>									
iso-Buttersäure	789	753	549	527	647	551	794	695	521
Buttersäure	1266	1152	841	908	1027	885	1178	994	789
3-Methylbuttersäure	1449	1461	1164	1174	1110	1040	1333	1151	1022
Hexansäure	3220	3428	3025	3019	2990	2862	2931	2819	2694
Phenylessigsäure	519	423	555	460	748	561	458	412	521
<u>Sonstige</u>									
Maltol	618	466	599	1311	1258	1369	2291	1709	2106
Furaneol	1244	1111	1030	1271	1382	1188	1658	1413	1390
4-Vinylguajakol	323	230	271	285	234	288	273	151	250

Tabelle AH 20: Veränderung der Bieraromastoffe während der Alterung der Weichgradversuche

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	V45% frisch	V45% 3 Monate	V45% 6 Monate	V48% frisch	V48% 3 Monate	V48% 6 Monate	V51% frisch	V51% 3 Monate	V15% 6 Monate
<u>Höhere Alkohole</u>									
Propanol-1	12985	12857	14793	12515	12639	14968	13354	16824	19600
2-Methylpropanol	9538	9274	9403	9953	9549	10007	11102	11533	11452
3-Methylbutanol	39229	38132	37945	40655	39250	39824	46196	32774	445037
2-Methylbutanol	12495	12037	12273	12703	12190	12869	13798	14445	13875
3-Methylthiopropanol	22354	18719	18130	23264	18731	18351	23702	21628	18909
2-Phenylethanol	21249	21239	22983	20549	20076	22169	22503	22989	25224
<u>Ester</u>									
Ethylacetat	40978	57727	40180	46800	58872	43820	41935	59451	40823
2-Methylpropylacetat	78	104	73	93	110	82	89	114	78
Ethylbutanoat	162	215	155	183	224	172	178	242	168
3-Methylbutylacetat	3403	4280	3011	3939	4581	3433	3909	2828	1981
2-Methylbutylacetat	220	258	170	241	260	185	229	176	117
Ethylhexanoat	371	425	337	379	409	339	371	498	401
Ethylactoat	161	215	227	183	257	261	186	363	283
2-Phenylethylacetat	1357	1028	743	1274	1010	687	1145	918	669

Fortsetzung der Tabelle AH20:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	V45% frisch	V45% 3 Monate	V45% 6 Monate	V48% frisch	V48% 3 Monate	V48% 6 Monate	V51% frisch	V51% 3 Monate	V15% 6 Monate
<u>Aldehyde</u>									
Acetaldehyd	5475	4775	4602	5568	4823	2466	3603	734	2990
2-Methylpropanal	20,3	59,0	64,1	22,9	68,2	102,3	23,8	123,1	105,7
2-Methylbutanal	6,1	20,1	20,5	7,3	22,7	25,4	9,7	19,9	19,4
3-Methylbutanal	18,4	34,2	40,0	21,3	38,9	46,1	26,9	33,8	37,7
3-Methylthiopropional	3,8	4,5	7,6	3,6	5,1	8,7	5,0	1,7	3,7
Phenylacetaldehyd	35,4	113,1	77,6	45,0	107,6	68,6	43,8	118,4	80,5
<u>Säuren</u>									
iso-Buttersäure	376	759	719	396	828	806	408	806	829
Buttersäure	436	887	804	455	960	898	481	1026	970
3-Methylbuttersäure	1117	1539	1533	1153	1623	1560	1097	1357	1382
Hexansäure	2471	2847	2978	2487	2878	3094	2665	2981	3158
Phenylessigsäure	574	1691	426	516	510	397	512	584	402
<u>Sonstige</u>									
Maltol	1145	1122	880	1491	1406	1140	1837	1938	1552
Furaneol	2278	1159	1079	2537	1279	1215	2924	1589	1505
4-Vinylguajakol	265	206	182	389	290	216	365	366	209

Tabelle AH 21: Veränderungen der Bieraromastoffe während der Alterung der Versuche R0-R2

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	R0 frisch	R0 3 Monate	R0 6 Monate	R1 frisch	R1 3 Monate	R1 6 Monate	R2 frisch	R2 3 Monate	R2 6 Monate
<u>Höhere Alkohole</u>									
Propanol-1	13763	15900	16914	13802	14747	17799	12769	14777	17986
2-Methylpropanol	13487	14096	13531	13177	13824	13954	13683	14121	14647
3-Methylbutanol	46320	46776	46316	44087	44783	45123	46628	45868	47571
2-Methylbutanol	16561	16810	16034	15737	16382	15602	16752	17156	16639
3-Methylthiopropanol	15844	12319	15874	16936	12054	15753	16068	11694	15323
2-Phenylethanol	21960	21400	22344	18696	20045	19563	21925	22338	21518
<u>Ester</u>									
Ethylacetat	43280	38233	40434	53791	46282	52311	45256	39963	54140
2-Methylpropylacetat	135	120	119	154	127	128	136	129	150
Ethylbutanoat	182	161	164	206	176	186	164	161	198
3-Methylbutylacetat	4802	4100	3890	5511	3340	2005	4372	4159	3136
2-Methylbutylacetat	359	293	256	404	244	154	336	301	231
Ethylhexanoat	505	369	364	501	352	444	378	334	390
Ethyl octanoat	176	191	211	196	215	291	197	202	226
2-Phenylethylacetat	1348	995	1026	1190	1063	938	1343	1121	1264

Fortsetzung der Tabelle AH21:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	R0 frisch	R0 3 Monate	R0 6 Monate	R1 frisch	R1 3 Monate	R1 6 Monate	R2 frisch	R2 3 Monate	R2 6 Monate
<u>Aldehyde</u>									
Acetaldehyd	5293	5786	5029	4504	1786	2466	3517	4539	1946
2-Methylpropanal	9,2	26,6	107,2	13,5	91,6	131,0	9,5	108,7	117,7
2-Methylbutanal	6,1	11,6	6,8	6,4	17,4	12,0	4,9	18,8	10,1
3-Methylbutanal	15,2	21,0	18,2	27,6	38,4	33,6	11,6	48,4	28,8
3-Methylthiopropional	1,4	3,7	3,7	3,5	1,8	3,5	1,7	2,9	4,3
Phenylacetaldehyd	67,2	49,6	36,6	57,9	115,1	60,0	19,5	35,3	43,7
<u>Säuren</u>									
iso-Buttersäure	669	599	515	527	647	551	773	676	534
Buttersäure	958	846	700	908	1027	885	1139	948	756
3-Methylbuttersäure	1263	1142	1078	1174	1110	1040	1427	1192	913
Hexansäure	2859	2735	2708	3019	2990	2862	3090	2935	2514
Phenylelessigsäure	573	488	519	460	748	561	536	572	583
<u>Sonstige</u>									
Maltol	1476	1261	1399	1311	1258	1369	1812	1455	1578
Furaneol	1418	1242	1175	1271	1382	1188	1518	1332	1249
4-Vinylguajakol	312	194	242	285	234	288	297	260	224

Tabelle AH 22: Veränderungen der Bieraromastoffe während der Alterung des Versuches R3

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	R3 frisch	R3 3 Monate	R3 6 Monate
<u>Höhere Alkohole</u>			
Propanol-1	13133	15933	19061
2-Methylpropanol	14007	14642	15113
3-Methylbutanol	45121	44187	45684
2-Methylbutanol	16687	16933	16391
3-Methylthiopropanol	14505	12812	15620
2-Phenylethanol	22207	23065	24219
<u>Ester</u>			
Ethylacetat	47825	43901	55170
2-Methylpropylacetat	155	153	169
Ethylbutanoat	184	186	219
3-Methylbutylacetat	4556	4624	3158
2-Methylbutylacetat	365	351	246
Ethylhexanoat	413	366	419
Ethylactanoat	210	223	266
2-Phenylethylacetat	1361	1323	1280

Fortsetzung der Tabelle AH22:

Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] (berechnet auf 13,5 GG-%)	R3 frisch	R3 3 Monate	R3 6 Monate
<u>Aldehyde</u>			
Acetaldehyd	3423	5529	2855
2-Methylpropanal	7,6	27,5	75,9
9,22-Methylbutanal	3,0	8,5	8,0
3-Methylbutanal	7,7	19,6	21,9
3-Methylthiopropional	1,0	4,0	4,9
Phenylacetaldehyd	16,8	23,2	22,6
<u>Säuren</u>			
iso-Buttersäure	876	676	738
Buttersäure	1586	1247	1263
3-Methylbuttersäure	1453	1257	12222
Hexansäure	3026	2991	2983
Phenylelessigsäure	544	486	595
<u>Sonstige</u>			
Maltol	2331	2002	2247
Furaneol	1817	1522	1644
4-Vinylguajakol	286	237	219

Tabelle AH23: Ergebnisse der DLG-Verkostung der Biere der Abdarrtemperaturversuche

Alterungszustand	T95	T100	T105	T110	T115
frisch	4,6	4,4	4,5	4,5	4,5
5 Wochen	4,4	4,3	4,2	4,2	4,4
10 Wochen	4,1	4,3	4,2	4,2	4,4
16 Wochen	4,2	4,2	4,1	4,1	4,0
20 Wochen	4,0	4,1	4,0	4,1	4,1
25 Wochen	4,0	3,9	4,0	4,2	4,2
30 Wochen	4,0	4,0	4,0	4,2	4,1
35 Wochen	4,0	4,0	4,0	4,2	4,2
fociert	4,1	4,1	4,1	4,2	4,2

Tabelle AH24: Ergebnisse der Alterungsverkostung der Biere der Abdarrtemperaturversuche

Alterungszustand	T95	T100	T105	T110	T115
Benotung/Akzeptanz					
frisch	1,0/100	1,0/100	1,0/100	1,0/100	1,0/100
5 Wochen	1,1/96	1,0/100	1,0/100	1,0/100	1,0/100
10 Wochen	1,4/81	1,2/93	1,2/89	1,2/97	1,1/100
16 Wochen	1,5/87	1,4/90	1,3/90	1,2/94	1,2/92
20 Wochen	1,7/70	1,5/82	1,3/90	1,4/94	1,4/92
25 Wochen	1,3/90	1,3/93	1,4/88	1,2/97	1,2/97
30 Wochen	1,8/82	1,6/76	1,4/84	1,2/94	1,2/92
35 Wochen	1,7/84	1,5/82	1,3/88	1,2/94	1,2/93
fociert	1,4/87	1,2/97	1,2/92	1,1/93	1,1/98

Tabelle AH25: Bewertungen des Malzaromas der Biere der Abdarrtemperaturversuche

Alterungszustand	T95	T100	T105	T110	T115
	Geruch/Trunk				
<u>Intensität</u>					
frisch	3,0/3,4	3,0/3,2	3,8/4,3	3,7/4,3	4,1/4,2
5 Wochen	3,4/3,9	3,8/4,0	4,0/4,4	4,2/4,5	4,7/4,7
10 Wochen	3,5/3,6	4,1/3,9	4,3/4,4	4,6/4,6	4,6/4,6
16 Wochen	4,0/3,8	4,0/3,9	4,1/4,1	3,9/4,0	4,4/4,2
20 Wochen	3,9/3,8	3,8/4,2	4,4/4,4	4,7/4,4	4,4/4,3
25 Wochen	3,5/3,4	3,2/3,3	3,5/3,4	4,2/4,3	4,5/4,5
30 Wochen	3,7/3,7	3,5/3,6	3,8/3,9	4,3/4,4	4,4/4,4
35 Wochen	3,8/4,1	3,7/3,9	3,9/4,3	4,2/4,1	4,5/4,4
fociert	3,5/3,7	3,3/3,3	3,8/4,3	4,1/4,3	4,2/4,2
<u>Güte</u>					
frisch	3,7/4,0	3,6/3,8	3,7/4,0	3,9/4,1	3,9/4,1
5 Wochen	3,7/3,7	3,6/3,7	3,9/3,7	3,9/3,8	4,4/4,3
10 Wochen	3,6/3,6	4,1/4,1	3,9/3,9	4,1/4,1	4,1/4,3
16 Wochen	3,8/3,6	3,8/3,6	3,9/3,9	3,6/3,8	3,5/3,3
20 Wochen	3,3/3,6	3,1/3,8	3,3/3,4	3,8/3,3	3,3/3,6
25 Wochen	3,7/3,6	3,3/3,6	3,2/3,3	3,7/3,8	3,8/3,6
30 Wochen	3,6/3,4	3,6/3,8	3,7/3,8	4,1/4,0	4,1/4,0
35 Wochen	3,8/3,6	3,7/3,8	3,9/3,8	3,9/3,8	3,9/3,8
fociert	3,5/3,8	3,9/3,8	3,5/3,6	3,7/3,5	3,7/3,7

Tabelle AH26: Ergebnisse der DLG-Verkostung der Biere der Abdarrzeitversuche

Alterungszustand	Z2	Z4,5	Z7
frisch	4,5	4,5	4,5
5 Wochen	4,5	4,3	4,3
10 Wochen	4,4	4,3	4,3
15 Wochen	3,9	3,9	4,0
20 Wochen	-/-	3,8	4,1
25 Wochen	-/-	3,8	4,1
fociert	4,4	4,2	4,6

Tabelle AH27: Ergebnisse der Alterungsverkostung der Biere der Abdarrzeitversuche

Alterungszustand	Z2	Z4,5	Z7
	Benotung/Akzeptanz		
frisch	1,1/100	1,0/100	1,0/100
5 Wochen	1,1/100	1,1/100	1,2/97
10 Wochen	1,0/100	1,0/100	1,0/100
15 Wochen	1,2/92	1,2/92	1,2/93
20 Wochen	-/-	1,3/85	1,4/88
25 Wochen	-/-	1,3/85	1,4/93
fociert	1,2/97	1,3/92	1,1/100

Tabelle AH28: Bewertungen des Malzaromas der Biere der Abdarrzeitversuche

Alterungszustand	Z2	Z4,5	Z7
	Geruch/Trunk		
<u>Intensität</u>			
frisch	3,3/3,6	3,7/3,8	3,6/4,2
5 Wochen	3,3/3,5	3,6/3,8	3,4/3,9
10 Wochen	3,7/3,8	3,5/3,7	4,3/4,3
15 Wochen	3,4/3,6	3,6/3,8	3,7/3,6
20 Wochen	-/-	2,6/2,6	3,3/3,7
25 Wochen	-/-	2,6/2,6	4,4/4,4
fociert	3,8/3,9	4,2/4,2	4,2/4,2
<u>Güte</u>			
frisch	3,8/4,0	4,0/4,1	3,6/4,2
5 Wochen	4,2/4,3	4,0/3,9	3,7/3,8
10 Wochen	3,8/4,0	3,8/3,8	4,3/4,3
16 Wochen	3,5/3,8	3,7/3,6	3,8/3,3
20 Wochen	-/-	3,2/3,2	3,6/3,6
25 Wochen	-/-	3,2/3,2	4,1/4,0
fociert	3,8/4,0	3,3/3,3	4,4/4,5

Tabelle AH29: Ergebnisse der DLG-Verkostung der Biere der Weichgradversuche

Alterungszustand	V45%	V48%	V51%
frisch	4,6	4,5	4,6
5 Wochen	4,4	4,7	4,3
10 Wochen	4,4	4,6	4,2
15 Wochen	4,4	4,5	4,2
20 Wochen	4,6	4,3	4,1
25 Wochen	4,4	4,3	3,9
30 Wochen	4,0	4,2	-
35 Wochen	4,0	4,1	-
fociert	4,1	4,1	4,4

Tabelle AH30: Ergebnisse der Alterungsverkostung der Biere der Weichgradversuche

Alterungszustand	V45%	V48%	V51%
Benotung/Akzeptanz			
frisch	1,0/100	1,0/100	1,0/100
5 Wochen	1,0/100	1,0/100	1,0/100
10 Wochen	1,1/98	1,1/100	1,0/100
15 Wochen	1,1/100	1,1/99	1,1/99
20 Wochen	1,1/97	1,1/98	1,1/98
25 Wochen	1,2/100	1,1/98	1,1/100
30 Wochen	1,4/96	1,0/100	-/-
35 Wochen	1,2/90	1,2/93	-/-
fociert	1,5/	1,3/	1,1/

Tabelle AH31: Bewertungen des Malzaromas der Biere der Weichgradversuche

Alterungszustand	V45%	V48%	V51%
	Geruch/Trunk		
<u>Intensität</u>			
frisch	3,6/3,8	3,7/3,9	4,3/4,5
5 Wochen	3,6/3,8	4,2/4,2	3,2/3,7
10 Wochen	3,8/4,1	4,2/4,3	3,2/2,8
15 Wochen	3,6/4,0	4,1/4,3	-/-
20 Wochen	4,1/4,0	4,3/4,4	3,6/3,5
25 Wochen	4,3/4,4	4,1/4,4	3,6/3,8
30 Wochen	3,8/3,8	4,0/3,7	-/-
35 Wochen	3,7/3,6	3,9/3,4	-/-
fociert	3,4/3,6	4,0/4,2	4,4
<u>Güte</u>			
frisch	4,3/4,3	4,1/4,2	4,2/4,5
5 Wochen	4,0/3,6	4,4/4,2	3,8/3,2
10 Wochen	3,8/4,2	4,3/4,3	3,3/3,1
15 Wochen	4,0/3,9	4,3/4,1	-/-
20 Wochen	4,1/4,2	3,9/3,8	3,1/3,1
25 Wochen	4,1/3,9	3,9/4,0	3,6/3,3
30 Wochen	3,5/3,6	3,9/3,8	-/-
35 Wochen	3,5/3,5	3,9/3,7	-/-
fociert	3,6/3,5	3,6/3,3	4,0/3,9

Tabelle AH32: Ergebnisse der DLG-Verkostung der Biere der 65 °C-Rastversuche

Alterungszustand	R0	R1	R2	R3
frisch	4,3	4,3	4,3	4,3
5 Wochen	4,2	4,3	4,4	4,5
10 Wochen	4,3	4,2	4,6	4,4
15 Wochen	4,0	4,1	4,4	4,4
20 Wochen	4,1	3,9	4,3	4,6
25 Wochen	4,0	4,0	4,4	4,7
fociert	4,0	3,8	4,1	4,2

Tabelle AH33: Ergebnisse der Alterungsverkostung der Biere der 65 °C-Rastversuche

Alterungszustand	R0	R1	R2	R3
	Benotung/Akzeptanz			
frisch	1,0/100	1,0/100	1,0/100	1,0/100
5 Wochen	1,1/100	1,1/100	1,0/100	1,0/100
10 Wochen	1,0/100	1,0/100	1,0/100	1,0/100
15 Wochen	1,4/78	1,3/90	1,2/98	1,1/100
20 Wochen	1,5/80	1,3/88	1,2/92	1,1/96
25 Wochen	1,6/73	1,4/84	1,3/95	1,0/100
fociert	1,8/67	1,9/57	1,4/82	1,2/95

Tabelle AH34: Bewertungen des Malzaromas der Biere der 65 °C-Rastversuche

Alterungszustand	R0	R1	R2	R3
	Geruch/Trunk			
<u>Intensität</u>				
frisch	3,8/4,0	3,7/4,0	3,4/3,9	3,4/3,6
5 Wochen	3,7/3,8	3,6/3,8	3,7/3,6	3,9/4,1
10 Wochen	3,8/3,8	3,5/3,7	4,1/4,2	3,9/4,1
15 Wochen	4,0/4,2	3,7/4,0	4,4/4,3	4,0/4,7
20 Wochen	3,9/4,0	3,6/3,9	4,2/4,1	4,1/4,6
25 Wochen	3,8/3,8	3,5/3,5	4,3/4,2	4,3/4,5
fociert	4,0/4,1	3,8/3,7	3,7/3,8	4,2/4,1
<u>Güte</u>				
frisch	4,0/4,4	3,9/4,1	3,9/3,9	3,7/3,9
5 Wochen	3,5/3,8	4,0/3,9	3,8/4,0	4,1/4,3
10 Wochen	4,3/4,0	3,8/3,8	4,4/4,2	4,3/4,1
16 Wochen	3,5/3,6	3,8/3,7	4,1/4,4	4,3/4,8
20 Wochen	3,6/3,7	3,7/3,8	4,0/4,3	4,4/4,7
25 Wochen	3,8/3,8	3,5/3,8	4,2/4,5	4,5/4,8
fociert	2,9/3,0	3,2/2,9	3,7/3,8	4,2/4,2