

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie

Einfluss spezifischer Eigenschaften der Stärke auf den Brauprozess

Florian Andreas Schüll

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. H. Briesen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. W. Back (i. R.)
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. H. Parlar
3. Hon.-Prof. Dr. M. Eßlinger
(Technische Universität Bergakademie Freiberg)

Die Dissertation wurde am 07.02.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 14.03.2012 angenommen.

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Werner Back danke ich für sein Vertrauen, seine hundertprozentige Unterstützung und nicht zuletzt für die Überlassung dieses weitreichenden Themas. Mein Dank gilt außerdem Prof. Harun Parlar und Prof. Michael Eßlinger für die Mitwirkung an der Prüfung, sowie Prof. Heiko Briesen für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein Dank gehört außerdem all denjenigen, die mich während dieser entbehrungsreichen, lehrreichen und prägenden Zeit begleitet und großartig unterstützt haben. Ich danke:

Prof. Becker, dem Nachfolger von Prof. Back als Ordinarius des Lehrstuhls für Brau- und Getränketechnologie, für seine Geduld und die Möglichkeit in einem hochspannenden, motivierenden Umfeld zu arbeiten.

Dr. Mathias Kessler, Dr. Martin Zarnkow, Dr. Stefan Kreis und Dipl.-Brmst. Felix Burberg, die durch ihre Vorarbeit die Grundlage für diese Arbeit gelegt haben.

Allen Kollegen, Mitarbeitern und Freunden für Ihre Mithilfe und unvergessene, tolle Erinnerungen an die letzten Jahre.

Meinen Diplomanden und Studienarbeitern Julius Langosch, Berthold Bader, Julian Cuperus, Sven Hahn und Sven Leonhardt.

Der Wissenschaftsförderung der deutschen Brauwirtschaft e.V. (Wifoe), insbesondere Frau Dr. Erika Hinzmann, für die Förderung des Forschungsprojektes „Untersuchung zur Bedeutung der Eigenschaften der Stärke und deren enzymatischen Abbaus zur Findung brautechnologisch relevanter Kennzahlen und Analysemethoden“ „ (Projekt Nr.: B96)“.

Ferner gilt mein Dank Prof. Elke Arendt und Dr. Frithjof Thiele für die Unterstützung bei der Erstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Dr. Thomas Schleicher für die durchgeführten Röntgenstrukturanalysen, sowie Dr. Herz für das zur Verfügung stellen der Trockenstressmuster.

Mein spezieller Dank gebührt Dr. Martina Gastl, die mir trotz ihrer knappen Zeit stets Ansprechpartner war und mein Forschungsprojekt durch ihre Ideen, ihre Anregungen und ihre konstruktive Kritik bereicherte.

Meiner Familie dafür, dass es sie gibt!!

Und ohne große Worte der Frau, der mein Herz gehört - DANKE Niki

1	EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1	Auswirkung der Amylyolyse auf die Bierqualität	4
2.2	Gerstenstärke.....	9
2.2.1	Stärkestruktur	10
2.2.2	Amylose	11
2.2.3	Amylopektin.....	12
2.3	Physikalische Eigenschaften von Stärke in Wasser	14
2.4	Verkleisterungskinetik	18
2.5	Einflussfaktoren auf das Verkleisterungsverhalten von Stärke	20
2.5.1	Intrinsische Faktoren.....	20
2.5.1.1	Verhältnis von Amylose und Amylopektin	20
2.5.1.2	Lipide	23
2.5.1.3	Stärkekorngroße	25
2.5.1.4	Protein.....	26
2.5.2	Extrinsische Faktoren.....	28
2.5.2.1	Klimatische Einflüsse während des Aufwuchses	28
2.5.2.2	Annealing	29
2.5.2.3	Schrotung	31
2.5.2.4	Schüttungsverhältnis	32
2.5.2.5	pH- Wert	33
2.5.2.6	Chemische Zusammensetzung der Dispergierlösung.....	35
3	MATERIAL UND METHODEN.....	38
3.1	Statistische Methoden.....	38
3.1.1	Design of Experiment	38
3.1.2	Response Surface Methodology	39
3.1.3	Darstellung von Verteilungen mittels Box-Whisker-Plots	40
3.1.4	Vergleich von Verteilungen mittels multipler Varianzanalyse	41
3.2	Analytische Methoden	42
3.2.1	Chemisch technische Analysen	42
3.2.2	Hochdruckextraktion von Lipiden aus Malz	43
3.2.3	Stärkeextrahierung	44

4.2	Technologische Ansatzpunkte bei hohen Verkleisterungstemperaturen	102
4.2.1	Einfluss der Mälzung auf die Amylyse unter Berücksichtigung der VKT	102
4.2.2	Mälzungstechnologie	107
4.2.2.1	Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Mälzungstechnologie“	107
4.2.2.2	Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „Mälzungstechnologie“	109
4.2.2.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe „Mälzungstechnologie“	118
4.2.3	Verschnitt von Rohstoffen mit unterschiedlicher VKT	119
4.2.3.1	Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Verschnitt von Rohstoffen“	119
4.2.3.2	Ergebnisse der Versuchsreihe „Verschnitt von Rohstoffen“	120
4.2.3.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe „Verschnitt von Rohstoffen“	124
4.2.4	Schrotung	125
4.2.4.1	Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Schrotung“	125
4.2.4.2	Ergebnisse der Versuchsreihe „Schrotung“	127
4.2.4.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe „Schrotung“	137
4.2.5	Maischen.....	139
4.2.5.1	Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Maischen“	139
4.2.5.2	Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „Maischen“	141
4.2.5.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe „Maischen“	151
4.3	Auswirkung hoher Verkleisterungstemperaturen auf die Bierqualität	152
4.3.1	Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Bierqualität“	152
4.3.2	Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „Bierqualität“	155
4.3.2.1	Maischversuche im Kongressmaßstab	155
4.3.2.2	Maischversuche im Kleinsudmaßstab	158
4.3.2.3	Maischversuche im großtechnischen Maßstab	166
4.3.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe „Bierqualität“	171
5	ZUSAMMENFASSUNG	172
6	VERZEICHNISSE.....	174
6.1	Abbildungsverzeichnis.....	174
6.2	Tabellenverzeichnis	178
6.3	Literaturverzeichnis	180

1 Einleitung und Motivation

Die Hauptaufgabe des Maischprozesses ist die im Gerstenkorn enthaltene wasserunlösliche Stärke in wasserlöslichen, fermentierbaren Extrakt umzuwandeln. Dieser Abbauprozess hat ein Optimum, das zum Einen von der Aktivität der Enzyme (v. a. α -Amylase, β -Amylase und Grendextrinase) und zum Anderen vom Grad der Stärkeangreifbarkeit abhängt. Die Verkleisterung von Stärke ist ein physikalischer Prozess, welcher ein deutliches Quellen der Stärkekörner bewirkt und die Destrukturierung der Stärkemoleküle zur Folge hat. Erst nach Verkleisterung der Stärke können Enzyme vollständig in das Stärkekorn eindringen und auch von innen angreifen. Findet ein heute übliches Hochkurz-Maischverfahren Anwendung, wird in der Regel bei 62 °C eingemaischt und auf diesem Temperaturniveau eine Verzuckerungsrast eingehalten. In Jahrgängen mit, für Gerstenmalz, normalen Verkleisterungstemperaturen (60–62 °C) quillt das Stärkekorn während dieser Verzuckerungsrast stark auf und ist somit durch Amylasen bestmöglich angreifbar. In Jahrgängen mit erhöhten Verkleisterungstemperaturen erfährt die Stärke bei einer Einmaischtemperatur von 62 °C lediglich geringes Quellen, d. h. die Enzyme können nicht vollständig in das Stärkekorn eindringen und im Inneren des Korns wirken, werden jedoch während der Rast auf dieser Temperatur zunehmend in der Aktivität geschwächt. Dieser Zusammenhang ist grafisch in Abbildung 1 dargestellt.

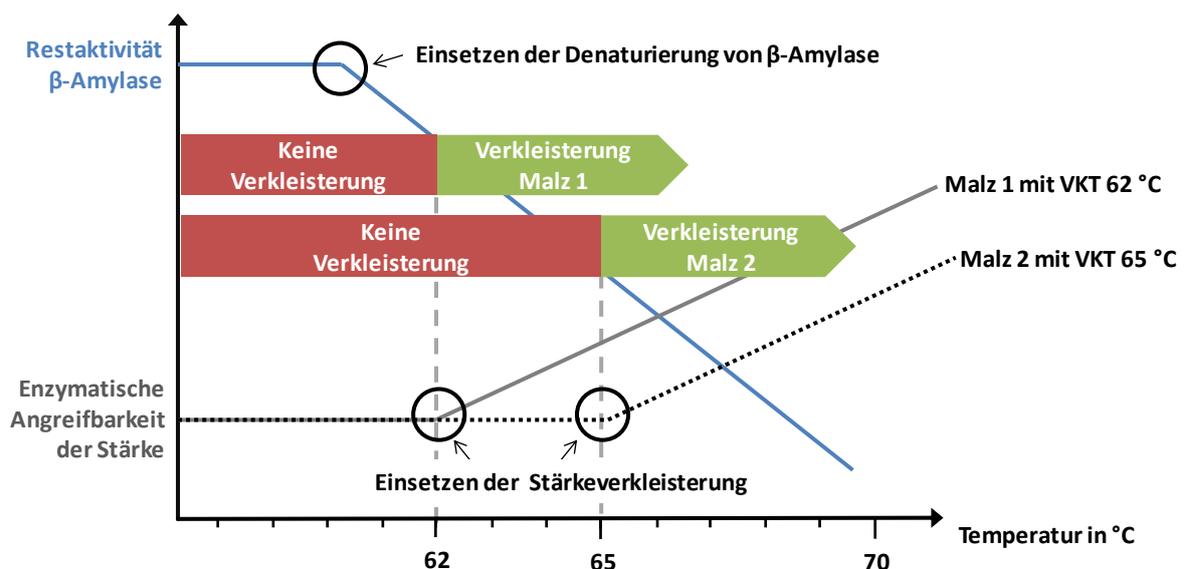


Abbildung 1: Zusammenhang zwischen Verkleisterungstemperatur, Stärkeangreifbarkeit und β -Amylaseaktivität [102]

Besonders die für den Abbau der Stärke zu Maltose entscheidende β -Amylase wird ab Temperaturen über 62 °C zunehmend inaktiviert. Ist die Stärke nicht verkleistert, kann

das Enzym β -Amylase während der Verzuckerungsrast nicht optimal wirken, da ihm kein Substrat zur Verfügung steht. Der dadurch entstehende Mangel an vergärbaren Zuckern äußert sich in einem niedrigen Endvergärungsgrad (EVG).

Der Vergärungsgrad eines Bieres ist ein entscheidendes Qualitätskriterium für den jeweiligen Biertyp. Das, aus dem Vergärungsgrad resultierende, Verhältnis von vergärbaren Kohlenhydraten und unvergärbaren Dextrinen bestimmt maßgeblich sensorische Merkmale wie die Vollmundigkeit und Rezenz eines Bieres. Weiterhin resultieren aus niedrigen Vergärungsgraden und somit einer höheren Konzentration an nicht fermentierbaren Dextrinen erhöhte Jodwerte, welche sich wiederum in einer erhöhten Trübungsneigung des filtrierten Bieres äußern können.

Um eine Aussage über den zu erwartenden EVG treffen zu können, wird bis dato ausschließlich die Aktivität der malzendogenen, amyolytischen Enzyme bestimmt. Die gezielte Vorhersage des EVGs der Betriebswürze mittels dieses Merkmals führt nicht immer zum gewünschten Erfolg. Selbst der im Labor ermittelte EVG des Malzes aus der Kongresswürze bietet oftmals keinen verlässlichen Anhaltspunkt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Charakteristik der Stärke außer Acht gelassen bzw. als Konstante angenommen wird. Die durchzuführenden Untersuchungen zielen darauf ab, sowohl Unterschiede der Stärkecharakteristik als auch die Aktivität der amyolytischen Enzyme im Zusammenhang zu sehen.

Bekannt ist, dass verkleisterte Stärke enzymatisch besser angreifbar ist, und somit während des Maischprozesses weitgehender zu vergärbaren Zuckern und Dextrinen abgebaut werden kann als nicht verkleisterte Stärke. Die Verkleisterung der Stärke wirkt sich direkt auf die Amyolyse während des Maischens aus. Im Kontext der Würzebereitung kommt aus diesem Grund der Verkleisterungstemperatur (VKT), also der Temperatur, bei welcher das Stärkekorn vollständig gequollen und somit bestmöglich enzymatisch angreifbar ist, eine besondere Bedeutung zu.

Welche Faktoren auf das Verkleisterungsverhalten, und im speziellen auf die Höhe der VKT von Gerstenmalz Einfluss nehmen, ist, trotz der entscheidender Bedeutung der VKT im Hinblick auf die Amyolyse während des Maischens, nach wie vor nicht vollständig geklärt. Ziel dieser Arbeit ist aus diesem Grund zu überprüfen, ob und inwieweit in der Literatur beschriebene Einflussgrößen auf das Verkleisterungsverhalten für Stärken

unterschiedlicher pflanzlicher Herkunft auf Gerstenmalzstärke und vor allem Gerstenmalzschrot übertragbar sind. In dieser Arbeit wird hierbei nach intrinsischen und extrinsischen Faktoren unterschieden. Intrinsische Faktoren sind endogene Eigenschaften der Stärke, extrinsische Faktoren hingegen sind Einflussgrößen, welche sich beispielsweise durch technologische Anpassung des Mälzungs- und Brauprozesses auf die Verkleisterungscharakteristik auswirken können. Da diese Faktoren die einzige Möglichkeit darstellen, brautechnologisch die native Verkleisterungscharakteristik von Stärke zu beeinflussen, liegt auf der Untersuchung extrinsischer Faktoren ein Schwerpunkt in dieser Arbeit.

Bisherige Untersuchungen zum Einfluss der Verkleisterung auf die Amylyolyse konzentrieren sich überwiegend auf den Vergärungsgrad der Würze. Bisher nicht belegt wurde, ob sich eine, auf Grund nicht erfolgter Verkleisterung, unzureichende Amylyolyse zusätzlich auf die Extraktausbeute auswirkt und im Extremfall zu nicht filtrierbaren Trübungen in Bier, bedingt durch α -Glucane, führen kann. Obwohl Trübung in Bier oftmals keine sensorischen Auswirkungen hat, beurteilt der Verbraucher die Produktqualität anhand der Glanzfeinheit des Bieres.

Eine Auswirkung der VKT auf die Ausbeute hätte, neben den qualitativen Aspekten, monetäre Konsequenzen. Würde sich die Ausbeute auf Grund der Verarbeitung von Gerstenmalz mit hoher VKT lediglich um 1 % verschlechtern, müssten unter Annahme eines Jahresausstoßes von 500.000 hl, einer Schüttung von 16 kg/hl und eines durchschnittlichen Malzpreises von 350 €/t pro Jahr 28.000 € mehr für Malz ausgegeben werden.

Das Phänomen erhöhter Verkleisterungstemperaturen ist nach dem drastischen Jahrgang 2006 (Höchstwerte 2006 bis 67 °C) auch an Proben der Ernte 2008 festgestellt worden. Für die betroffenen Jahrgänge wurde eine erhöhte Verkleisterungstemperatur mit heißen und trockenen Witterungsbedingungen in der Kornfüllungsphase bzw. während der Abreife der Gerste in Zusammenhang gebracht. Durch die derzeitigen klimatischen Veränderungen muss auch in Zukunft mit extremen Jahrgängen wie 2006 gerechnet werden. Erhöhte Verkleisterungstemperaturen sind kein einmaliges Problem sondern werden auch in Zukunft zu erwarten sein.

2 Theoretische Grundlagen

Ein sinnvoller Vergleich von Stärkeeigenschaften, insbesondere der VKT, verschiedener Stärken (z. B. Stärken verschiedener Sorten; große und kleine Stärkekörner; normale, wachsige und hoch-Amylose Arten) ist nur dann möglich und zulässig, wenn die Stärken mit identischer Analysentechnik und unter vergleichbaren Bedingungen untersucht werden [134]. Übliche Verfahren zur Bestimmung der VKT sind die mikroskopische Untersuchung des Verlustes des sogenannten Malteserkreuzes während der Verkleisterung, Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC)), welche die Temperatur misst, bei welcher die kristallinen Strukturbestandteile der Stärke schmelzen (vgl. 3.2.4.2) und Rapid Visco Analyzer (RVA), eine Methode, die auf dem sprunghaften Anstieg der Viskosität mit Erreichen der VKT beruht (vgl. 3.2.4.1).

Zusätzlich ist bei der Interpretation von Ergebnissen, selbst bei Stärken derselben pflanzlichen Herkunft, zu beachten, in welcher Form Stärke untersucht wurde. Ergebnisse, welche anhand einer Mehlmatrix gewonnen werden, sind, auf Grund des Einflusses von beispielsweise Protein und Lipiden, nicht zwangsläufig auf extrahierte, reine Stärke zu übertragen. Für den Vergleich reiner Stärken ist außerdem zu berücksichtigen, dass sich unterschiedliche Verfahren der Stärkeextrahierung auf das spätere Ergebnis auswirken können.

2.1 Auswirkung der Amylyse auf die Bierqualität

Amylytische Enzymaktivität und somit der hydrolytische Abbau von Stärke lässt sich im Kontext der Würzebereitung auf drei Prozesse fokussieren: Mälzen, Maischen und im geringen Maße das Läutern.

Mälzung

Der Abbau von Stärke ist ein Prozess, welcher in der Natur dazu dient, die wachsende Pflanze mit Energie zu versorgen. Während der Mälzung muss dieser Wachstumsprozess einerseits durch gezielte Steuerung der Keimbedingungen so intensiv ablaufen, dass die gewünschte cytolytische und proteolytische Lösung des Gerstenkornes erreicht wird, auf der anderen Seite soll während dieser Wachstums- und Lösungsphase möglichst wenig an Stärke und damit dem späteren Extrakt verloren gehen.

Neben dem, aus Mälzer- und Brauersicht negativ zu bewertenden, Extraktverlust ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Amylyse während der Mälzung positiven Einfluss

auf den Stärkeabbau während des Maischens nehmen kann. Unterhalb der VKT werden demnach nur diejenigen Stärkekörner hydrolysiert, die entweder während der Mälzung enzymatisch [10, 240] oder durch die Schrotung mechanisch angegriffen wurden [59], da nur diese Körner auch unterhalb der VKT nennenswerte Mengen an Wasser aufnehmen können [49, 59, 101, 102, 111]. Der proteolytische Abbau von Eiweiß während der Mälzung führt zu einem erleichterten Quellen und zu einer tendenziellen Verringerung der VKT der Stärkekörner (vgl. Abschnitt 2.5.1.4). Ein weiterer Faktor, auf welchen sich die Mälzung auswirkt, und der somit indirekt auf die Amylyse während des Maischens Einfluss nimmt, ist die Enzymaktivität. Diese ist zu einem gewissen Teil auf die genetische Disposition der Gerste zurückzuführen, lässt sich jedoch durch ein abgestimmtes Mälzungsverfahren beeinflussen. α -Amylase, α -Glucosidase und gebundene Grenzextrinase werden de novo während der Keimung des Korns synthetisiert. β -Amylase und freie Grenzextrinase sind bereits in Gerste vorhanden, werden aber während der Keimung durch endogene Proteasen aktiviert und erst dadurch amylytisch wirksam [246]. Neben dem Genotyp sind die Hauptfaktoren, welche sowohl die Expression als auch die Aktivität der während der Keimung gebildeten Enzyme beeinflussen, die Keimgutfeuchte und Temperatur [196], der verfügbare Sauerstoffgehalt [126] und die Konzentration an Gibberelinsäure (GA3) – das Hormon, welches die Bildung von α -Amylase und weiteren Hydrolasen stimuliert [66]. Für β -Amylase gibt KREISZ [111] einen Wert von 200 WK, für α -Amylase von 40 ASBC Einheiten als ausreichend für die Herstellung von Allmalzbieren an.

Maischen

Der eigentliche Stärkeabbau geschieht während des Maischens. Das Hauptziel hierbei ist, die im Malzkorn enthaltene wasserunlösliche Stärke als wertgebenden und vergärbaren Extrakt in Lösung zu bringen. Der enzymatische Abbau von Stärke während des Maischens wird, auf Grund seiner besonderen Bedeutung, in der Literatur intensiv diskutiert. Einen umfassenden, aktuellen Überblick zu den, am amylytischen Abbau der Stärke beteiligten, Enzymkomplexen und deren Wirkungsmechanismen und Optima gibt GUERRA [66] (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Im Brauprozess am Stärkeabbau beteiligte Enzyme nach IUBMB Nomenklatur

Trivialname	Systematischer Name	EC Nr.	Reaktion	Substrat	Produkte
α -Amylase	1,4- α -D-glucan glucohydrolase	3.2.1.1	Zufällige Endohydrolyse von 1,4- α -D-glycosidischen Bindungen	Stärke, Glycogen und vergleichbare Polysaccharide und Oligosaccharide mit drei oder mehr 1,4- α -D-verbundenen D-Glucosemolekülen	α -Oligosaccharide, α -Maltose, α -Glucose, α -Grenzdextrine
β -Amylase	1,4- β -D-glucan maltohydrolase	3.2.1.2	Sukzessive Hydrolyse von 1,4- α -D-glycosidischen Bindungen vom nichtreduzierenden Ende der Glucose ketten her	Stärke, Glycogen und vergleichbare Polysaccharide und Oligosaccharide	β -Maltose, β -Grenzdextrine
α -Glucosidase	α -D-glucoside glucohydrolase	3.2.1.20	Sukzessive Hydrolyse endständiger 1,4-verbundene α -D-Glucosereste	Polysaccharide und Oligosaccharide	α -D-Glucose
Glucoamylase	1,4- γ -D-glucan glucohydrolase	3.2.1.3	Sukzessive Hydrolyse endständiger 1,4-verbundene α -D-Glucosereste; Hydrolyse endständiger 1,6- α -D-glycosidischer Bindungen, wenn die nächste Bindung der Sequenz 1,4 ist	Polysaccharide und Oligosaccharide	β -D-Glucose
Grenzdextrinase	Dextrin α -1,6-glucohydrolase	3.2.1.142	Hydrolyse -1,6-glycosidischer Bindungen	α - und β -Grenzdextrine aus Amylopektin	Oligosaccharide, Maltose

Der hydrolytische Abbau von Stärke während der Mälzung und Würzebereitung ist ein Zusammenspiel aus verschiedenen Amylasen (α -Amylase, β -Amylase, α -Glucosidase) und Limitdextrinase. α -Amylase (EC 3.2.1.1; Optima: ca. 70 °C, pH 5,4–5,6 [2]), ist ein Endoenzym, welches mit hoher Geschwindigkeit, nach dem Zufallsprinzip α -1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und Oligosacchariden angreift. Produkte dieses Abbaus sind lineare und verzweigte Oligosaccharide. Endprodukte einer vollständigen Hydrolyse mittels α -Amylase sind Maltose, Glucose und α -Grenzdextrine, welche α -1,6-glycosidische Bindungen der verzweigten Stärkemoleküle enthalten. Die Wirkung von α -Amylase führt zu einer raschen Verringerung der Viskosität der verkleisterten Maische. β -Amylase (EC 3.2.1.2; Optima: 60–62,5 °C, pH 5,2-5,4 [2]) ist ein Exoenzym, welches β -Maltose vom nicht reduzierenden Ende der linearen Glucoseketten abspaltet. Wie α -Amylase ist β -Amylase nicht in der Lage, α -1,6-glycosidische Bindungen zu spalten. Produkte der Stärkehydrolyse durch β -Amylase sind folglich β -Maltose und β -Grenzdextrine. α -Glucosidase (EC 3.2.1.20) ist ebenfalls ein Exoenzym, welches nicht reduzierende α -1,4-Bindungen spaltet und dadurch Glucose freisetzt. α -Glucosidase

wirkt vorwiegend während der frühen Stadien der Stärkehydrolyse in keimender Gerste [33]. Grendextrinase (EC 3.2.1.142; Optima: 60-62,5 °C, pH 5,0-5,5 [201]) ist ein Endoenzym, welches α -1,6-glycosidische Bindungen spaltet und dadurch den weitergehenden Abbau von α - und β -Grendextrinen durch β -Amylase ermöglicht [66]. Der Grad des Stärkeabbaus und damit die Menge an vergärbaren Zuckern und deren Zusammensetzung ist ein synergistisches Zusammenspiel der genannten Enzyme. Die Aktivität der Enzymkomplexe α -Amylase und Grendextrinase hat im Hinblick auf den Abbau von Stärke zu vergärbaren Zuckern eine Schrittmacherfunktion inne. Obwohl der Wirkung von β -Amylase, auf Grund ihrer Maltose bildenden Eigenschaft, eine bedeutende Rolle im Hinblick auf den späteren Vergärungsgrad zukommt, ist deren alleinige Aktivität während des Maischens nicht ausreichend, um den gewünschten Abbau zu vergärbaren Sacchariden zu erreichen. Erst in Verbindung mit der synergistischen Aktivität von α -Amylase und Grendextrinase, welche durch ihre Wirkung β -Amylase Oligosaccharide passender Größe bereitstellen und dadurch die Aktivität der β -Amylase positiv beeinflussen, wird Stärke im gewünschten Maße zu Maltose abgebaut [133].

Eine Thematik, die innerhalb der Getränkewissenschaften bisher kaum Beachtung findet, ist die Fragestellung, inwieweit die Eigenschaften der Stärke den enzymatischen Abbau beeinflussen. Verschiedene funktionelle Stärkeeigenschaften werden mit der enzymatischen Angreifbarkeit von Stärke in Verbindung gebracht. Ein Zusammenspiel aus: Stärkequelle [78, 184], Stärkekorngröße [16, 183, 197], Grad der Stärkebeschädigung [151], Amylose-Lipid Komplexe [77], Verhältnis von Amylose zu Amylopektin [80], Kristallisationsgrad [36, 184, 224], Kettenlänge der Amylose [95], Enzymaktivität bzw. Enzymkonzentration [184] und dem Grad der Verkleisterung [5, 134, 151, 161, 165, 197, 206, 227] entscheidet letztlich darüber, mit welcher Geschwindigkeit und bis zu welchem Grad Stärke amylytisch abgebaut werden kann. Technologisch kann während des Maischens auf diese rohstoffinduzierten Faktoren kaum Einfluss genommen werden. Die einzige Möglichkeit, die enzymatische Angreifbarkeit nativer Stärke innerhalb des Reinheitsgebotes zu erhöhen, ist diese zu verkleistern. Die VKT ist aus diesem Grund eine wichtige Eigenschaft von Gerstenstärke. Die VKT gibt die Temperatur an, bei welcher Stärkekörner auf Grund der einsetzenden Verkleisterung besser löslich und vor allem deutlich anfälliger gegenüber dem hydrolytischen Abbau durch Enzyme werden [5, 134, 151, 161, 165, 197, 206, 227] (vgl. Abschnitt 2.3). Nach WATSON [227] und SULLIVAN [206] besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem

Verkleisterungsgrad der untersuchten Stärken und der Anfälligkeit der Stärkekörner gegenüber dem Abbau durch β -Amylase. RING [184] und LAURO [116] bestätigen gleiches für α -Amylase, deren Aktivität, gemessen über die Bildung von Hydrolyseprodukten, mit Verkleisterung der Stärke deutlich zunimmt [184]. Im Hinblick auf den enzymatischen Stärkeabbau und somit auf die Zusammensetzung des gewonnenen Extraktes stellt die Verkleisterung der Stärke daher einen bedeutenden Prozessschritt dar.

Übliche Analysen, welche zur Bewertung des Stärkeabbaus und somit indirekt der amylytischen Aktivität während der Würzebereitung durchgeführt werden, sind der photometrische Jodwert und vor allem der EVG der Würze. Der EVG ist ein Summenparameter und gibt Auskunft über die Verwertbarkeit des Extraktes durch die Hefe. Entscheidend ist hierbei die Menge an vergärbaren Zuckern und deren relativer Anteil am Extrakt. Nicht unterschätzt werden darf in diesem Zusammenhang die Bedeutung von Spurenelementen und der Stickstoffzusammensetzung der Würze [111]. Weitere Einflussfaktoren stellen der Sauerstoff- und Lipidgehalt der Würze, der Gehalt an Heiß- und Kühltrub [14] und vor allem die, nach der Mälzung im Korn vorhandene, Enzymaktivität dar. Zu geringe Gehalte an α -Amylase können im Extremfall zu einer Veränderung des Zuckerspektrums der Würze und daraus resultierend zu einem untypischen Gärverlauf führen. α -Amylase gilt, wie bereits erwähnt, zusammen mit Enzymkomplexen wie Grenzextrinase, welche α -1-6-Bindungen lösen, zu den Schrittmacherenzymen der Stärkehydrolyse während des Maischens. Sie bilden Stärkebruchstücke (Dextrine), welche als Angriffspunkte für den Abbau durch β -Amylase dienen [111].

Technologische oder aber rohstoffinduzierte Mängel, welche die Verkleisterung und Verzuckerung der Stärke negativ beeinflussen, können neben den Auswirkungen auf den Vergärungsgrad zu einem erhöhten photometrischen Jodwert (hochmolekulare α -Glucane) und damit zur Gefahr erhöhter Trübungswerte führen [2]. Unzureichend verzuckerte Würzen resultieren außerdem in einer niederen biologischen Stabilität des späteren Bieres [47] und unter Umständen, aufgrund der Wasserunlöslichkeit nicht hydrolysierter Stärkebestandteile, in schlechteren Ausbeuten. Als besonders empfindliche Schritte gelten in Bezug auf den Jodwert nach NARZISS die Schrotsortierung, der Maische pH-Wert, die Maischtemperaturen und Rastzeiten im Bereich der Verzuckerung, die Temperatur der Anschwänzwässer und der Zeitpunkt der Gabe zum Anschwänzen [2, 162]. Eine nach wie vor wichtige Kontrollanalyse während

des Maischprozesses ist und bleibt aus diesem Grund die Jodprobe zur Ermittlung des ausreichenden Stärkeabbaus (Verzuckerung) [47]. Die Jodnormalität der Würze bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass Stärke zu vergärbaren Dextrinen abgebaut wurde. Bei linearen Dextrinen tritt ab einer Molekülgröße von 9 Glucosemolekülen, bei Verzweigten unterhalb von 60 Glucosemolekülen keine Blaufärbung mehr auf [162], Dextrine dieser Größenordnung sind jedoch von der Hefe nicht zu vergären.

Höher molekulare Dextrine (α -Glucane) können, wie bereits erwähnt, zu einer höheren Trübungsneigung des Bieres führen. α -Glucane zählen zur Gruppe der kolloidalen und molekularen Trübungsbildner, die bekanntermaßen zu den schwierig zu filtrierenden Trubstoffen gehören [143, 192]. Da trübungsrelevante α -Glucane weder durch Stabilisierung, die vorwiegend auf Stoffe polyphenolischen und proteinischen Charakters abzielt [143], noch durch Filtration [2] abgetrennt werden können, kommt dieser Molekülgruppe eine besondere Bedeutung zu.

Durch die züchterischen Fortschritte der heute am Markt verfügbaren Braugersten wird bereits durch den Mälzungsprozess eine ausreichende bis gute cytolytische und proteolytische Lösung erreicht, so dass die Maischarbeit ausschließlich auf die Amylolyse abgestimmt werden kann [2]. Ziel einer solchen Abstimmung muss sein, die Stärkehydrolyse so einzustellen, dass für die Bierqualität entscheidende Faktoren, wie ein dem Biertyp entsprechender Vergärungsgrad und die Vermeidung von α -Glucan induzierter Trübung, gewährleistet werden können. Eine hohe amylytische Aktivität in Verbindung mit zügiger Verkleisterung der Stärke gewähren eine rasche Verzuckerung und dadurch einen hohen Vergärungsgrad und geringere Trübungsneigung des Bieres [2]. Neben den, in heutigen hellen Malzen in der Regel mit ausreichender Aktivität vorhandenen amylytischen Enzymkomplexen und Einhaltung deren Optima während des Maischens, spielt die VKT des Malzes unter dem Gesichtspunkt einer definierten Amylolyse eine entscheidende Rolle.

2.2 Gerstenstärke

Gerstenkörner bestehen zu 65–68% aus Stärke, 10–17% Protein, 4–9 % β -Glucan, 2–3 % freien Lipiden und 1,5–2,5 % Mineralien [29, 89]. Wie in allen anderen Grünpflanzen dient Stärke der Gerste als Energiespeicher. Stärke wird von der Gerstenpflanze in speziellen Organellen, den Plastiden in Form von granulären Körnern auf zwei grundsätzliche Arten gebildet. In Chloroplasten entsteht während der Photosynthese eine vorübergehende Speicherform, wohingegen Stärke zur Langzeitspeicherung

innerhalb des Endosperms in Amyloplasten gebildet wird [174]. Die Biosynthese von Stärkekörnern beginnt am Hilum, das Korn wächst anschließend durch Anlagerung von Stärkebestandteilen in Schichten, sogenannten Wachstumsringen. Fertige Stärkekörner weisen in Gerste eine linsen- oder kugelförmige Ausprägung auf. Gerstenstärke ist ein Biopolymer und besteht, wie andere Cerealienstärken, aus zwei Hauptbestandteilen, Amylose und Amylopektin.

2.2.1 Stärkestruktur

Rein chemisch gesehen sind nahezu alle Stärken, unabhängig von ihrem botanischen Ursprung, aus den zwei Hauptkomponenten Amylose und Amylopektin aufgebaut. Deutliche Unterschiede, welche sich unter anderem auf funktionelle bzw. physikalische Eigenschaften der Stärke, wie die Stärkeverkleisterung, auswirken, bestehen in der Stärkestruktur verschiedener Stärkearten. Grundsätzlich beschreibt der Begriff Stärkestruktur die Orientierung der Moleküle Amylose und Amylopektin innerhalb des Stärkekorns. Umweltbedingungen während der Stärkesynthese nehmen zwar ebenfalls Einfluss auf die Anordnung der Stärkepolymere innerhalb der Stärkekörner, deren Zusammensetzung, Morphologie und supermolekulare Ordnung ist jedoch zum überwiegenden Teil genetisch determiniert und variiert damit für unterschiedliche Stärkearten zum Teil deutlich [12, 207]. PÉREZ gibt aus diesem Grund zu bedenken, dass allgemeingültige Aussagen über strukturelle Eigenschaften verschiedener Stärkearten in der Regel nicht möglich sind [173] oder anders ausgedrückt: Eigenschaften die für eine Stärke gelten, müssen nicht zwangsläufig auf andere Stärkearten übertragbar sein.

Je nach Tiefe der Betrachtung können verschiedene Stufen von Struktur unterschieden werden (vgl. Abbildung 2). Eine mögliche Abstufung ist die Unterscheidung von grob nach fein, also von der mikroskopisch wahrnehmbaren Struktur hin zum molekularen Aufbau des Stärkekorns der sogenannten Ultrastruktur.

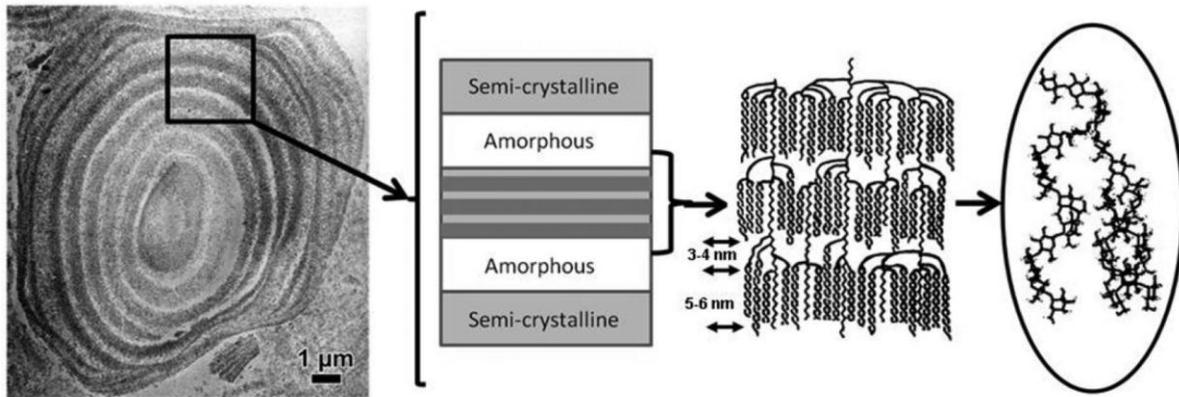


Abbildung 2: Abstufungen der Stärkestruktur nach PÉREZ und BERTOFT [174]

Auf der niedrigsten Stufe besteht die Struktur von Stärke aus Stärkekörnern. Abhängig von der Stärkeart treten diese Körner in vielfältigen Formen und Größen auf. Gerstenstärke weist eine bimodale Größenverteilung auf, die kleineren, runden Körner variieren im Bereich von 2–10 µm, die größeren, linsenförmigen Körner im Bereich von 12–32 µm [123, 209].

Native Stärkekörner besitzen einen kristallinen Anteil von 15–45 % und daraus resultierend lichtdoppelbrechende Eigenschaften [247]. Die Betrachtung unter polarisiertem Licht lässt ein Interferenzmuster (Malteser Kreuz) erkennen, welches darauf hin deutet, dass die Hauptachse der Makromoleküle radial ausgerichtet ist [12, 61, 173]. Aus dem Grad an Kristallinität lässt sich außerdem folgern, dass der überwiegende Teil der Polymere ($\approx 70\%$) innerhalb des Stärkekorns in einem nichtkristallinen, amorphen Zustand vorliegt [172, 173]. Verantwortlich für die teilweise Kristallinität der Stärkekörner ist die Amylopektinfraktion [98]. Amylose scheint kaum Einfluss zu nehmen, wie die Untersuchung nahezu amylosefreier Getreidestärken ergab [99, 134, 160].

2.2.2 Amylose

Amylose ist ein vorwiegend lineares Polysaccharid aus α -(1-4)-gebundenen D-Glucose Molekülen. Das Molekulargewicht von Amylose ist abhängig von der pflanzlichen Herkunft, für Gerstenstärke beträgt es durchschnittlich ca. $19\text{--}26 \times 10^4$ Da [135]. Vereinzelte Amylosemoleküle, besonders jene mit hohem Molekulargewicht können, genau wie Amylopektin, α -(1-6)-Verzweigungen aufweisen [76]. Die Anzahl dieser Verzweigungen ist abhängig von der Stärkeart und liegt beispielsweise für Weizenstärke bei 1,6 % und für Kartoffelstärke bei 2,1 % [154]. Im Gegensatz zu anderen Arten des Tribus Triticeae, weisen Gerstenstärken (*Hordeum vulgare*) eine breite

Schwankungsbreite von Amylose- und Lipid-Gehalten auf. Innerhalb der Pflanzenart Gerste sind „wachsige“ Mutationen mit weniger als 5 % Amylose, reguläre Sorten mit circa 20–30 % Amylose und Sorten mit hohem Amylose-Anteil von mehr als 54 % Amylose zu finden [7, 164]. Wie für nahezu alle Polysaccharide, welche in Getreide vorkommen gültig, ist die Größenverteilung von Amylose in Gerstenstärke weit gestreut. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad, d. h. die Zahl der Glucoseeinheiten pro Molekül Amylose, liegt im Bereich von 1000 bis 2000 bei Getreidestärken und 2000 bis 4500 bei Kartoffelstärken [7, 70, 240]. In neutralen, wässrigen Lösungen liegt Amylose als ein zufällig angeordnetes Knäuel vor, in Gegenwart bestimmter komplexierender Zusätze bildet Amylose eine helicale Struktur mit etwa 6 Glucosemolekülen pro Windung, in deren Inneren die am Komplex beteiligte Substanz gebunden ist [7, 134]. Der blau gefärbte Jod-Stärkekomplex bildet sich beispielsweise auf diese Weise, genauso wie Amylose-Lipid-Komplexe und Komplexe mit polaren, organischen Molekülen wie Butanol [134].

2.2.3 Amylopektin

Amylopektin, die Hauptkomponente der meisten Stärken, ist ein komplexes, weitverzweigtes Molekül mit Hauptsträngen aus α -(1-4)-gebundener D-Glucose. Zusätzlich weisen Amylopektinmoleküle ca. 5 % α -(1-6)-Bindungen auf, welche weitgreifende Auswirkungen auf physikalische und biologische Eigenschaften haben [174]. Amylopektin, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht in Gerste von $3,0\text{--}4,1 \times 10^6$ Da [64, 135] ist eines der größten, natürlicherweise vorkommenden Polymere [135]. Auf Grund der durchschnittlichen Länge der am Molekülaufbau beteiligten Ketten von nur ca. 25 Glucoseeinheiten müssen, unter Berücksichtigung des Molekulargewichts, einige tausend solcher Ketten miteinander verbunden sein. Wie diese Ketten innerhalb des Amylopektinmoleküles angeordnet sind, ist ein Phänomen, welches in der Stärkechemie seit über 50 Jahren intensiv untersucht und diskutiert wird [135]. Amylopektin-Kristalle werden aus Doppelhelices gebildet, die, wie bereits erwähnt, radial zum Korn angeordnet sind. Nach TEGGE führt dies zu einer tangentialen Anordnung der Kristalle zur Oberfläche [211]. Die Ketten sind mit ihrem nicht reduzierenden Ende zur Kornoberfläche ausgerichtet und in alternierenden, kristallinen und amorphen Lamellen angeordnet. Die Periodizität dieser Lamellen beträgt unabhängig von der jeweiligen Kettenlänge 9–10 nm [211, 226]. Mittels sequenzieller Analytik konnte gezeigt werden, dass das Amylopektinmolekül aus mehreren

Untergruppen von Polymerketten besteht, die nach folgendem Schema klassifiziert werden können: kurze Ketten mit 12 bis 20 Glucoseeinheiten, lange Ketten mit 30 bis 45 Glucoseeinheiten und sehr lange Ketten mit durchschnittlich 60 Glucoseeinheiten [19, 173]. Das nach momentanem Stand des Wissens allgemein anerkannte Modell zur Anordnung dieser Ketten und damit zur Beschreibung der Amylopektin Struktur ist das „Cluster“-Modell [52, 53, 75, 137, 167, 185]. HIZUKURI [75] schlägt aufbauend auf den Modellen von FRENCH [52], ROBIN [185] und MANNERS [137] das in Abbildung 3 dargestellte Modell vor. Die am Molekülaufbau beteiligten Glucosestränge werden hiernach in drei Kettentypen unterteilt: unverzweigte A-Ketten, die über ihr reduzierendes Ende an das Molekül gebunden sind; B-Ketten, die auf gleiche Weise wie A-Ketten an das Molekül gebunden sind, jedoch selbst A-Ketten tragen und eine C-Kette, dem Hauptstrang, an welchem die reduzierende Endgruppe des Moleküls zu finden ist [75, 134].

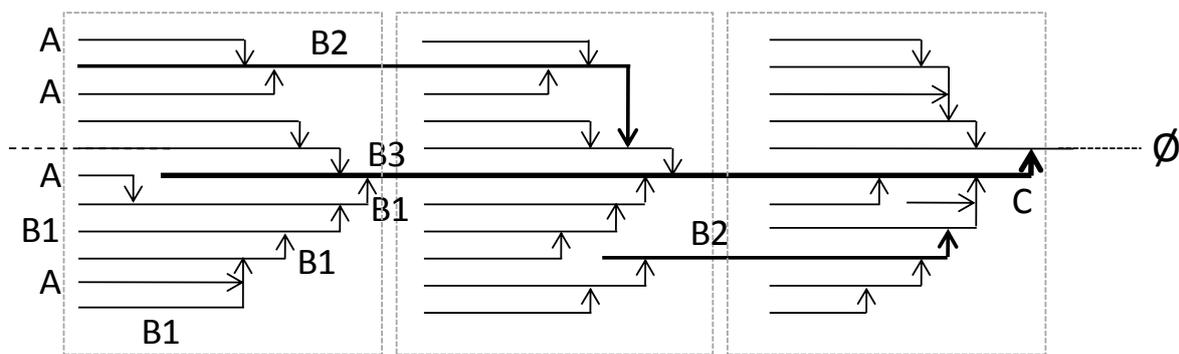
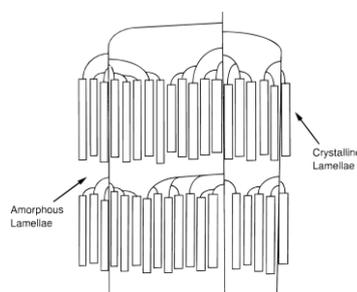


Abbildung 3: Amylopektin Cluster Modell nach Hizukuri [75]

Die genannten Ketten sind nicht zufällig miteinander verbunden, vielmehr treten sie innerhalb des Moleküls in Gruppen, sogenannten Clustern, auf. A und B1-Ketten sind auf ein Cluster begrenzt, wohingegen B2-Ketten zwei Cluster und B3-Ketten drei Cluster miteinander verbinden [135].



Diese Cluster befinden sich innerhalb der kristallinen Lamellen. Dabei ist es wahrscheinlich, dass die Verzweigungspunkte im amorphen Bereich liegen [211]. In diesen weniger geordneten, amorphen Schichten ist auch die Amylose lokalisiert [49].

Abbildung 4: Anordnung der Cluster in Amylopektin nach WAIGH [226]

Die übergeordnete Struktur der kristallinen und amorphen Bereiche im Amylopektinmolekül sind ellipsoid geformte „Blocklets“. Die Gesamtheit dieser strukturgebenden Blöcke ergibt wiederum harte (kristalline) und weiche (semikristalline)

Lamellen von einigen 100 nm Dicke, die auch als Wachstumsringe bezeichnet werden und mikroskopisch detektierbar sind (vgl. Abbildung 2 und Abbildung 5) [49, 53, 54, 211]. Die harten Schalen werden von größeren „Blocklets“ (50–500 nm), die weichen von kleineren „Blocklets“ (20–50 nm) gebildet. Einen grafischen Überblick zu den genannten Zusammenhängen gibt die folgende ursprünglich von IMBERTY et al. [83] stammende und von GALLANT [53] modifizierte Abbildung 5:

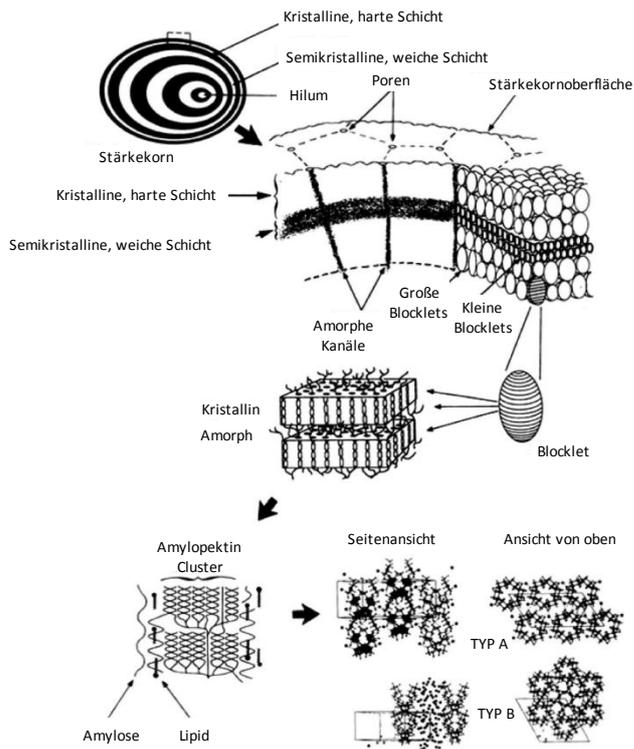


Abbildung 5: Überblick über die Stärkekornstruktur [53, 83]

2.3 Physikalische Eigenschaften von Stärke in Wasser

Werden Stärkekörner in Wasser erhitzt, wird ab einer bestimmten Temperatur ein Punkt erreicht, an welchem die Stärkekörner irreversibel zu quellen beginnen. Dieses Phänomen, das mit der wärmeinduzierten Zersetzung der granulären Struktur der Stärkekörner einhergeht bzw. der Phasenübergang von Stärkekörnern von einer geordneten, granulären Struktur in einen ungeordneten Zustand wird als Verkleisterung bezeichnet [11, 180]. Obwohl der Prozess der Stärkeverkleisterung bereits seit Beginn des 18. Jahrhunderts untersucht wird, sind die genauen Mechanismen der strukturverändernden, hydrothermalen Vorgänge, welche innerhalb der Stärkekörner während der Verkleisterung stattfinden, nach wie vor nicht vollständig verstanden [180]. Einen umfassenden Überblick über den derzeitigen Stand des Wissens geben RATNAYAKE und JACKSON [179]. Im Folgenden werden in chronologischer Reihenfolge

Theorien vorgestellt, welche den Ablauf und Mechanismen der Verkleisterung von Stärke erklären.

FRENCH identifizierte 1949 basierend auf überwiegend mikroskopischen Untersuchungen grundlegende Mechanismen des Verkleisterungsprozesses [50, 51]. Wird Stärke in Wasserüberschuss erhitzt, können drei verschiedene Stufen beobachtet werden:

- (a) Während der ersten Phase wird Wasser langsam und reversibel von Stärkekörnern absorbiert. Diese Wasseraufnahme führt zu einem begrenzten Quellen der Körner. Die Viskosität der Stärkelösung nimmt in dieser Phase nur im geringen Maße zu. Wird das Wasser der Stärke wieder entzogen, erlangen die Körner zum Einen ihre ursprüngliche Morphologie und zum Anderen wichtige funktionale Eigenschaften wie die der Lichtdoppelbrechung zurück.
- (b) Die zweite Phase des Aufquellens beginnt, abhängig von der Stärkeart, innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs, welcher charakteristisch für die jeweilige Stärke ist. In dieser Phase wird von den Stärkekörnern in verstärktem Maße Wasser aufgenommen, wodurch das Volumen der Körner stark ansteigt. Gleichzeitig verlieren die Körner ihre Eigenschaft der Lichtdoppelbrechung. Während dieser zweiten Phase, die durch einen sprunghaften Anstieg der Viskosität gekennzeichnet ist, geht ein geringer Teil der Stärke in Lösung. Der Anstieg der Viskosität zu Beginn der Verkleisterung ist überwiegend auf die Freisetzung von Amylose aus den Stärkekörnern, der weitere Viskositätsanstieg mit fortschreitender Verkleisterung auf die Wechselwirkungen mit extragranulärem Material und auf das Quellen der Stärkekörner zurückzuführen [127]. Nachdem die kritische Temperatur, bei welcher die genannten Prozesse ablaufen, überschritten ist, sind die morphologischen Veränderungen der Stärkekörner nicht reversibel, die Körner nehmen durch Kühlen oder Trocknen ihre ursprüngliche nicht wieder an. Für Stärke aus Gerste (*Hordeum vulgare L.*) finden sich verschiedene Angaben zu dem Bereich, in welchem dieses Quellen einsetzt. Untersuchungen mittels DSC und Lichtmikroskopie ergaben Werte für die VKT von Gerstenstärke zwischen 52,0 und 61,4 °C [29, 99, 119, 131, 132, 157, 210, 218, 225, 236, 245].
- (c) Wird die Temperatur weiter erhöht, beginnt die dritte Phase der Stärkeverkleisterung, in welcher die Körner ihre Form völlig verlieren und der leichter lösliche Anteil der Stärke in die Suspension ausgewaschen wird. Wird die

Suspension aus Stärke und Wasser abgekühlt, bilden sich - abhängig vom Stärketypp - in der Regel Gele von unterschiedlicher Festigkeit [50, 51, 181].

Darauffolgende Studien, basierend auf Lichtmikroskopie und KOFLER Heitzischmikroskopie mit polarisiertem Licht, führten zu ähnlichen Theorien zum Ablauf des Verkleisterungsprozesses [26, 117, 228, 242]. Grundsätzliches Problem aller mikroskopischen Untersuchungen ist jedoch, dass die visuelle Betrachtung zwar detaillierte Informationen zu den Mechanismen des Ablaufs des Verkleisterungsprozesses liefert, jedoch kaum Rückschlüsse über die tatsächlichen chemischen und physikalischen Vorgänge, welche im Inneren der Stärkekörner während der Verkleisterung ablaufen, zulässt.

GÖRING et al. kamen zu dem Schluss, dass auch die Messung der Lichtdoppelbrechung die durch den Verkleisterungsprozess bedingten, strukturellen Veränderungen innerhalb der Stärkekörner nicht vollständig beschreibt [61]. Anhand von Ergebnissen, welche durch eine Streulicht-Winkel Methode (SALS) gewonnen wurden, schlugen MARCHANT und BLANSHARD eine Kombination aus drei getrennten Vorgängen vor, die während der Stärkeverkleisterung ablaufen [138]:

- (a) Im ersten Schritt diffundiert Wasser in das Stärkekorn.
- (b) Die Hydratisierung der Stärke führt im Falle weiterer Wärmezufuhr zu erleichtertem Schmelzen der Stärke. Dieser Vorgang wird auch als Helix-Coil-Transition bezeichnet. Die Stärke Polymere verlieren ihren Helix-Zustand, es entsteht ein Konglomerat aus zufällig angeordneten Molekülen (Random Coil). Dieser Phasenübergang geht mit dem Verlust der Doppellichtbrechung einher.
- (c) Wird die Stärkesuspension weiter erhitzt, führt dies zu starkem Quellen der Stärkekörner und letztlich zum Platzen der Stärkekörner. Durch die physikalische Zerstörung der Körner sinkt die Viskosität [127].

Etliche weitere Erklärungsversuche wurden veröffentlicht, um den Prozess der Stärkeverkleisterung chemisch-physikalisch zu beschreiben. Die Verfügbarkeit von Wasser [35], die Stabilität der Stärkekristalle [41] und Theorien zum sequentiellen Phasenübergang [159] erklären das Phänomen der Stärkeverkleisterung jeweils anhand unterschiedlicher Ansätze. Unter Berücksichtigung des aktuellen Stand des Wissens fasst RATNAYAKE et al. den Verkleisterungsprozess wie folgt zusammen [180]. Die Phasenübergänge während der Stärkeverkleisterung sind ein dreistufiger Prozess in dem die folgenden strukturellen Vorgänge stattfinden:

- (a) Wasseraufnahme der Stärkekörner erhöht die Mobilität der Stärkepolymere in den amorphen Bereichen.
- (b) Stärkepolymere in den amorphen Bereichen ordnen sich neu an, häufig unter Ausbildung neuer intermolekularer Wechselwirkungen.
- (c) Bei weiterem Erhitzen der Suspension und dadurch bedingt verstärkten hydrothermischen Effekten werden die Polymere beweglicher und verlieren ihre intermolekularen Wechselwirkungen. Die granuläre Struktur der Stärkekörner löst sich auf.

Die thermische Energie, die von den Stärkekörnern absorbiert wird, führt nicht nur zum Schmelzen der kristallinen Struktur innerhalb der Körner, sondern ermöglicht auch die Umlagerung oder Ausbildung von neuen Bindungen innerhalb der Moleküle bei niedrigeren Temperaturen, also auch unterhalb der VKT. Dieser strukturelle Neuordnungsprozess unterscheidet sich von dem sogenannten „Annealing Prozess“ (vgl. Abschnitt 2.5.2.2). Die Erscheinungsform der Neuordnung ist abhängig vom Stärketyt.

Einen Überblick über Verkleisterungstemperaturen verschiedener Cerealien gibt BRIGGS (vgl. Abbildung 6) [15]. Für die Grundgesamtheit von Stärkekörnern selben botanischen Ursprungs schwankt der Temperaturbereich, in welchem die Körner verkleistern, in der Regel in einem Bereich von 5–10 °C [127].

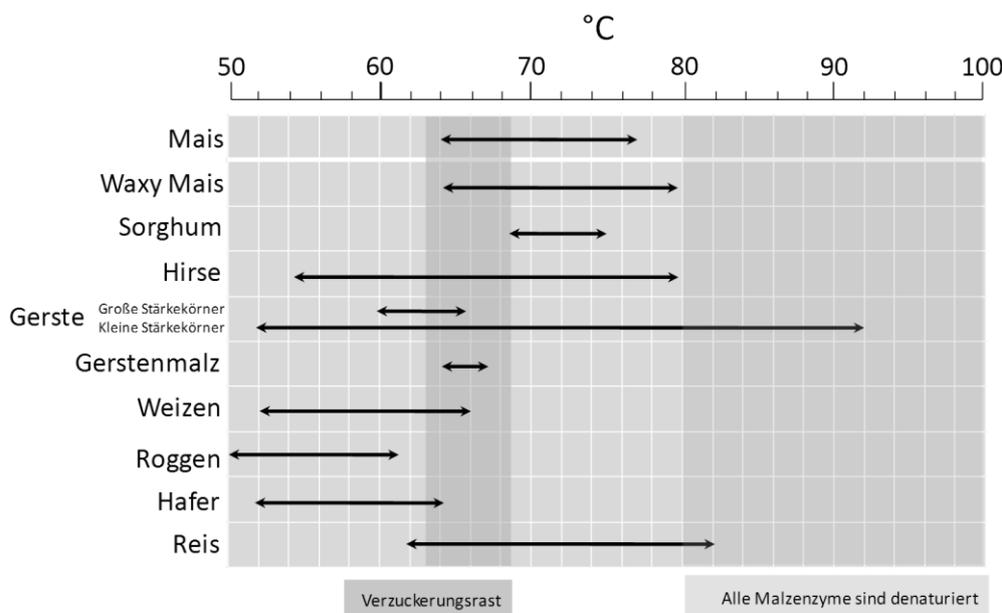


Abbildung 6: Verkleisterungstemperaturen verschiedener Cerealienstärken [15]

2.4 Verkleisterungskinetik

Für verschiedene Stärken (Weizen, Reis, Kartoffel, Mais) ist allgemein anerkannt, dass deren Stärkeverkleisterung einer irreversiblen pseudo-ARRHENIUS-Kinetik erster Ordnung folgt [3, 21, 113, 128, 145, 170, 194]. LUND beschreibt diese Reaktion nach folgendem Zusammenhang [128]:

$$(1-\alpha) = \exp(-Kt) \quad F 2.1$$

α : Fraktion der verkleisterten Stärke
K: Reaktionskonstante
t: Zeit

Die Reaktionskonstante K ist der Arrhenius Gleichung entsprechend temperaturabhängig:

$$K = K_0 \exp(-E_A/RT) \quad F 2.2$$

K_0 : Frequenzfaktor
 E_A : Aktivierungsenergie
R: Universelle Gaskonstante
T: Absolute Temperatur

Der entscheidende, experimentell zu bestimmende Faktor zur Beschreibung der Verkleisterungskinetik einer Stärke ist die Reaktionskonstante K , welche üblicherweise aus Mehl oder extrahierter Stärke ermittelt wird. Problematik hierbei ist, dass sowohl Vermahlung als auch Extraktion eine kaum zu vermeidende Stärkebeschädigung und Modifizierung mit sich bringen. TURHAN folgert daraus, dass die Bestimmung der „wahren“ Reaktionskonstante nicht möglich ist. Die in der Literatur zur findenden Angaben sind als „pseudo Reaktionskonstanten“ zu verstehen [221]. LUND gibt außerdem zu bedenken, dass die Reaktion erster Ordnung nicht für den vollständigen Verkleisterungsprozess gilt. Erst nachdem ein bestimmter Grad an Stärke verkleistert ist, folgt die Verkleisterungskinetik der genannten Reaktion erster Ordnung [128]. Mit einsetzender Verkleisterung werden zunächst nur die amorphen Bereiche des Stärkekorns berührt, während dieser Phase folgt die Verkleisterungskinetik nicht der genannten Reaktion erster Ordnung. Erst mit fortschreitendem Prozess schmelzen die kristallinen Strukturen nach der weiter oben beschriebenen Reaktionskinetik [128, 241]. Für den Fall, dass die Stärkeverkleisterung einer ARRHENIUS-Kinetik erster Ordnung folgt, ist, wie bereits genannt, die Reaktionskonstante K und somit Temperatur und Aktivierungsenergie die entscheidende Größe zur Vorhersage der Verkleisterungsgeschwindigkeit. Den Temperatureinfluss führt TURHAN auf temperaturabhängige Reaktionen zwischen Stärke und Wasser und/oder den Wassertransfer in das Korn

zurück [221]. Die Aktivierungsenergie kennzeichnet den minimalen Energiebedarf der Reaktionspartner, welcher zum Ablauf der Reaktion nötig ist [46]. Sie stellt den Widerstand des Kornes gegenüber dem Wassertransfer ins Korninnere dar, der benötigt wird, um die Verkleisterungsreaktion einzuleiten [221].

Abhängig vom botanischen Ursprung der Stärke existieren für die Reaktionskinetik ebenfalls Unterschiede. Die Verkleisterung von Reisstärke beispielsweise läuft schneller ab, als die von Maisstärke [194]. Gleiches gilt für Weichweizen, dessen Verkleisterung ca. 40 % schneller abläuft als die von Hartweizen [221]. Die unterschiedliche Verkleisterungskinetik für Hart- und Weichweizen führt TURHAN auf zwei Faktoren zurück: Zum einen sind Hartweizen- aber nicht Weichweizenstärkekörner mit einer Proteinschicht überzogen. Zum Anderen ist Stärke innerhalb der Endospermzellen des Hartweizens dichter gepackt als in Weichweizen. Beide Unterschiede bedingen eine gehemmte Wasseraufnahme des Hartweizens und somit eine geringere Verkleisterungsgeschwindigkeit im Vergleich zu Weichweizen [221].

MOK, welcher eine der wenigen empirischen Studien an Gerstenstärke durchgeführt hat, stellt fest, dass für Gerste die Art der zu beobachtenden Verkleisterungskinetik variiert [145]. Im Gegensatz zu sonstigen Stärken, welche in der Literatur beschrieben werden, zeigt Gerstenstärke zwei unterschiedliche Reaktionskonstanten. Die Verkleisterung folgt für Temperaturen größer 90 °C im gesamten Bereich einer Reaktion erster Ordnung. Ab Temperaturen kleiner 85 °C teilt sich der Verkleisterungsprozess in zwei Stufen mit unterschiedlichen Reaktionsraten, wobei in Stufe 1 die Verkleisterungsrate höher ist als in Stufe 2 [145].

Ein weiterer Faktor, der die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst, ist die Verfügbarkeit von freiem Wasser. Diese Verfügbarkeit hängt neben dem Verhältnis aus Stärke und Wasser auch von der chemischen Zusammensetzung der Dispergierlösung ab. Ionen und Zucker, welche in der Suspension vorkommen, haben auf den Verkleisterungsprozess deutlichen Einfluss (vgl. Abschnitt 2.5.2). SIMONIN konnte zeigen, dass eine steigende Ionenkonzentration die Verkleisterungsgeschwindigkeit von Mais- und Reisstärke deutlich verringert [194]. Inwieweit dieses Phänomen während des Maischprozesses bei üblicher Gussführung, also bei deutlichem Wasserüberschuss, eine Rolle spielt, bleibt zu klären.

2.5 Einflussfaktoren auf das Verkleisterungsverhalten von Stärke

Im Folgenden werden zwei grundsätzliche Arten des Einflusses auf die Stärkeverkleisterung unterschieden. Intrinsische Faktoren sind endogene Eigenschaften der Stärke, extrinsische Faktoren hingegen sind Einflussgrößen, die sich beispielsweise durch technologische Anpassung des Prozesses auf die Verkleisterungscharakteristik auswirken können.

2.5.1 Intrinsische Faktoren

2.5.1.1 Verhältnis von Amylose und Amylopektin

In der Stärkechemie sehen verschiedene Studien den Amylosegehalt als Schlüssel zu den Verkleisterungseigenschaften von Stärke [4, 168]. Grundsätzlich ist bei der Bestimmung des Amylosegehaltes und vor allem der Interpretation von in der Literatur genannten Angaben zu beachten, dass die Messung des scheinbaren (nicht entfettete Stärke) im Vergleich zur Bestimmung des absoluten Amylosegehaltes (entfettete Stärke) niedrigere Werte liefert. MORRISON erklärt dieses Phänomen dadurch, dass Lipide mit Amylose Komplexe bilden, welche die Jodbindungskapazität reduzieren und dadurch bei der photometrischen Bestimmung für nicht entfettete Stärken niedrigere Werte gemessen werden [148]. Für „normale“ Gerstenstärke schwanken die in der Literatur zu findenden Angaben zu typischen Amylosegehalten relativ stark. MACGREGOR und FINCHER geben Werte von 18,2–41,3 % an [135], MORRISON et al. Werte von 21,4–22,6 % für den scheinbaren und 27,5–29,4 % für den absoluten Amylosegehalt [152]. Das Verhältnis von Amylose zu Amylopektin in Stärke ist im Wesentlichen eine genetisch bedingte Eigenschaft. Große Unterschiede im Gehalt von Amylose und in der Struktur von Amylose und Amylopektin sind lediglich in Mutationen der diploiden Arten Mais, Sorghum, Reis und Gerste zu beobachten [150].

Geringe Schwankungen des Amylosegehaltes und des Verkleisterungsverhaltens einzelner Sorten sind nach MORRISON in der Regel auf klimatische Einflüsse, wie die Temperatur zu Beginn der Stärkesynthese bzw. der Kornfüllungsphase zurückzuführen [150]. YUKINOBO, der eine der wenigen Studien zum Einfluss der Mälzung auf strukturelle Veränderungen der Stärkemoleküle durchgeführt hat, stellt eine scheinbare Erhöhung des Amylosegehaltes von Gerste zu Malz fest, ohne dass deren molekulare Größenverteilung berührt wird [240]. Die Feinstruktur von Amylopektin erfährt trotz signifikanter Abnahme der Amylopektin-Komponente ebenfalls keine Veränderung.

Einigkeit besteht in der Literatur darüber, dass der Amylosegehalt von Stärkekörnern deutlichen Einfluss auf das Quellen unterhalb der VKT [237], Verkleisterungseigenschaften [188], die Viskosität der Stärkesuspension [177, 182], Gelbildung [13, 144] und die Retrogradation (Rückbildung zuvor verkleisterter Stärke) [48, 188] von Stärke nimmt.

In der Regel zeigen Stärken mit höherem Amylosegehalt inhibiertes Quellverhalten, welches sich in bei Analyse mittels RVA in niedrigeren Peak- und höheren Endviskositäten äußert [243]. Zusätzlich neigen Stärken mit höherer Amylosekonzentration zur Retrogradation [243]. Die Abhängigkeit zwischen Stärkequellung und Amylosekonzentration erklärt JANE durch die Korrelation zwischen Amylosekonzentration und Amylose-Lipid-Komplexen, welche das Quellen der Stärkekörner hemmen [92, 150].

Angaben zum Einfluss des Gehaltes an Amylose und Amylopektin bzw. des Verhältnisses dieser Hauptkomponenten von Stärke auf die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einsetzt, werden kontrovers diskutiert.

Nach NODA [168] und JULIANO [96] korreliert die Amylosekonzentration einer Stärke, positiv mit der VKT. Niedrigere Gehalte an Amylose führen neben einer höheren Peakviskosität zu niedrigeren Verkleisterungstemperaturen [168]. Dieses Ergebnis deckt sich mit Untersuchungen an amylosearmen, wachsigem Gerstenstärken mittels RVA und BRABENDER Amylograph. Beide Verfahren beruhen auf der Messung des Viskositätsanstieges, welcher mit Erreichen der VKT auf Grund des Quellens der Stärkekörner auftritt. Bei amylosearmen Stärken setzt der durch das Verkleistern induzierte Viskositätsanstieg bei niedrigeren Temperaturen als bei nativer Stärke ein. Stärken mit einem höheren Anteil an Amylose zeigten geringeres Quellen und der Quell- bzw. Verkleisterungsprozess setzte, im Vergleich zu nativer Stärke, bei höheren Temperaturen ein [60, 198].

Im Widerspruch hierzu stehen durchgeführte Studien an wachsigem Weizen- und Gerstenstärken mittels DSC, welche belegen, dass die VKT und Enthalpie von amylosearmen und damit amylopektinreichen Stärken, im Vergleich zu Mustern mit üblichem Amylosegehalt erhöht ist [65, 218, 235]. Ähnliche Ergebnisse werden in der Literatur für die Bestimmung der VKT durch Erhitzungsmikroskopie von Gerstenstärken mit verschiedener Amylosekonzentration berichtet [6, 7].

RUSSEL wiederum stellte bei der Untersuchung von Stärken verschiedener Cerealien (Waxymais, Weizen, Kartoffel und Amylomais) auf ihr Verkleisterungsverhalten keine direkte Auswirkung des Amylose-Amylopektin-Verhältnisses auf die VKT, sondern vielmehr auf die Verkleisterungsenthalpie fest. Je höher der Gehalt an Amylopektin und je niedriger damit der Gehalt an Amylose, umso höher wurde die zur Verkleisterung benötigte Energie gemessen [188].

Eine Erklärung für diese große Streuung der Ergebnisse wäre, dass neben den Absolutgehalten an Amylose und Amylopektin auch die Molekülstruktur (Kettenlängenverteilung) des Amylopektin auf die Stärkeverkleisterung und Retrogradation Einfluss nimmt [193]. JANE et al. belegen anhand einer breitgefächerten Untersuchung von Stärken verschiedenen botanischen Ursprungs, dass die Kettenlängenverteilung innerhalb der Stärkemoleküle in deutlichem Zusammenhang mit der mittels DSC gemessenen VKT steht. Wachsiges Reisstärke, das Muster mit der kürzesten durchschnittlichen Verzweigungskettenlänge und dem größten Anteil an kurzen Ketten, wies eine im Vergleich geringere VKT auf [92]. Diverse Studien an botanisch unterschiedlichen Stärken haben außerdem gezeigt, dass Stärken mit kürzeren „B-Ketten“ (vgl. Abschnitt 2.1) in der Regel niedrigere Verkleisterungstemperaturen aufweisen [93, 171, 193, 239]. HANASHIRO präzisiert diese Ergebnisse [69]. Er konnte zeigen, dass die Verteilung bestimmter Glucoseketten, welche am Aufbau des Amylopektinmoleküls beteiligt sind, mit der Verkleisterung der kristallinen Struktur im Inneren der Stärkekörner korreliert. Die Anzahl einer Fraktion an Ketten, die aus 6–12 Glucosemolekülen bestehen, korreliert negativ, die Anzahl einer Fraktion mit 13–24 Glucosemolekülen hingegen positiv mit der Temperatur, bei welcher das Schmelzen der Stärkekristalle einsetzt [69]. Es wird angenommen, dass kurze Ketten, welche nicht ohne weiteres Doppelhelices ausbilden, strukturelle Defekte in den kristallinen Lamellen verursachen und sich dadurch störend auf den Aufbau der Kristalle auswirken [48, 84, 110, 158].

Die VKT hängt also unter anderem ab von: der Kettenlängenverteilung, dem Grad an Kristallinität [193] bzw. der Menge an kristalliner Substanz innerhalb der Stärkekörner [129] und der Perfektion der inneren Ordnung der kristallinen Bereiche innerhalb der Amylopektinmoleküle [152, 216, 218].

Die mit der Verkleisterung einsetzende Destrukturierung von Stärke kann nach DEBET jedoch nicht ausschließlich durch das Schmelzen der beiden Hauptkomponenten Amylose und Amylopektin erklärt werden [32]. Da in keiner natürlich vorkommenden

Stärke die Überschreitung der Schmelztemperatur zu einer vollständigen Auflösung der Moleküle führt, müssen weitere Faktoren eine Rolle spielen und dementsprechend berücksichtigt werden [32].

2.5.1.2 Lipide

Ein Faktor der in der Literatur intensiv diskutiert wird, ist der Einfluss des Lipidgehaltes von Stärke auf das Verkleisterungs- und besonders auf das Quellverhalten der Stärke. Fett bzw. Fettsäuren als Bestandteil des Stärkekorns wurden laut STUTE [205] erstmals 1938 von SCHOCH [191] nachgewiesen. Stärkelipide sind eine Besonderheit von Getreidestärke. In Stärke aus anderen Teilen der Pflanze oder in Stärken anderer Gräser Samen kommen Lipide nicht vor. Auch Leguminosen- und Knollenstärken weisen lediglich Spuren von Lipiden auf [146]. Die eigentliche Funktion von Cerealien-Lipiden ist nach wie vor unklar. Eine gängige These schreibt Lipiden eine regulative Bedeutung in der Synthese von Amylose zu [218].

Der Gehalt an Lipiden in nicht wachsiger Cerealienstärke steht in direkter Relation zum Amylosegehalt der Stärke [146, 147, 152]. Ein weiterer Faktor, der den Lipidgehalt in Gerste beeinflussen kann, ist die Temperatur während des Aufwuchses. Mit erhöhten Temperaturen in der Wachstumsphase steigt der Lipidgehalt deutlich an (vgl. Abschnitt 2.5.2.1) [218]. Nach MORRISON treten Lipide in Getreiden der Familie Triticeae (Weizen, Gerste, Roggen, Triticale) zum Großteil als Lysophospholipide mit unterschiedlichen Gehalten an freien Fettsäuren auf. In Stärken anderer Getreide finden sich deutlich höhere Anteile an freien Fettsäuren [146]. Gerstenstärke enthält ca. 0,16–1,17 % Lipide und 0,03–0,09 % freie Fettsäuren [135]. Lipide können mit Stärke auf unterschiedliche Art und Weise gebunden sein. Eine prinzipielle Klassifizierung erfolgt nach Lipiden, die im Inneren und Lipiden, welche auf der Stärkekornoberfläche nativer Stärkekörner zu finden sind [147]. Es wird weithin angenommen, dass Stärkelipide mit Amylose in nativen Stärkekörnern eine Komplexbindung eingehen und somit in gebundener Form als Amylose-Lipid Komplexe vorliegen. Vorwiegend durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesen Komplexen um helikale Strukturen handelt, bei welchen der Einschlusspartner im lipophilen Innenraum der Amylosehelix gebunden wird [187, 191, 195, 233, 248].

Im Kontext der Malz- und Bierbereitung sind in der Literatur kaum Informationen zum Einfluss von Amylose-Lipid-Komplexen zu finden. IZYDORCZYK konnte mittels DSC und CP/MAS NMR Spektren zeigen, dass Stärke-Lipid-Interaktionen in Form von Amylose-

Lipid-Komplexen durch den Mälzungsprozess erhöht werden. Außerdem verringert sich auf Grund des teilweisen Abbaus von Amylose während der Mälzung die Temperatur, bei welcher das Schmelzen der Komplexe einsetzt. Die Transitionsenthalpie des Schmelzvorganges der Komplexe hingegen erhöht sich [88].

Die Stabilität von Fettsäure-Amylose-Komplexen ist abhängig von der Kettenlänge und der Anzahl der Doppelbindungen der Lipidmoleküle. Die Stabilität und damit die Temperatur, bei welcher eine Desintegration der Komplexe beobachtet wird, steigt mit zunehmender Kettenlänge zunächst an und nimmt mit zunehmender Anzahl von Doppelbindungen bei ungesättigten Fettsäuren wieder ab [205]. Analytisch lässt sich die Desintegration von Amylose-Lipid Komplexen unter anderem mittels Röntgenbeugung und DSC verfolgen. Getreidestärken zeigen bei der Untersuchung mittels DSC nach dem, durch den Verkleisterungsprozess bedingten 1. Peak, einen weiteren endothermen Effekt (vgl. Abschnitt 3.2.4.2). Dieser zweite Peak ist wesentlich kleiner und erscheint im Temperaturbereich zwischen 80 und 110 °C [37].

Ebenso wie Amylose kann auch Amylopektin mit Lipiden in Reaktion treten. Nach JANE können längere Amylopektinketten, wie Amylose, helikale Komplexe mit Lipiden ausbilden und durch das ineinandergreifen mit weiteren Amylopektinsträngen die Stabilität von Stärkekörnern während des Erhitzens und gegenüber Scherkräften erhöhen [92].

Lipide in Stärke haben auf einige wichtige technologische Eigenschaften von Stärkekörnern Auswirkung. Die unterschiedlichen Versuchsaufbauten zur Ermittlung des Einflusses von Lipiden lassen sich prinzipiell in drei Kategorien gliedern.

In Kategorie 1 werden native Stärken untersucht. Empirisch konnte hierbei festgestellt werden, dass Amylose, die mit Lysophospholipiden komplexiert ist, die VKT der Stärke erhöht [134]. Eine Studie von JANE, die mittels RVA Analytik durchgeführt wurde, kommt zu einem vergleichbaren Ergebnis. Amylose-Lipid-Komplexe in Cerealienstärke wie Mais-, Reis-, Weizen- und Gerstenstärke bewirken demnach eine Erhöhung der mittels RVA gemessenen VKT und eine stärkere Resistenz gegenüber Scherentzähung, also der Eigenschaft bei hohen Scherkräften eine abnehmende Viskosität zu zeigen. Diese Effekte sind auf Grund des höheren Phospholipidgehaltes vor allem in Gerste und Weizen ausgeprägt [92].

Die zweite Kategorie an Versuchen ermittelt den Einfluss von Lipiden auf die Verkleisterung durch die gezielte Zugabe von Lipiden zur Stärkesuspension. Die Dosage

von 1 %-GG Monolaurylglycerin ($C_{15}H_{30}O_4$) zu einer 2 %-igen Kartoffelstärkesuspension führte gegenüber einem nichtbehandelten Vergleichsmuster zu einer deutlichen Reduzierung der Stärkeverkleisterung mit Erreichen der originären VKT [115]. LARSSON führt dies auf die, durch Amylose-Lipid-Komplexe unterdrückte, Auslaugung von Amylose aus den Stärkekörnern während des Verkleisterungsprozesses zurück [115]. NIERLE, welcher den Einfluss der Zugabe von Fettsäuren, Monoglyceriden und Monoglycerid-Ether auf das Verkleisterungsverhalten von Weizenstärke beschreibt, findet ähnliche Ergebnisse [166]. Der Zusatz von gesättigten Fettsäuren (C_{14} - C_{18}) in Konzentrationen von 0,34 bis 0,57 % verringert demnach die VKT von Weizenstärke um 1,5 °C, während ungesättigte Ölsäure ($C_{18:1}$) die VKT erhöht. Der Zusatz von Ölsäure bewirkt außerdem eine Zunahme der Viskosität. Durch Zusatz von 0,57 % Palmitinsäure (C_{16}) bzw. Stearinsäure (C_{18}) stieg die Viskosität lediglich geringfügig an, erst während des weiteren Erhitzens folgte ein deutlicher Anstieg [166].

Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung des Einflusses des Lipidgehaltes von Stärke auf die Verkleisterungscharakteristik kann in einer dritten Kategorie zusammengefasst werden: die gezielte Entfernung der Lipidfraktion. Nach MARSHALL et al. bewirkt eine Lipidextraktion mittels Chloroform-Methanol eine Verringerung der VKT um 1–2 °C [139]. LIANG gibt hierfür vergleichbare Werte an, zusätzlich wurde durch die Entfettung eine geringere Retrogradation der verkleisterten Stärke beobachtet [120].

Die tatsächliche Bedeutung von Amylose-Lipid-Komplexen im Hinblick auf die Verkleisterung wird in der Literatur nach wie vor widersprüchlich dargelegt. Nach TESTER sind Verkleisterung und Quellen vorwiegend auf die Amylopektinfraktion in Stärke zurückzuführen [217]. Lipide, in Form von Amylose-Lipid Komplexen, hemmen zwar das Quellen der Stärke, haben aber keinen deutlichen Einfluss auf den eigentlichen Verkleisterungsprozess [47, 66, 68]. TESTER et al. stellten eine deutliche negative Korrelation zwischen dem Quellen der Stärkekörner bei 70 und 80 °C und dem Lipidgehalt der Stärken fest. Das Quellen der Körner, das letztlich zur Auflösung der Stärkekörner führt, wird durch Lipide bzw. Amylose-Lipid-Komplexe signifikant inhibiert [32, 149, 218].

2.5.1.3 Stärkekorngröße

Stärke wird in Pflanzen in Form von semikristallinen Stärkekörnern gespeichert. Der Durchmesser dieser Körner liegt im Bereich zwischen 1 und 100 µm. Abhängig vom

botanischen Ursprung der Stärke variieren Zusammensetzung, Größe und Form der Stärkekörner. Cerealienstärkekörner sind im Vergleich zu Körnern von Wurzel- oder Knollenstärke kleiner und enthalten höhere Gehalte an Proteinen und Lipiden [73]. Stärkekörner der Gerste sind in ihrer Größendimension und Größenverteilung vergleichbar zu Weizen und Roggen [28, 42, 105, 223].

Gerstenstärkekörner zeigen eine deutliche bimodale Größenverteilung [20, 136]. Nach MACGREGOR werden Körner mit einem Durchmesser kleiner 6 µm dem B-Typ und Körner im Bereich von 10–30 µm dem A-Typ zugeordnet. Obwohl der Anteil an großen Körnern lediglich 10–20 % ausmacht, ist 85–90 % des Gesamtgewichts der Stärke auf diese Fraktion zurückzuführen [134]. Literaturangaben zur Größe und Größenverteilung von Stärkekörnern in Gerste streuen relativ stark. Grund hierfür sind neben natürlichen Unterschieden der Gerstenmuster unterschiedliche Methoden der Größenbestimmung und vor allem der Extrahierung. MCDONALD und STARK geben zu bedenken, dass durch Wasch-, Sieb- und Separationsprozesse abhängig von der Art der Stärkekornengewinnung, ein beträchtlicher Anteil an kleinen Stärkekörnern verloren gehen kann [140].

Die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Untersuchungen führt zu dem Ergebnis, dass, unabhängig von der pflanzlichen Herkunft der Stärke, kleinere B-Typ Stärkekörner bei höheren Temperaturen verkleistern als größere A-Typ Körner [8, 99, 107, 130, 134, 157].

Während der Keimung werden bevorzugt kleine Stärkekörner abgebaut. Der Anteil an kleinen Stärkekörnern, der nach der Mälzung noch in Malz zu finden ist, kann auf Grund deren, im Vergleich zu großen Körnern, höheren VKT zu den bereits weiter oben beschriebenen Problemen führen [44].

2.5.1.4 Protein

Ursprünglich wurde angenommen, dass Stärkekörner kein Protein enthalten bzw., dass Protein eine Verunreinigung in Stärkekörnern darstellt. Inzwischen ist bekannt, dass geringe Mengen an Protein ein integraler Teil des Stärkekorninneren bzw. der Stärkekornstruktur sind [62]. Aufgereinigte Stärkekörner enthalten geringe Mengen an Protein (0,25–0,56 %) [140, 149], welches, im Gegensatz zu Proteinen auf der Kornoberfläche, durch einen Aufreinigungsprozess in der Regel nicht entfernt werden kann [140]. Den Ursprung für einen Großteil dieser Proteine sieht MACGREGOR in Resten

von inaktivierten Enzymen, die während der Stärkesynthese aktiv waren und als Proteinmatrix im Innern der Stärkekörner verkapselt sind [134].

Zahlreiche Studien wurden veröffentlicht, die aus der Extraktion von Protein, also der gezielten Entfernung der an der Stärkekornoberfläche anhaftenden Eiweißfraktionen, den Einfluss selbiger auf die Stärkeverkleisterung diskutieren [68, 139, 234]. HAMAKER und GRIFFIN belegen, dass die Deproteinierung von Reisstärke eine Erhöhung der RVA-Peakviskosität während der Verkleisterung bewirkt. Die Entfernung von Protein führt, auf Grund einer dadurch erhöhten Fragilität der Stärkekörner, zu einer verstärkten Wasseraufnahme, die wiederum in stärkerem Quellen der Stärke resultiert [68]. Die Entfernung von Protein mittels Lösemittelextraktion bewirkt, neben der genannten Erhöhung der Peakviskosität, außerdem eine Erniedrigung der Peak- und Verkleisterungstemperatur von Stärke [139, 234]. Die stabilisierende Wirkung von Proteinen auf Stärkekörner während der Verkleisterung ist nach HAMAKER und GRIFFIN auf Disulfidbrücken zwischen Protein und Stärkekorn zurückzuführen, die entweder das gequollene Korn stabilisieren oder aber den Grad des Aufquellens reduzieren [67]. Ergebnisse einer von LIM et al. durchgeführten Korrelationsanalyse zwischen Restproteingehalt verschieden isolierter Reisstärken und der RVA-Peakviskosität deuten darauf hin, dass in Gegenwart von Proteinen die Wasseraufnahme von Stärkekörnern inhibiert wird [121].

Ein weiterer Faktor, der in der Literatur diskutiert wird, ist der Einfluss einzelner Aminosäuren auf den Verkleisterungsprozess. Die Zugabe von Aminosäuren mit geladenen Seitenketten (Lysin, Arginin, Histidin, Asparaginsäure, Glutamat und Cystein) zu einer Stärkesuspension beeinflusst die Verkleisterungscharakteristik von Stärke im Vergleich zu neutralen, ungeladenen Aminosäuren deutlich stärker [86, 120]. ITO et al. konnten mittels DSC Analytik zeigen, dass Lysin und Glutamat mit positiver oder negativer Gesamtladung die VKT mit steigender Konzentration entsprechend erhöhen und gleichzeitig die Viskosität und das Quellvermögen erniedrigen [86]. Die Wirkung von geladenen Aminosäuren während der Verkleisterung wird auf deren amphiphatische Eigenschaften zurückgeführt. Durch die positive oder negative Gesamtladung der Aminosäuren binden diese an Stärkeketten und modifizieren dadurch das Verkleisterungsverhalten der Stärke [87]. Wahrscheinlich ist der, durch die Ladungen entstehende, elektrostatische Effekt vergleichbar dem durch Anionen und Ionen hervorgerufenen Effekt, welcher in Abschnitt 2.5.2 beschrieben wird.

2.5.2 Extrinsische Faktoren

2.5.2.1 Klimatische Einflüsse während des Aufwuchses

Pflanzen besitzen die Fähigkeit mithilfe von Lichtenergie aus anorganischer Materie Kohlenhydrate herzustellen und für Wachstums- und Speicherprozesse in Form von Stärke zu nutzen. Kohlendioxid wird in den Chloroplasten der Blätter im Calvin-Zyklus fixiert, wobei Triosephosphate aufgebaut werden. Während ein Teil des fixierten Kohlenstoffs vorübergehend in Form von Stärke gespeichert wird und im Chloroplasten verbleibt, wird der andere Teil exportiert und in Form von Saccharose an die nichtphotoautotrophen Gewebe der Pflanze verteilt. Diese verwenden die ankommende Saccharose für Wachstum und Speicherung. Das Zusammenspiel von Faktoren und Mechanismen, welche die pflanzliche Stärkesynthese steuern, ist komplex. GEIGENBERGER et al. konnten für die drei Enzyme Hexokinase, AGPase und plastidäre Pyrophosphatase regulatorische Eigenschaften nachweisen. Für zwei dieser Enzyme, Hexokinase und AGPase, sind nach GEIGENBERGER et al. bereits regulatorische Eigenschaften bekannt. Hexokinase wird durch ihre Reaktionsprodukte ADP und Hexosephosphate inhibiert. AGPase wird ebenfalls durch glykolytische Intermediate allosterisch reguliert. Das Enzym wird durch das Intermediat „Pi“ gehemmt und durch „Glyzerat-3-P“ (3PGA) aktiviert. Umweltfaktoren wie Hitze und Trockenstress bewirken eine Hemmung der Stärkesynthese über Änderungen in den Konzentrationen dieser Effektoren und Regulation von AGPase. Werden Atmung und Glykolyse in Folge erhöhter Temperaturen aktiviert, so sinkt das Metabolitenverhältnis „3PGA“ zu „Pi“ ab. Ein Absinken von „3PGA“ ist, als Folge einer Hemmung des Saccharoseabbaus und einer Stimulierung der Saccharosesynthese, auch bei Trockenstress zu verzeichnen. In beiden Fällen führen die Änderung der Konzentration der Effektoren zu einer Hemmung von AGPase und damit zu einer verlangsamten Stärkesyntheserate.

Die wenigen in der Literatur zu findenden Angaben zur Auswirkung von klimatischen Bedingungen während des Wuchses auf das Verkleisterungsverhalten von Stärke sind meist empirischer Natur und stellen keinen Zusammenhang zwischen untersuchten funktionellen Eigenschaften der Stärke und in der Synthese begründeten Ursachen her. MORRISON führt Unterschiede im Amylosegehalt und Verkleisterungsverhalten von Reis und anderen Cerealienstärken hauptsächlich auf unterschiedliche Temperaturen während der frühen Phase der Kornfüllung und Stärkesynthese zurück. Er kann innerhalb seiner Studie andere klimatische und bodenbedingte Einflüsse jedoch nicht

ausschließen [150]. Weizensorten, welche am selben Standort und somit unter identischen Bodenverhältnissen und Witterungseinflüssen angebaut wurden, variierten nur minimal in ihrer VKT und Schmelzenthalpie [150]. IZYDORCZYK und MACGREGOR hingegen fanden für drei Gerstensorten aus einem Feldversuch, welche an verschiedenen Standorten angebaut wurden, deutliche Unterschiede in der Struktur der Stärkekörner, welche die thermische Stabilität der Stärke beeinflusst [88]. Sie führen dies auf unterschiedliche Umweltbedingungen an den Standorten während der Stärkesynthese zurück. Zu Bedenken ist hierbei jedoch, dass eine exakte Abgrenzung zur Auswirkung der Bodenqualität und damit eine Aussage zum tatsächlichen Einfluss von Temperatur und Niederschlag auf das Verkleisterungsverhalten nur bedingt möglich ist. TESTER, der umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss des Klimas auf funktionelle Eigenschaften der Stärke durchgeführt hat, belegt die Auswirkung von Umweltbedingungen und im Besonderen der Bodentemperatur auf die VKT der Stärke [212, 215, 218]. Hohe Temperaturen während der Kornfüllungsphase führen demnach zu erhöhten Verkleisterungstemperaturen der Stärke. KISELEVA und TESTER konnten anhand von Gersten, welche in Klimakammern unter, bis auf die Temperatur, identischen Bedingungen wuchsen belegen, dass die Temperatur Einfluss auf die Stärkestruktur nimmt [105]. Eine Verringerung der Wachstumstemperaturen während der Kornfüllungsphase, führt nach KISELEVA, bei Gerstenstärke zur Bildung von Stärkekörnern mit niedrigerer VKT [105]. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den weiter oben genannten Erkenntnissen von TESTER [212, 215, 218] für Gerstenstärke und Ergebnissen von PROTSEROV für Kartoffelstärke [175]. KISELEVA erklärt dieses Phänomen durch eine Anhäufung von Defekten in den kristallinen und amorphen Lamellen der Stärkekörner. Die Anzahl dieser Defekte steigt mit sinkender Wachstumstemperatur [105]. Es ist denkbar, dass diese Stärkedefekte als Ursprung für Kanäle (sog. Pinholes) in Frage kommen, welche leicht mit Wasser gefüllt werden können [208]. Dies wiederum ist eine Erklärung für das gesteigerte Quellungsvermögen von Gersten, welche bei niedrigeren Temperaturen aufgewachsen sind [212, 218].

2.5.2.2 Annealing

Im physikalischen Sinn bedeutet Annealing (dt. Tempern), dass ein Festkörper über einen definierten Zeitraum hinweg auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur erhitzt wird. Durch die erhöhte Beweglichkeit der Atome können so Strukturdefekte ausgeglichen und die Kristallstruktur optimiert werden [229].

In Bezug auf Stärke bezeichnet der Begriff des Annealings einen Prozess, bei welchem Stärkekörner bei mittleren Wassergehalten (> 40 GG-%) oder im Wasserüberschuss (>60 GG-%) auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur aber unterhalb der VKT erhitzt werden und diese Temperatur für eine bestimmte Dauer gehalten wird.

Die Glasübergangstemperatur bezeichnet grundsätzlich die Temperatur, bei welcher ein amorpher Feststoff, auf Grund erhöhter Beweglichkeit der Moleküle beim Erhitzen weich oder durch Abkühlen und dadurch bedingte verringerte Beweglichkeit der Moleküle spröde, wird. Annealing erhöht zum einen die kristalline Ordnung und erleichtert gleichzeitig Wechselwirkungen zwischen den Stärkekettten. Dadurch werden physikochemische Eigenschaften der Stärke maßgeblich verändert [94]. JAYAKODY schreibt Annealing vielfältige Auswirkungen auf das Stärkekorn zu. So werden durch diesen Prozess Morphologie, Zusammensetzung, Kristallinität, Quellverhalten, Verkleisterungscharakteristik, Viskosität und die Angreifbarkeit durch Amylasen der Stärkekörner beeinflusst [94]. Obwohl in der Stärkechemie Annealing ein intensiv diskutiertes Phänomen ist und die Voraussetzungen für den Ablauf dieser Reaktion während des Schwelkens des Grünmalzes gegeben sind, sind die Auswirkungen des Annealings auf Malz und damit auf die Bierbereitung nicht explizit untersucht. KESSLER [101] und IZYDORCZYK [88] stellen in ihren Arbeiten einen Anstieg der VKT von Gerste zu Malz fest, geben jedoch keinen Hinweis für die Ursache, der durch die Mälzung erhöhten Perfektion der Stärkekristalle.

Die in der Literatur für eine Vielzahl von untersuchten Stärken zu findenden Ergebnisse sind eindeutig: Annealing bewirkt demnach eine Erhöhung der VKT [58, 81, 90, 103, 106, 109, 112, 114, 125, 204, 224, 225]. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass der beschriebene Anstieg der VKT von Gerste zu Malz, auf einen während des Trocknens stattfindenden Temperprozess zurück zu führen ist. Grundsätzlich wird der Annealing Prozess von den drei Größen Temperatur, Wassergehalt und Zeit beeinflusst.

Je näher die Temperatur an die eigentliche VKT angepasst wird, umso deutlicher ist der Effekt auf die Stärkestruktur [81, 106, 112, 114, 214]. Aber selbst Annealing-Temperaturen deutlich unterhalb der VKT (5–28 °C) haben signifikanten Einfluss auf das spätere Verkleisterungsverhalten der Stärke [40, 94, 214]. In-vitro Versuche an Weizenstärke haben gezeigt, dass Annealing bei Wassergehalten größer 22 GG-% einsetzt [214]. KRÜGER et al. belegen an Maisstärke, dass mit zunehmendem Wassergehalt auch die, durch das Annealing beeinflusste, VKT steigt, ab einem

Wassergehalt von 67 %-GG zeigt zusätzlicher Wasserüberschuss keinen stärkeren Effekt [112]. Für Weizen wurde eine, durch Annealing bedingte, starke Zunahme der VKT bei Wassergehalten von 50 % beobachtet [81]. Die Annealing-Dauer, also die Zeitspanne, welche Stärke mit hoher Feuchtigkeit, Temperaturen unterhalb der VKT ausgesetzt ist, hat deutlichen Einfluss auf die Verkleisterungscharakteristik. Zahlreiche Studien belegen, dass mit zunehmender Annealing-Dauer die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung der Stärke einsetzt, steigt [57, 81, 90, 104, 106, 114]. Angaben zur zeitabhängigen Stärke des auftretenden Effektes variieren mit dem botanischen Ursprung der Stärke. Ein deutlicher Anstieg der VKT konnte innerhalb einer Annealing-Dauer von 30–60 Minuten für Kartoffelstärke (ca. 4 °C) [57, 81], von 6 Stunden für Roggen (ca. 1,4 °C) [81] und von 4–6 Stunden und für Weizenstärke (ca. 5 °C) [81, 114] festgestellt werden. Nach den genannten Zeiten war die Zunahme der VKT pro Zeiteinheit niedriger. Abhängig von der Stärkeart wurde nach mehreren Stunden ein konstantes Niveau erreicht.

2.5.2.3 Schrotung

Die Schrotung bzw. Vermahlung von Getreide bewirkt, auf Grund der während dieses Prozesses auftretenden mechanischen Beanspruchung, eine Beschädigung von Stärkekörnern. Bei der Vermahlung von Weizen zu Mehl beispielsweise, üben nach CAUVIN besonders die Glattwalzen, abhängig von Mahlspalt und Differenzgeschwindigkeit der Walzen, hohe Drücke auf Stärkekörner aus [23]. Diese intensive, mechanische Beanspruchung resultiert in der genannten Beschädigung der Stärkekörner [23]. GIBSON führt die Beschädigung auf den Bruch von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen und kovalenten Bindungen innerhalb der Stärkemoleküle zurück [59]. Große Stärkekörner werden durch den Mahlprozess stärker angegriffen als kleine [34]. Beschädigte Stärke ist anfälliger gegenüber dem enzymatischen Abbau durch Amylasen. Auf Basis dieser Erkenntnis wurden verschiedene Nachweismethoden zur indirekten Bestimmung der Stärkebeschädigung mittels α -Amylase entwickelt [24, 43, 59].

Da defekte Stärkekörner leichter hydratisieren und, wie bereits genannt, amylytisch besser angreifbar sind, haben sie signifikanten Einfluss auf die Wasserabsorption und rheologische Eigenschaften der Stärkesuspension [59]. Der nach der Vermahlung beschädigte Anteil an Stärke verkleistert in kaltem Wasser, also weit unterhalb der originären VKT der intakten Stärkekörner [151]. Vergleichbar wie bei der thermisch

induzierten Verkleisterung bilden die defekten Körner nach Wasserzugabe transluzente Gele. Wasserlösliche Glucane werden in die Suspension ausgewaschen und letztlich verlieren die Stärkekörner ihre optische Eigenschaft der Lichtdoppelbrechung [151]. Mit der üblicherweise angewandten Analytik zur Bestimmung der VKT wird somit lediglich die intakte Fraktion der Stärkekörner erfasst. Die Höhe der Schmelzenergie ΔH , welche mittels DSC gemessen wird, steht daher in direkten Zusammenhang mit der Stärkebeschädigung [151]. Gleiches gilt für die VKT, diese korreliert mit der aus der Vermahlung resultierenden Stärkebeschädigung [23, 151, 213]. Nach MORRISON sinkt die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einer untersuchten Weizenstärke einsetzt, von 47,5 °C (Ausgangsstärke) durch eine zweistündige Behandlung in einer Ballmühle auf ca. 45 °C ab [151].

2.5.2.4 Schüttungsverhältnis

Das Schüttungsverhältnis gibt das Verhältnis von Wasser zu Schrot in der Maische an. Moderne Brauverfahren wie das Brauen mit hoher Stammwürze oder traditionell hergestellte, dunkle Biere erfordern in der Regel dickere Maischen mit einem höheren Anteil an Schrot.

Langsamere Verzuckerung, geringere Ausbeuten und Vergärungsgrade dicker Maischen werden von NARZISS ausschließlich auf enzymatische Faktoren, wie die kompetitive Hemmung der α -Amylase und intensivere Wirkung von Transferasen, zurückgeführt [162]. Ob und inwieweit eine höhere Stärkekonzentration das Verkleisterungsverhalten und dadurch den enzymatischen Stärkeabbau während des Maischens beeinflusst, ist in der Literatur für den speziellen Fall der Würzebereitung nicht bekannt.

Die grundsätzliche Auswirkung des Wassergehaltes auf die Verkleisterung von Stärken verschiedenen botanischen Ursprungs ist ein intensiv untersuchtes Phänomen [27, 35, 39, 230]. Stärkeverkleisterung reiner Stärke ist ein physikalischer Prozess, welcher ausschließlich in Gegenwart von Flüssigkeit stattfinden kann. Der minimale Wassergehalt, der für das Einsetzen des Verkleisterungsprozesses notwendig ist, liegt für Weizenstärke im Bereich von 30 % [27, 230]. Bei solch geringen Wassergehalten verkleistert Stärke jedoch nicht vollständig. Es besteht ein signifikanter, linearer Zusammenhang zwischen zunehmendem Wassergehalt und der mittels DSC messbaren Schmelzenergie der Stärke [230]. WOOTTON und BAMUNUARACHCHI, die Suspensionen in einem Massenverhältnis Wasser/Stärke von 0,5 bis 2,0 untersucht haben, schließen daraus, dass bei unzureichendem Wasserüberschuss lediglich ein Teil

der Stärke verkleistert und aus diesem Grund die Schmelzenergie entsprechend geringer ist [230]. Diese Erkenntnis deckt sich mit DONOVAN, der ebenfalls davon ausgeht, dass bei hohen Stärkekonzentrationen in der Suspension nicht genügend Wasser zur Verfügung steht, um alle Stärkekörner vollständig zu verkleistern [35]. Geringe Wassergehalte limitieren zusätzlich das Quellen der Stärkekörner und äußern sich in einer erhöhten VKT [35]. Dies ist nach TROESTER eine der Ursachen für eine, im Vergleich zu dünnen Maischen mit deutlichem Wasserüberschuss, geringere Ausbeute gegenüber Maischen mit hohem Schüttungsanteil [220].

2.5.2.5 pH- Wert

Der pH-Wert spielt für die Bierbereitung eine entscheidende Rolle. Im Kontext des Stärkeabbaus müssen hierbei zwei Bereiche unterschieden werden, auf welche der pH-Wert Einfluss nehmen kann. Zum Einen ist die Enzymaktivität stark pH-abhängig, zum Anderen kann sich der pH-Wert auf funktionelle Eigenschaften der Stärke, und somit indirekt auf die Amylolyse, auswirken.

Bekannt ist, dass die Wirkung amylytischer Enzyme, bis auf α -Amylase, durch eine Maischesäuerung im Bereich von pH 5,2 bis 5,4 optimiert wird [2]. Daraus resultiert in der Regel ein höherer Vergärungsgrad der Würze.

Ein Punkt, der in Zusammenhang mit dem enzymatischen Abbau der Stärke während des Maischens zu vergärbaren Zuckern, bis dato, nicht berücksichtigt wird, ist die Auswirkung des pH-Wertes auf die Stärkeverkleisterung. Eine pH-bedingte Verschiebung der VKT würde die Angreifbarkeit der Stärke, bei definierter Rasttemperatur, je nach Richtung der Verschiebung erhöhen oder verringern.

In der Literatur beschriebene Angaben, zum Effekt des pH-Wertes auf die Verkleisterungscharakteristik, beziehen sich in der Regel auf reine Stärke. Ein enzymatischer Einfluss kann dadurch ausgeschlossen werden. pH-Wert induzierte Effekte auf die Verkleisterung werden in der Literatur teilweise widersprüchlich diskutiert.

Nach SIMONIN hat der pH-Wert, abhängig von der Stärkeart, einen geringen, aber signifikanten Einfluss auf die Verkleisterungskinetik. Niedrigere pH-Werte führten bei Reis- und Maisstärke zu einer gesteigerten Verkleisterungsrate [194].

Verschiedene Studien kommen zu dem Ergebnis, dass der pH-Wert im Bereich zwischen 3,5 und 10,5 auf die thermische Verkleisterung von Mais-, Cassava-, Reis- und Weizenstärke kaum Einfluss nimmt [55, 153]. OHISHI et al. hingegen konnten mittels

DSC-Analytik zeigen, dass die Zugabe von Essigsäure in eine Reisstärkesuspension in niedrigeren Verkleisterungstemperaturen resultiert. Sie schließen aus der Verschiebung der Verkleisterung hin zu niedrigeren Temperaturen, dass Stärke in Gegenwart von Essigsäure leichter verkleistert [169]. Ein konträres Ergebnis finden LEACH [118] und DONOVAN [35]. Sie berichten einen, durch Säurebehandlung der Stärken bedingten Anstieg der VKT um 7 °C für Maisstärke und um 5 °C für Kartoffelstärke. Für den Umkehrschluss, dass bei hohen pH-Werten Stärke bei niedrigeren Temperaturen verkleistert, steht dieses Ergebnis im Einklang mit einer Untersuchung von WOOTTON und HO, welche belegen, dass Stärke in alkalischem Milieu bei niedrigeren Temperaturen verkleistert [231]. Sie stellten außerdem fest, dass hierbei Stärke trotz starkem Quellen, einer deutlichen Verformung und Platzen der Stärkekörner, ihre lichtdoppelbrechende Eigenschaft teilweise behält. Sie schließen daraus, dass sich der Mechanismus der thermisch induzierten von dem der alkalisch bedingten Verkleisterung unterscheidet [231] (vgl. Abschnitt 2.3).

Deutliche Auswirkung hat der pH Wert auf viskoelastische Eigenschaften der, durch die Verkleisterung entstehenden, Stärkegele. Zahlreiche Studien belegen für native Stärken unterschiedlichen botanischen Ursprungs den Einfluss von Säuren auf die Viskosität der verkleisterten Stärke. Gemeinsames Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass in Gegenwart von Säuren die Viskosität der Stärkekleister sinkt [22, 30, 199, 200, 222, 232].

HIRASHIMA zeigt an Maisstärke, dass der pH-Wert Einfluss auf die Viskosität differenzierter zu betrachten ist [74]. Die vor der Verkleisterung, mittels Zugabe von organischen Säuren in die Stärkesuspension, durchgeführte Verringerung des pH-Wertes in einen Bereich von 5,5 bis 3,6 fördert nach HIRASHIMA die Auslaugung von Amylose- und Amylopektinketten während des Verkleisterungsprozesses, was sich zunächst in einer erhöhten Viskosität äußert [74]. Ab pH-Werten kleiner 3,5 sinkt die Viskosität jedoch wieder unter den Wert des Kontrollversuches bei pH 6,3. HIRASHIMA führt dies auf die säurehydrolytische Spaltung von Amylose- und Amylopektinketten und den dadurch bedingten Zerfall von Stärkekörnern zurück [74].

Zu den Wirkungsmechanismen einer pH-Veränderung auf molekularer Ebene sind in der Literatur im Kontext der Stärkeverkleisterung kaum Informationen zu finden. YAMADA vertritt die Annahme, dass die durch die Säuregabe bedingte Entfernung von Calciumionen, welche in der Stärke an Phosphat gebunden sind, für den erwähnten Säureeffekt verantwortlich ist [232].

DONOVAN führt die, für säurebehandelte Stärke, festgestellten höheren Verkleisterungstemperaturen auf eine erhöhte Mizellare Ordnung innerhalb der Stärkekörner zurück. Er vertritt die These, dass die säurehydrolytische Spaltung in amorphen Bereichen der Stärkekörner den destabilisierenden Effekt des Aufquellens der Stärkekristalle reduziert und somit das Einsetzen der Verkleisterung verzögert [35].

2.5.2.6 Chemische Zusammensetzung der Dispergierlösung

Ionen, welche in der Dispergierlösung vorkommen, können auf den Verkleisterungsprozess deutlichen Einfluss nehmen. Verschiedene Autoren haben die Auswirkung von Salzlösungen mit unterschiedlicher Ionenzusammensetzung und Konzentration auf das Verkleisterungsverhalten von Stärke untersucht [25, 40, 63, 91, 97, 142, 186, 189]. Gemeinsames Ergebnis aller Untersuchungen ist, dass Salzlösungen in der Lage sind, die VKT zu verschieben, und darüber hinaus eine Veränderung des Verkleisterungsmusters bewirken. Einen Überblick hierüber gibt RUMPOLD [186]. CHINACHOTI et al. konnten zeigen, dass sowohl die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einsetzt, als auch die DSC-Peaktemperatur mit zunehmender Salzkonzentration bei Weizenstärke ansteigt [25]. ELIASSON und GUDMUNDSSON bestätigen für weitere Stärken, dass das Verkleisterungsverhalten von Stärke, abhängig von der Art des Salzes sowie deren Konzentration, variiert [40]. Die Autoren stellten für Reis- und Maisstärke fest, dass sowohl die VKT als auch die Reaktionsenthalpie des Verkleisterungsprozesses mit steigender NaCl-Konzentration zunächst ansteigen, ab einer Grenzkonzentration jedoch wieder fallen. Der Einfluss von Salzen auf das Verkleisterungsverhalten wird von verschiedenen Autoren auf die Auswirkung der in Wasser gelösten Ionen auf die Konformation der Wassermoleküle (Wasserstruktur) und des Weiteren auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Stärke und Ionen zurückgeführt [63, 91, 97]. Gelöste Elektrolyte können infolge der starken Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Ionen und Wasser die Beweglichkeit der Wassermoleküle und damit die Wasserstruktur deutlich ändern [38].

Anionen mit hoher Ladungsdichte sind hinsichtlich der Struktur des Wassers strukturbildend und stabilisieren dadurch Stärkekörner. Anionen mit niedriger Ladungsdichte wirken auf die Wasserstruktur strukturbrechend [38] und zeigen außerdem die Tendenz helikale Komplexe mit Stärkemolekülen auszubilden, welche zur Destabilisierung der Stärkekörner führen [91, 97]. Die Stärke des Effektes von Salzen auf die VKT folgt der HOFMEISTER Serie.

In der Folge $\text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{SCN}$ können diese Anionen die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einsetzt, senken [91, 142].

Der zweite Erklärungsansatz für den Einfluss von Ionen auf das Verkleisterungsverhalten beruht auf den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Stärke und den, in der Dispergierlösung enthaltenen oder zugesetzten, Ionen. Da Stärke grundsätzlich elektronegativer ist, neigen Anionen dazu, OH-Gruppen der Stärke abzustößeln, und stabilisieren durch diesen Effekt Stärkekörner. Die Stärke der Abstoßung und damit der Grad der Stabilisierung erfolgt proportional zur Ladungsdichte der Anionen [97].

JANE fasst die beschriebenen Effekte wie folgt zusammen: Eine höhere Ladungsdichte von Anionen wirkt in Wasser strukturaufbauend, zusätzlich bewirkt eine höhere Ladungsdichte, dass OH-Gruppen von Stärkemolekülen stärker abgestößeln werden. Beide Effekte stabilisieren Stärkekörner und führen dadurch mit zunehmender Ladungsdichte und Konzentration zu einer Erhöhung der VKT [91].

Kationen sind hiervon differenziert zu betrachten. Mit steigender Ladungsdichte von Kationen erhöht sich deren wasserstrukturaufbauende Wirkung. Dies führt zunächst zu einer Stabilisierung der Stärkekörner. Bei höheren Konzentrationen kehrt sich dieser Effekt jedoch um. Auf Grund der Anziehung zu OH-Gruppen der Stärke werden Stärkekörner destabilisiert. Die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einsetzt, sinkt dadurch. Beide durch Kationen erzeugte Effekte stehen somit in Konflikt zueinander und resultieren, abhängig von der Konzentration, in einem komplexen Reaktionsverhalten [63].

Neben den Ionischen Wechselwirkungen wirken sich auch nichtionische Bestandteile auf die Verkleisterungscharakteristik von Stärke aus. Eine Vielzahl von Studien belegen den Einfluss verschiedener, wasserlöslicher Zucker auf den Verkleisterungsprozess [1, 18, 79, 108, 219]. KOHYAMA führt die Erhöhung der VKT bei geringen Zuckerkonzentrationen ($< 20 \text{ GG-\%}$) auf die Stabilisierung von Stärkekrystallen durch Zucker zurück [108]. In Systemen, welche höhere Zuckerkonzentrationen enthalten, werden Zuckermoleküle in der Suspension hydratisiert. Dies hat zur Folge, dass das für die Hydratisierung notwendige Wasser, von KOHYAMA als „wirksames bzw. freies Wasser“ bezeichnet, dem Verkleisterungsprozess fehlt und somit zum dominierenden Faktor für die Erhöhung der VKT der Stärke wird [108]. HOOVER stellt in Anwesenheit der Zucker Saccharose, Glucose und Fructose für Roggenstärke eine geringere Amyloseauslaugung und Quellung der Stärkekörner fest [79]. Außerdem erhöhen sich im Vergleich zur Messung ohne Zuckerzugabe VKT und Enthalpie. Die Stärke des

beschriebene Effektes auf die VKT ist, bei identischer Konzentration, abhängig von der Art des verwendeten Zuckers und folgt der Reihenfolge Saccharose > Maltose > Glucose > Fructose [1, 79, 108, 219]. Dieses Ergebnis deckt sich in weiten Teilen mit Erkenntnissen von KOHYAMA für Süßkartoffelstärke [108], TORLEY für Maisstärke [219] und BUCK für Mais- und Weizenstärke [18].

3 Material und Methoden

3.1 Statistische Methoden

3.1.1 Design of Experiment

Das Verfahren des Design of Experiment (DoE) beruht auf einer mathematischen Theorie, die es ermöglicht alle potentiellen Einstellvariablen gleichzeitig zu untersuchen, und dabei statistisch sichere Rückschlüsse auf alle einzelnen Faktoren ziehen zu können. Außerdem erfolgt beim DoE eine Minimierung des Einflusses des experimentellen Fehlers auf das Ergebnis, da alle Versuchsergebnisse zusammen betrachtet werden und nicht, wie bei klassischen Verfahren einzeln. Das DoE besitzt dadurch eine Vielzahl von Vorteilen [155]:

- Mit der Auswahl des Versuchsdesigns steht die benötigte Versuchsanzahl fest;
- Untersuchung von Einzeleffekten als auch von Wechselwirkungen sind unabhängig voneinander möglich;
- Vorhersagen können in einem gewissen Rahmen getroffen werden;
- Über die Signifikanz der beobachteten Effekte lassen sich echte Effekte von zufälligen Schwankungen unterscheiden;
- Es wird ein maximaler Informationsgehalt mit relativ geringem Versuchsaufwand erhalten;

Vor der Durchführung eines DoE müssen die abhängigen Variablen (Zielvariablen) und unabhängigen Variablen (Einflussvariablen) mit ihren Levels (Parametereinstellungen) definiert werden. Anhand der Variablenanzahl ergibt sich das Versuchsdesign. Nachdem die wichtigsten Einflussgrößen statistisch ermittelt wurden, kann durch Anwendung etwas komplexerer Versuchsplanung eine Optimierung des Systems vorgenommen werden.

Central Composite Design (CCD)

Das CCD setzt sich aus einem 2^n faktoriellen Design (Cube-Levels), $2n$ so genannter Star Point Design (α -Levels) und m Wiederholungen des Zentrumspunktes (0-Level) zusammen. Nach folgender Formel lässt sich die Anzahl N an benötigten Experimenten mit einem CCD berechnen [31]: $N = 2^n + 2n + m$

Durch die Kombination des 2^n faktoriellen Design und dem Star Point Design werden bei dem CCD für drei oder mehr Variablen weniger Versuche benötigt als im Vergleich zu einem 3^n faktoriellen Design [45]. In Abbildung 7 ist eine schematische Darstellung des CCD für zwei Design-Variablen abgebildet. Neben dem Zentrumspunkt befinden sich die

so genannten Cube Points (± 1 level). Die Star Points werden meist als $\pm a$ Levels bezeichnet.

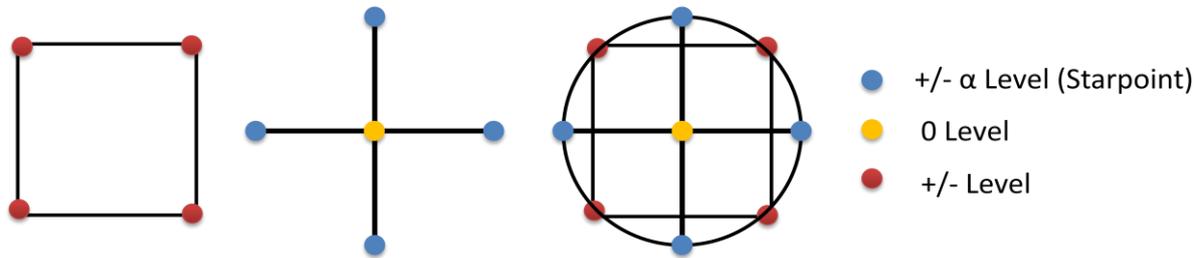
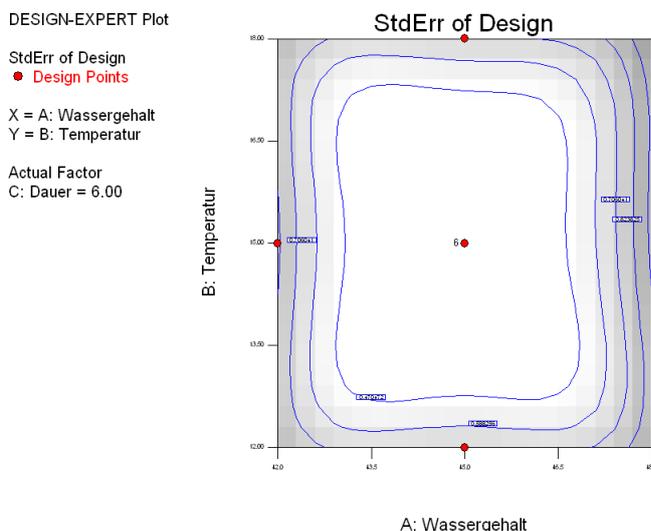


Abbildung 7: Schematische Darstellung unterschiedlicher Versuchsdesigns

3.1.2 Response Surface Methodology

Die Response Surface Methodology (RSM) ist ein mathematisches und statistisches Werkzeug, welches zur Auffindung von lokalen Optima und zum Abschätzen der Prozessrobustheit Anwendung findet. Bei der Auswertung eines Versuchsdesigns gemäß der RSM wird ein Modell erzeugt, welches den Einfluss von mehreren Design-Variablen (unabhängige Variablen) auf die Zielvariable (Response Variable) berechnet. Reine $2n$ Designs benötigen nur ein Minimum an Experimenten, jedoch lassen sich mit ihnen nur Einflüsse, die sich linear verhalten, darstellen. Die durch die RSM erzeugten 3-dimensionale Hyperflächen bzw. Contour Plots ermöglichen nicht nur eine einfache Abschätzung der Robustheit in den dargestellten Variablen, sondern auch die Ermittlung optimaler Parametereinstellungen (vgl. Abbildung 8). Ausführliche Hintergründe zur Verwendung von Methodik, Versuchsplanung und Auswertung der eingesetzten Software StatEase, Version 6.0.11 im Bereich der Rohstoff und Getränketechnologie wurden von THIELE und GASTL beschrieben [56, 72].



3.1.3 Darstellung von Verteilungen mittels Box-Whisker-Plots

Neben den in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 erläuterten Methoden wurde die statistische Beurteilung von Abhängigkeiten der erfassten Messwerte rechnergestützt mittels der Software Microsoft Excel 2007 und WinSTAT© Version 1999.2 für Excel durchgeführt.

Zur Darstellung der Verteilungen der erhaltenen Messwerte wurden Box-Whisker Plots wie in Abbildung 9 verwendet. Boxplots haben im Vergleich zur klassischen Darstellung von Messwerten durch Mittelwert und zugehörigem Konfidenzintervall den Vorteil, dass auf einen Blick Informationen über die wichtigsten Eigenschaften einer Verteilung wie Zentrum, Streuung, Symmetrie, und Schiefe erfasst werden können. Ein Boxplot setzt sich aus den fünf Merkmalen Median, Minimum, Maximum, unteres und oberes Quartil zusammen. Abbildung 9 zeigt einen Beispielplot. Der blau gefärbte Strich in der Mitte des schwarz gerahmten Quadrates, das als Box bezeichnet wird, entspricht dem Median. Als Median wird der Wert bezeichnet, der die Werte der Verteilung so splittet, dass 50% der erfassten Werte oberhalb und 50% unterhalb des Medians liegen. Die durch die Box vorgegebenen Grenzen entsprechen den 25 % und 75 % Perzentilen. Die Box beinhaltet demnach 50 % aller Werte. Zwischen dem Median und der oberen bzw. unteren Kastengrenze liegen genau 25% aller Werte. Durch die "Whiskers" (deutsch: Katzenhaare) werden Minimum und Maximum der Werte und somit auch der Bereich, in welchem die Gesamtheit aller Werte liegt, verdeutlicht. Zwischen oberen bzw. unterem "Whisker" und oberer bzw. unterer Kastengrenze liegen wiederum genau 25% aller Werte. Die Form eines Boxplots gibt Hinweise auf die Verteilung in den gegenübergestellten Teilstichproben, u. a. auf Abweichungen von der Normalverteilung. Dies lässt sich beispielhaft anhand Abbildung 9 verdeutlichen. Während bei der links dargestellten Sorte „Grace“ die hier untersuchte Schmelzenergie nahezu normalverteilt ist, finden sich für die Sorte „Streif“ überproportional häufig höhere Werte. Der Median in beiden Gruppen unterscheidet sich hingegen kaum.

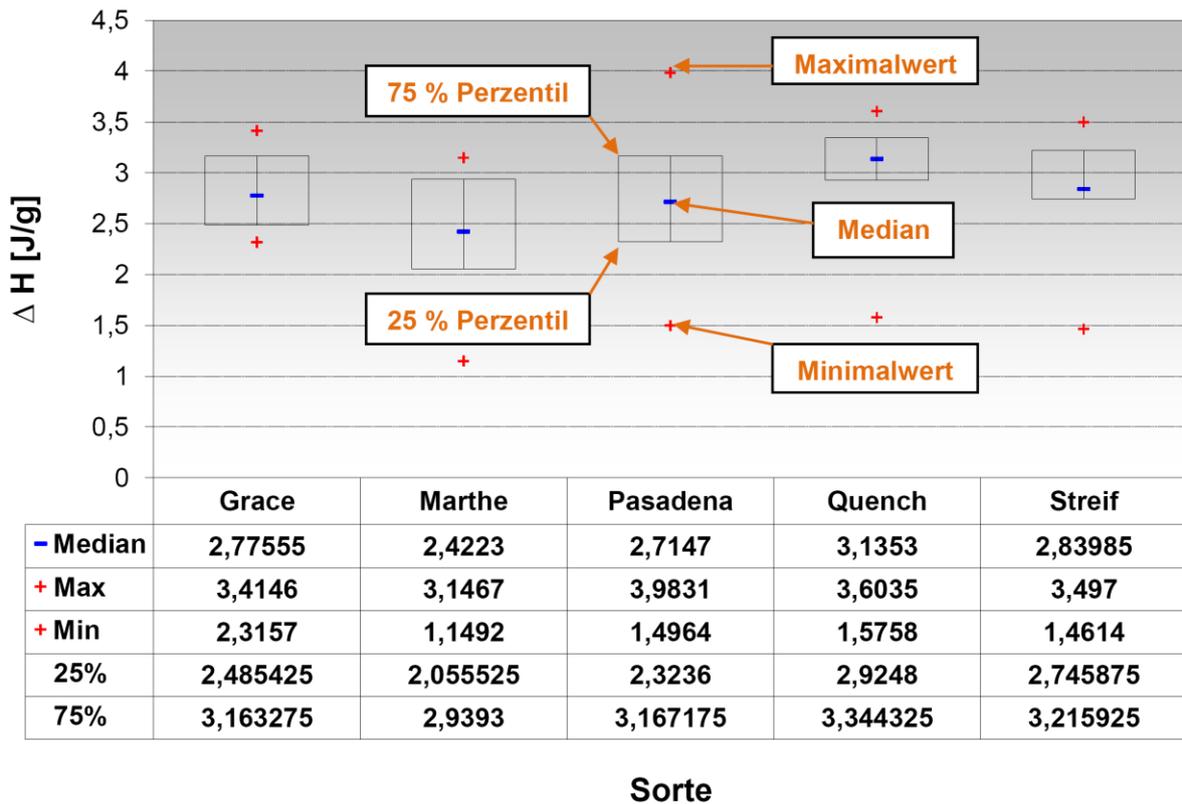


Abbildung 9: Beispiel eines Box-Whisker-Plots

3.1.4 Vergleich von Verteilungen mittels multipler Varianzanalyse

Eine weitere Möglichkeit statistisch signifikante Unterschiede einer Verteilung zu beurteilen, stellt die multiple Varianzanalyse dar. Basis dieser Methode ist ein multipler Mittelwertvergleich mit einer definierten Irrtumswahrscheinlichkeit α . Ein Wert für $\alpha = 0,05$ besagt, dass statistisch belegte (signifikante) Unterschiede bei einer Wahrscheinlichkeit von 5% durch Zufall zu Stande gekommen sind [203]. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei dem ermittelten, signifikanten Unterschied tatsächlich um einen Unterschied handelt bei 95%. In der vorliegenden Arbeit wurde mittels multipler Varianzanalyse aus den Verteilungen der Messergebnisse eine kritische Mittelwertdifferenz berechnet. Ist die Differenz zweier verglichener Mittelwerte kleiner als die kritische Mittelwertdifferenz, so liegt kein signifikanter Unterschied vor und es wird in der Tabelle am Kreuzpunkt der Mittelwerte ein „nein“ vermerkt (Abbildung 10). Ist die Differenz höher, liegt ein signifikanter Unterschied vor und in der Tabelle wird ein „ja“ notiert [45].

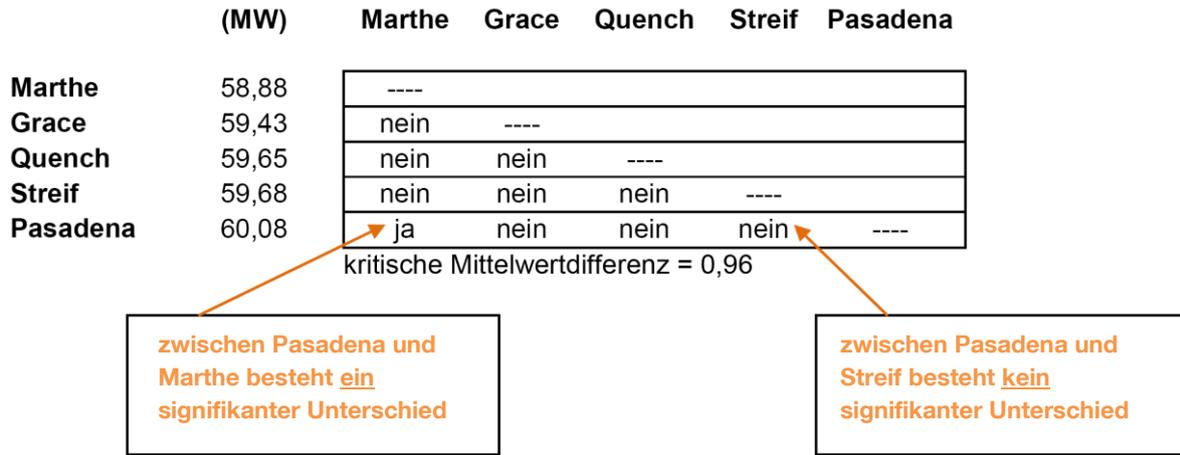


Abbildung 10: Beispiel einer multiplen Varianzanalyse

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Chemisch technische Analysen

Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit nach MEBAK durchgeführten chemisch-technischen Analysen [141].

Tabelle 2: Malzanalysen

ANALYSE	VORSCHRIFT
Rohprotein	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.5.1.1
Löslicher Stickstoff	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.5.2.1
Eiweißlösungsgrad	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.5.3
α-Amino-Stickstoff	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.5.5.1
Viskosität	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.4.2
Friabilimeter	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.3.6.1
Homogenität und Modifikation	Calcofluor-Carlsberg-Methode nach EBC MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.3.8
β-Glucan Kongresswürze und VZ 65 °C	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.9.1.1
Rohfettgehalt	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 2.5
Extrakt	Biegeschwinger (Anton Paar KG) MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.2.2
Endvergärungsgrad	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.10.1.2
Würzefarbe	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.2.8
Kochfarbe	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.2.9
pH-Wert	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 3.1.4.2.7
Verkleisterungstemperatur	MEBAK Band Rohstoffe Kapitel 2.7

Tabelle 3: Würzeanalysen

ANALYSE	VORSCHRIFT
Extrakt	MEBAK Band II 3. Auflage Kapitel 2.13.2.3
pH-Wert	MEBAK Band II 3. Auflage Kapitel 2.17
Endvergärungsgrad	MEBAK Band I 3. Auflage Kapitel 3.6

3.2.2 Hochdruckextraktion von Lipiden aus Malz

Prinzip

Komprimiertes Kohlendioxid weist unter Druck eine Lösefähigkeit für viele organische Stoffe auf und ist in dieser Hinsicht am ehesten mit einem nicht polaren organischen Lösungsmittel wie Hexan vergleichbar. Am Tripelpunkt (T_p) liegen die drei Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig gleichzeitig vor. Entlang der Dampfdruckkurve, die vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt (T_k) reicht, stehen flüssige und gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht, wobei die physikalisch-chemischen Eigenschaften der beiden Phasen mit der Annäherung an den kritischen Punkt immer ähnlicher werden, bis dort der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet. Der stoffspezifische kritische Punkt ist durch die kritische Temperatur T_c (31 °C) und den kritischen Druck p_c (74 bar) definiert. Ab diesem Punkt existiert nur noch eine einzige Phase. Sind Druck und Temperatur größer als die kritischen Daten, so befindet sich der Stoff im überkritischen Zustand [31].

Durchführung

Die Extraktion der Lipidfraktionen aus Malz wurde in Zusammenarbeit mit der Firma NATECO2 GMBH & CO, WOLNZACH durchgeführt. Ziel der Entfettung mittels überkritischem CO_2 war, eine möglichst weitgehende und schonende Entfernung des Fettanteils zu erreichen. Die Versuche wurden an einer bei NATECO installierten Versuchsanlage durchgeführt. Hochdrucklaboranlage 1 (HDL 1) ist bis zu 320 bar und Hochdrucklaboranlage 2 (HDL 2), für bis zu 600 bar Extraktionsdruck ausgelegt. Beide Anlagen können zwei Fraktionen separat abtrennen. Die Extraktionsbehälter fassen ca. 500 g Malzschrot. Das zu extrahierende Malz wurde mittels Scheibenmühle zu Mehl vermahlen und anschließend die Lipidfraktionen nach dem in Abbildung 11 schematisch dargestellten Verfahren extrahiert.

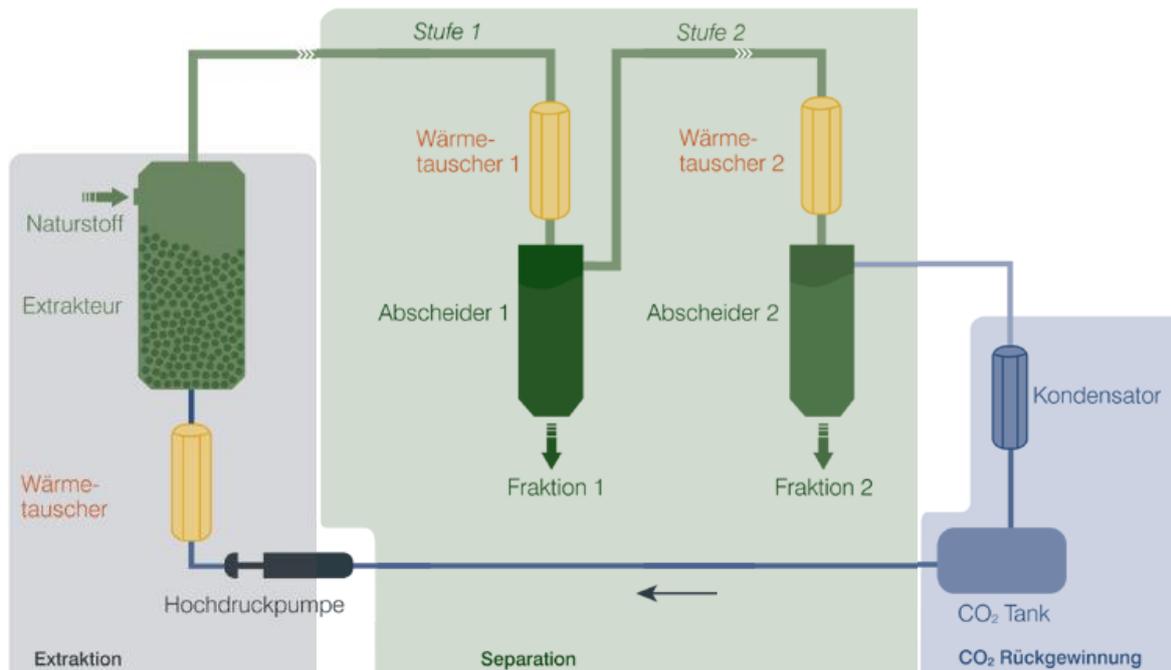


Abbildung 11: Fließschema einer Hochdruckextraktionsanlage [163]

Im ersten Schritt wird hierzu flüssiges CO₂ mit Hilfe einer Hochdruckpumpe auf den gewünschten Extraktionsdruck verdichtet. Eine anschließende Erhöhung der Temperatur durch ein Heizregister auf > 31 °C versetzt das verdichtete Kohlendioxid in den überkritischen Aggregatzustand. Das überkritische CO₂ wird durch den Extraktionsbehälter geleitet, in welchem sich das zu extrahierende Ausgangsmaterial befindet. Nach Entlastung des CO₂-Druckes auf den gewünschten ersten Abscheidedruck am Druckentlastungsventil (PCV 1) und Einstellung der Abscheidetemperatur mit einem Heizregister sammelt sich in Separator 1 die erste Fraktion. Die zweite Fraktion wird auf dieselbe Weise gewonnen. Nach Separator 2 ist das CO₂ wieder gasförmig und frei von Inhaltsstoffen. Da im Fall von Fettextraktionen nur eine Extraktion benötigt wird, wurde die Anlage nur mit einem Extraktionsbehälter gefahren.

Die in Vorversuchen ermittelten Parameter zur Extrahierung waren:

- Einwaage: ca. 500 g
- Extraktionsdruck: 250–350 bar
- Extraktionstemperatur: 40–60°C
- Abscheidedruck: 60–70 bar
- Abscheidetemperatur: 70 °C

3.2.3 Stärkeextrahierung

Zur Untersuchung von Einflussgrößen auf das Verkleisterungsverhalten von Gersten- und Gerstenmalzstärke wurde reine Stärke aus den Mehlen nach einer modifizierten Methode von IZYDORCZYK und YOU extrahiert [88, 238]. Voraussetzung für eine anschließende

Aussage über den Einfluss verschiedener Größen auf das Verkleisterungsverhalten der Stärkekörner besteht in einer Extrahierung, die die Stärkekörner möglichst schonend, aber vollständig aus der Kornmatrix löst und die Struktur der Körner so wenig wie möglich beeinflusst. Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass Proteine, welche den Stärkekörnern anhaften weitestgehend von deren Oberfläche entfernt werden.

Geräte

- Getreide Handmühle Jupiter 562010, Jupiter GmbH/Wernau
- Mörser
- Analysensieb Maschenweite 75 µm, Edinger/Leinburg
- Zentrifuge, Sorvall RC 5C Plus, Thermo Fisher Scientific/Karlsruhe
- Exsikkator
- Magnetrührplatte
- Membran Filter 0,45 µm, Sartorius/Göttingen

Chemikalien

- Ultraflow Max[®] und Neutrase[®], Novozyme/Dänemark
- Tris-HCl-Puffer (0,1M, pH 7,0), NaHSO₃, Sigma Aldrich/Steinheim
- CsCl, Carl Roth GmbH/Karlsruhe
- Ethanol p.a. 99,5 %
- Aceton, Sigma Aldrich/Steinheim
- HCl (0,02N), Carl Roth GmbH/Karlsruhe
- NaOH (0,2 M), Carl Roth GmbH/Karlsruhe

Durchführung

10 g Gerste grob mit Handmühle oder Mörser vermahlen. In HCl (0,02N, 100ml) ca. 12 h bei 4 °C weichen. Während des Weichens vorsichtig rühren. Gersten-Säure Gemisch mit NaOH (0,2 M) neutralisieren und zentrifugieren (4000 x g, 15 Min); anschließend den Überstand abgießen. Im folgenden Schritt Schrot mit 25 ml Tris-HCl-Puffer (0,1M, pH 7,0) der 0,5g/100ml NaHSO₃ enthält, vermischen und vorsichtig mit Mörser zerreiben. Zum Aufschluss der Zellwände und zur vollständigen Freisetzung der Stärke, die Suspension über Nacht bei 25 °C mit Ultraflow Max[®] und Neutrase[®] im Wasserbad inkubieren. Die Suspension über ein 75 µm Analysensieb geben und die Stärke mit dest. Wasser vollständig auswaschen. Stärke vom Rest abzentrifugieren (23.000 x g, 20 Min), Überstand abgießen. Zur Entfernung der noch vorhandenen Proteinbestandteile Stärke mit 4 ml dest. Wasser suspendieren, auf 40 ml CsCl vorsichtig aufbringen und zentrifugieren (23000 x g, 45 Min). Die gereinigte Stärke gründlich mit dest. Wasser (danach über 0,45 µm Membran

Filter (HVLP) Wasser abziehen), Ethanol und Aceton (10 ml zum Entfernen überschüssigen Wassers) waschen. 24 h im Exsikkator lufttrocknen.

3.2.4 Bestimmung der Verkleisterungstemperatur (VKT)

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten zur Ermittlung der VKT von Stärke. Ein Mikroskop mit polarisiertem Licht und beheiztem Objektisch reichen aus, um eine Änderung der Stärkekörner zu beobachten und somit auf die VKT schließen zu können. Eine andere Möglichkeit die VKT zu detektieren ist, die Energie zu messen, welche zum Schmelzen der Stärkekörner benötigt wird. Dieses Verfahren wird als dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC)) bezeichnet. Ebenso kann die Messung der Viskositätsveränderung einer Suspension mittels Rotationsviskosimeter Aufschlüsse über die VKT geben. Beispiele für Messgeräte dieser Art sind der Brabender Amylograph und der Rapid Viscoanalyzer (RVA).

3.2.4.1 Rapid Visco Analyzer

Prinzip

Der Rapid Visco Analyser (RVA) ist ein computergesteuertes Rotationsviskosimeter zur Bestimmung der Verkleisterungseigenschaften von Stärke und stärkehaltigen Stoffen. Das Prinzip dieser Analyse beruht darauf, dass eine Suspension aus Wasser und Malzmehl einem definierten Temperatur- und Scherprogramm unterzogen wird und dabei kontinuierlich die Viskosität der Suspension aufgezeichnet wird.

Geräte

Rapid Visco Analyzer Modell RVA-4, Newport Scientific Pty. Ltd. 2002, Australia

Software Thermocline for Windows 2.3 Build 10, Newport Scientific

Laborhammermühle, 0,8 mm Siebweite, 16.800 U/Min, Perten, Hamburg

Durchführung

Die VKT wurde mittels RVA nach der, durch KESSLER [101] modifizierten, Methode ICC Standard Nr. 162 bestimmt [85]. Im ersten Schritt wird mit einer Laborhammermühle das zu untersuchende Malz zerkleinert. Eine Mischung aus 7,5 g Malzschrot (bezogen auf 5 % GG Wassergehalt) und 15,0 g H₂O wird nach einem definierten Testprogramm (vgl. Tabelle 4) analysiert. Die Datenerfassung erfolgt hierbei alle 0,5 s.

Tabelle 4: Temperatur- und Scher-Profil RVA

Zeit	Art	Wert
00:00:00	Temp.	50 °C
00:00:00	Speed	960 rpm
00:00:10	Speed	160 rpm
00:01:00	Temp.	50 °C
00:04:48	Temp.	95 °C
00:07:18	Temp.	95 °C
00:11:06	Temp.	50 °C
00:12:30	End of test	

Die Auswertung des Kurvenverlaufes erfolgt automatisiert mittels Software. Definitionsgemäß ist die VKT die Temperatur, bei welcher sich in einem Zeitintervall von 0,1 Minuten die Viskosität um mehr als 36 mPas ändert.

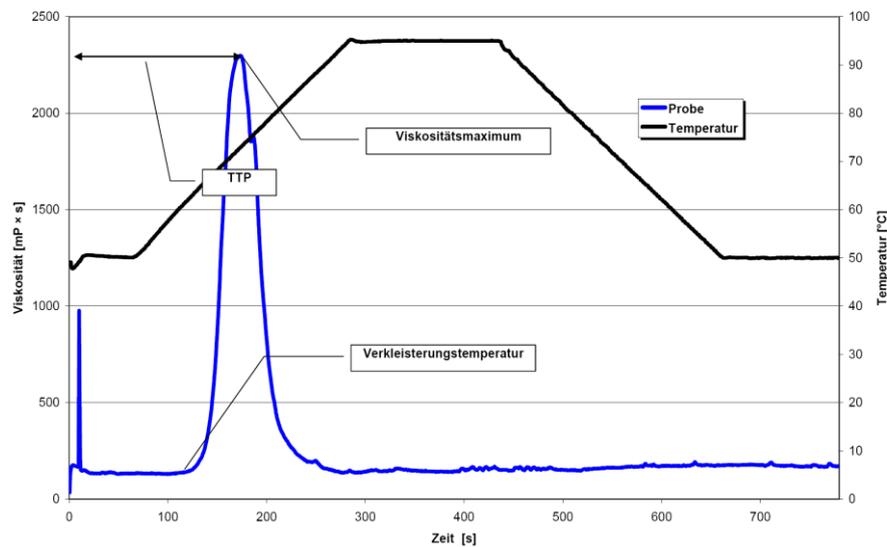


Abbildung 12: Beispielkurve RVA [101]

3.2.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Prinzip

STEVENS und ELTON stellten bereits 1971 die Anwendung der Differential-Abtast-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC)) zur Bestimmung der Messung der Verkleisterungswärme eines Stärke/Wasser-Systems vor [202]. Wie in Abbildung 13 schematisch dargestellt, wird hierzu ein verkapselter Behälter, mit einer definierten Stärke/Wasser-Suspension und ein zweiter Behälter ohne oder inertem Inhalt (Referenz) einem gleichartigen Temperaturprogramm ausgesetzt. Probe und Referenztiegel werden in thermisch isolierte Öfen gebracht und diese so geregelt, dass auf beiden Seiten stets die gleiche Temperatur vorliegt.

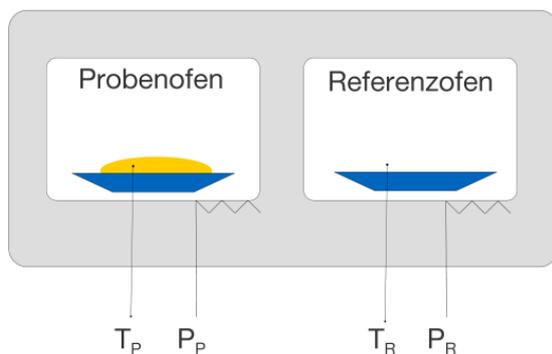


Abbildung 13: DSC Messmethode

Durch den endothermen Prozess des Schmelzens der Stärkemoleküle während der Verkleisterung kommt es zu einer Temperaturänderung ΔT im Vergleich zur Referenz (T_{Ref}). Die zum Temperatúrausgleich notwendige elektrische Leistung wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Im folgenden Abschnitt „*Einflussfaktoren auf das Messergebnis*“ wird die Vorgehensweise zur Optimierung der Messung des Verkleisterungsverhaltens von Malzstärke mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) beschrieben. DSC ermöglicht eine reproduzierbare Bestimmung der Temperatur, ab welcher die Verkleisterung von Stärke einsetzt.

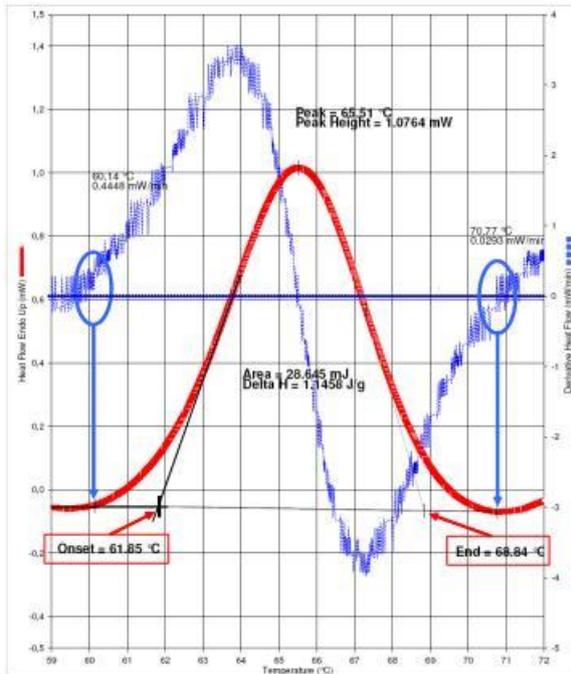


Abbildung 14: Exemplarische Auswertung DSC Peak

Abbildung 14 zeigt exemplarisch die Auswertung eines DSC-Peaks. Die Auswertung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird aus der ersten Ableitung (blaue Kurve) der Anfang und das Ende des Verkleisterungspeaks (rote Kurve) bestimmt. Beginn des Verkleisterungspeaks ist der Punkt, an welchem die Ableitung von der Nulllinie abweicht. Der Endpunkt wird durch den Schnittpunkt der Ableitung mit der Nulllinie festgelegt. Im zweiten Schritt wird, ausgehend von dem im ersten Schritt festgelegten Start- und Endpunkt, die Onset- Peak- und Endtemperatur ermittelt. Definitionsgemäß ist die Onset- bzw. Endtemperatur einer DSC-Messung der Schnittpunkt von zwei an den jeweiligen Flanken der Kurve angelegten Tangenten. Die Peakfläche ist durch Start-, Endpunkt und die Basislinie begrenzt. Die von der Software berechnete Schmelzenthalpie ist abhängig von der Peakfläche und bezieht sich auf die zum Schmelzen einer Kalibriersubstanz (Indium) benötigte Energie.

Zusammenfassung

Der Messwert, welcher Auskunft über die VKT gibt, ist die Onset Temperatur T_{Onset} . Ab dieser Temperatur beginnt die Stärke zu quellen und anschließend zu schmelzen. Die für das Schmelzen benötigte Umwandlungsenthalpie kann aus der Peakfläche Δh bestimmt werden. Die ermittelte Schmelzenergie lässt bei reiner Stärke Rückschlüsse auf die Stärkestruktur bzw. den Grad der Kristallinität der Amylopektin-Fraktion zu.

Geräte

- DSC 7 PerkinElmer, Auswertung mit Pyris Software 10.1.0.4011, PerkinElmer/Rodgau
- Alupfännchen PerkinElmer BO14-3017 50 μL ; Deckel B700-1014 (0,1 x 2,1mm), PerkinElmer/Rodgau
- Labor-Hammermühle, Perten Laboratory Mill 3100, Perten Instruments/SE-Kungens
- Analysenwaage, Shimadzu UniBloc d=0,01 mg, Shimadzu/Duisburg
- Pipette Biohit eLINE 5–120 μl , Genauigkeit $\pm 1 \%$, Biohit Deutschland GmbH/Rosbach

Durchführung

Der Messablauf gliedert sich in fünf Schritte:

- 1) Vermahlung der Probe mittels Labor-Hammermühle
- 2) Bei Untersuchung der reinen Stärke Aufreinigung des Musters (vgl. Abschnitt 3.2.3)
- 3) Einwaage der Probe in Alupfännchen
- 4) Wasserzugabe
- 5) Verpressen des Alupfännchens mit Deckel

Einflussfaktoren auf das Messergebnis

Im Folgenden sind Faktoren dargestellt, welche das Messergebnis beeinflussen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der grafischen Auswertung (vgl. Abbildung 14) innerhalb der Abbildungen verzichtet.

Einwaage

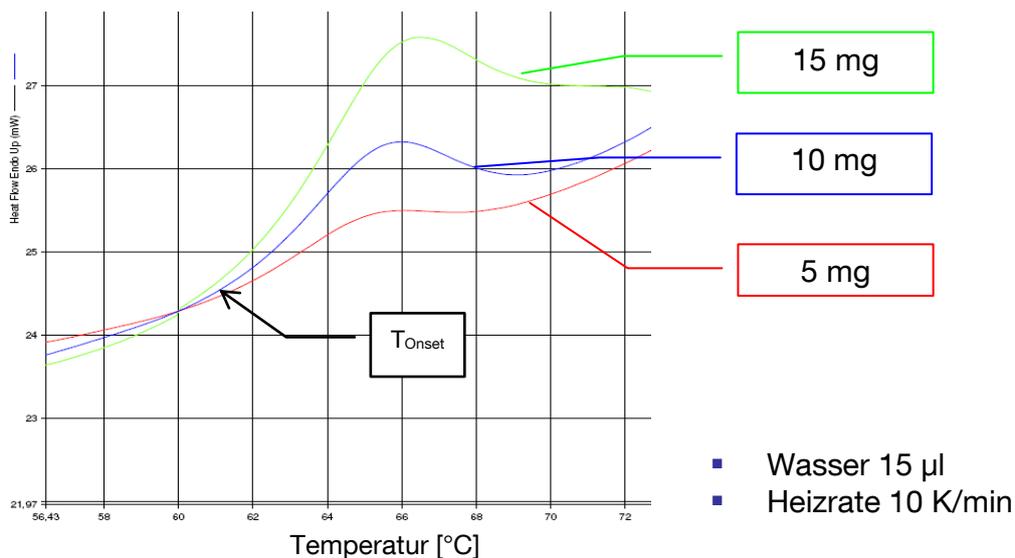


Abbildung 15: Einfluss der Einwaage auf das DSC Messergebnis

Wie aus Abbildung 15 zu entnehmen, sind die gemessenen Werte für T_{Onset} weitestgehend unabhängig von der Probenmasse. Neben der Verschiebung des Peakmaximums hin zu

höheren Temperaturen bewirkt eine größere Einwaage eine Erhöhung der Schmelzenthalpie Δh .

Wasserzusatz

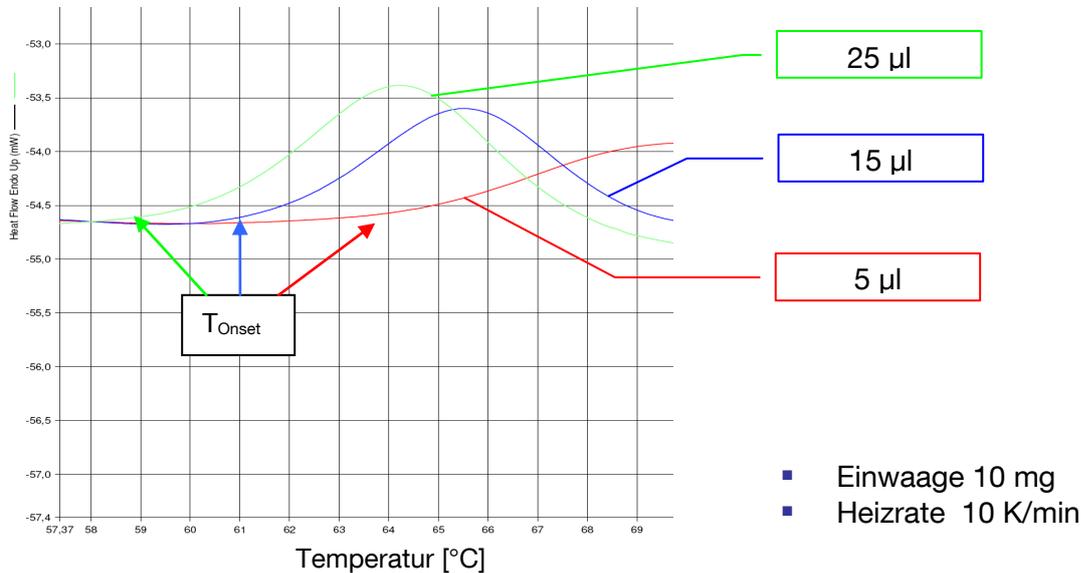


Abbildung 16: Einfluss der zugesetzten Wassermenge auf das DSC Messergebnis

Das zugegebene Volumen an Wasser hat entscheidenden Einfluss auf die Verkleisterungsgeschwindigkeit und somit auf die VKT. Eine zu geringe Menge an Wasser bewirkt eine Verschiebung der T_{Onset} hin zu höheren Temperaturen.

Heizrate

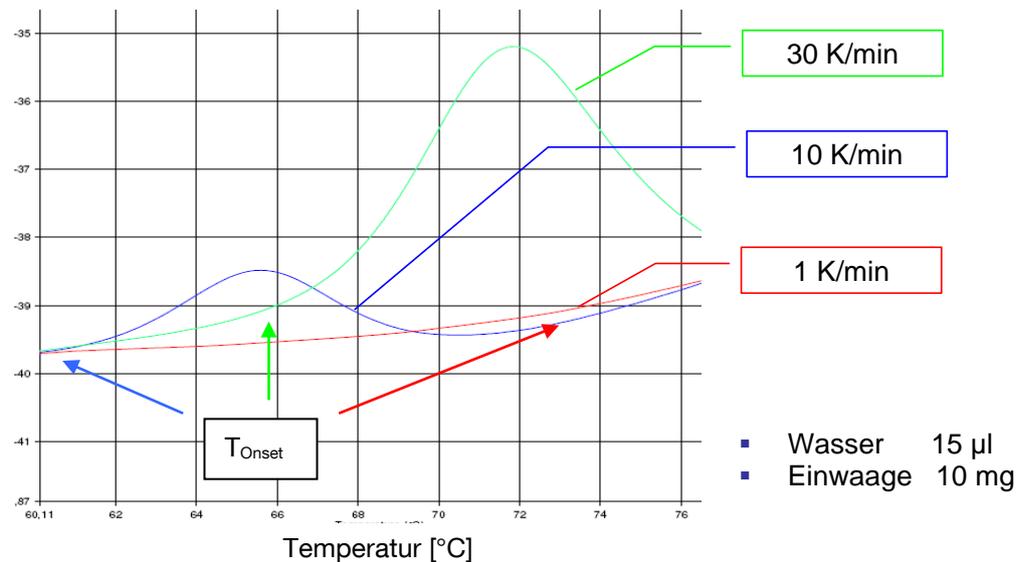


Abbildung 17: Einfluss der Heizrate auf das DSC Messergebnis

Bei geringer Heizrate werden alle auftretenden thermischen Effekte innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls aufgelöst, jedoch können schwache Effekte auf Grund sehr breiter Peaks oft nicht mehr erkannt werden. Schnelles Aufheizen hat zum Einen eine Verschiebung des Peaks hin zu höheren Temperaturen zur Folge, zum Anderen wird die

Auflösung verringert. Es besteht somit die Gefahr der Verschmelzung zweier nahe zusammenliegender Peaks.

Entwicklung Standardanalysenmethode DSC

Mit der Software Design Expert® wurde mit den in Vorversuchen gewonnenen Grenzen für Heizrate, Wassergehalt und Einwaage mittels Response Surface Methodology (RSM) eine faktorielle Analyse nach dem Central Composite Design durchgeführt. Die Auswertungsfunktionen der Software erlaubten einerseits die Zusammenhänge zwischen den Faktoren und den gesuchten Zielparametern (Response) als mathematische Modelle darzustellen, andererseits anhand benutzerdefinierter Bedingungen innerhalb des Versuchsumfanges die optimalen Versuchsbedingungen herauszufiltern. Diverse Diagnostikwerkzeuge der Software erleichtern auch die statistischen Betrachtungen der Daten, um eine hohe Aussagekraft der Ergebnisse zu garantieren. Begrenzender Faktor dieses Versuchsaufbaus war dabei das Volumen des Probenpfännchens. Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, verhalten sich die zwei Größen Einwaage und Heizrate in Bezug auf die VKT bei 15 µl Wasserzugabe etwa linear zueinander. Für alle weiteren Versuche wurden anhand des Schnittpunktes von Einwaage und Heizrate im Mittelpunkt der grauen Fläche (Abbildung 18) folgende Analysenparameter gewählt:

Analysenparameter DSC

- Einwaage 10 mg
- Wasserzugabe 15 µl
- Heizrate 10 K/Min
- Temperaturbereich 30–85 °C

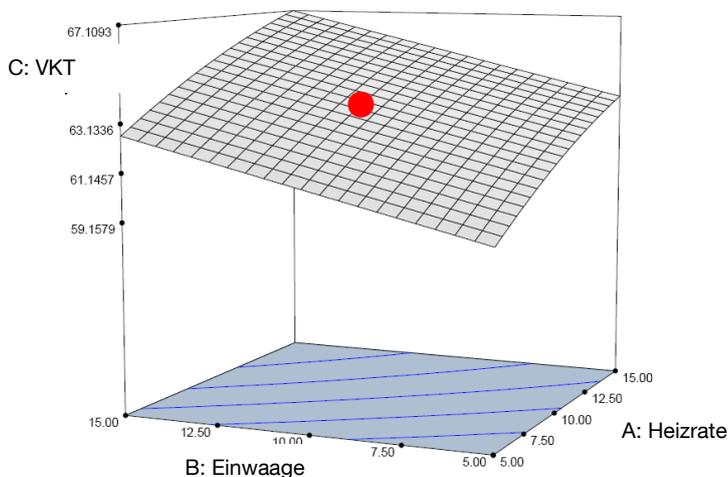


Abbildung 18: Abhängigkeit des DSC Messergebnisses von Heizrate, Wassergehalt und Einwaage

Reproduzierbarkeit DSC Analytik

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der DSC-Analyse wurde die VKT von jeweils 10 Proben einer Kalibriersubstanz (Indium) und zum Vergleich eines Gerstenmalzes gemessen. Tabelle 5 zeigt die aus den Messergebnissen berechneten Konfidenzintervalle.

Tabelle 5: Reproduzierbarkeit der Tonset -Bestimmung von Malzmehl mittels DSC Messung

	$T_{\text{onset}} [^{\circ}\text{C}]$
Messung 1	62,5
Messung 2	61,7
Messung 3	62,3
Messung 4	62,4
Messung 5	62,7
Messung 6	62,1
Messung 7	62,3
Messung 8	62,0
Messung 9	62,0
Messung 10	62,9
Mittelwert \bar{x}	62,2
Min	61,7
Max	62,7
Std. Abweichung	0,32
Konfidenzintervall 95%	0,20
Konfidenzintervall 99%	0,26

Tabelle 6: Vergleich Konfidenzintervalle DSC Messung Indium und Malzmehl

	Kalibriersubstanz	Malzmehl
$T_{\text{onset}} [^{\circ}\text{C}]$	0,14	0,20
$T_{\text{Peak}} [^{\circ}\text{C}]$	0,18	0,18
$T_{\text{End}} [^{\circ}\text{C}]$	0,12	0,28
ΔH [mJ]	0,40	0,71

3.2.5 Mikroskopie

Prinzip

Mit dem Rasterelektronenmikroskop ist es möglich, eine Oberfläche mittels eines Elektronenstrahls, der sehr fein gebündelt wird, abzutasten. Im Gegensatz zur Vergrößerung eines Lichtmikroskops (maximal ca. 1.000-fach) kann mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops eine Vergrößerung bis zu 100.000-fach erreicht werden. Durch das Erhitzen eines Wolframdrahtes (Kathode) wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt, der durch einen Steuerzylinder (WEHNELT ZYLINDER) fokussiert und durch eine Anode beschleunigt wird. Anschließend passiert der Primärelektronenstrahl

elektromagnetische Spulen (Kondensoren und Endlinse). Dadurch erfährt der Strahl eine feine Bündelung und trifft fokussiert auf das Objekt auf. Mit Hilfe eines XY-Ablenkensystems wird ein Zeilenraster erzeugt; die Objektoberfläche wird durch den primären Elektronenstrahl Punkt für Punkt und Zeile für Zeile abgetastet, wodurch sogenannte Sekundärelektronen freigesetzt werden. Die Intensität der Sekundärstrahlung ist vom Neigungswinkel der Objektoberfläche abhängig. Die Sekundärelektronen werden von einem seitlich schräg über der Probe angebrachten Detektor aufgefangen. Dadurch entsteht unter anderem die Plastizität der Objekte, denn durch die schräge Anordnung erscheinen dem Detektor zugewandte Details heller als abgewandte. Am Detektor entstehen in einem Szintillator Lichtblitze, die von einem Photomultiplier elektrisch rückverwandelt und verstärkt werden. Dieses elektrische Signal wird auf den Bildschirm eines Monitors übertragen [72].

Geräte

- JEOL Scanning Electron Microscope, Typ 5510, Tokyo, Japan

Durchführung

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Gersten- und Malzkörnern und den daraus extrahierten Stärken wurden an der University College Cork, Irland durchgeführt. Die ganzen Körner wurden vor der Betrachtung unter dem Mikroskop gefriergetrocknet, längs geschnitten und anschließend, an verschiedenen, definierten Stellen im Korn bei 3 bis 5 kV und 10 mm Arbeitsabstand, Aufnahmen gemacht.

3.2.6 Partikelgrößenverteilung

Prinzip

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Proben stellt die Laserbeugung dar. Ein Partikel, der einen gebündelten Lichtstrahl passiert, streut das Licht in einem Winkel und einer Intensität, die von der Partikelgröße abhängig ist. Kleinere Partikel streuen das Licht bei relativ geringer Intensität in weiten Winkeln, während größere Partikel bei stärkerer Intensität in engeren Winkeln streuen. Es entstehen radialsymmetrische Beugungsspektren, deren Lage und Intensität korreliert mit der Größe der untersuchten Teilchen. Ein Laserbeugungssystem detektiert das Muster des gestreuten Lichts einer Probe und konvertiert es zur Partikelgrößenverteilung, indem ein entsprechendes optisches Modell des Streuverhaltens zugrunde gelegt wird. Die Summenverteilung Q gibt den prozentualen Anteil der Partikel mit einer spezifischen Größe wieder [163].

Geräte

- Laserbeugungssensor HELOS/BF, Sympatec, Auflösung 0,1–8750 μm , HeNe Laser ($\lambda=632.8\text{ nm}$; $P=5\text{ mW}$), Sympatec GmbH/Clausthal-Zellerfeld
- automatisierte Nassdispergiereinheit SUCCELL, Sympatec GmbH/Clausthal-Zellerfeld
- Software WINDOX 5, Sympatec GmbH/Clausthal-Zellerfeld

Durchführung

Vor jedem Lauf wurde mit destilliertem Wasser der Nullbezug hergestellt. Für die Probenmessung wurde in die Dispersiereinheit 400 ml dest. Wasser vorgelegt und anschließend die vorher aufgereinigte Stärke (vgl. Abschnitt 3.2.3) zudosiert bis die zu untersuchende Suspension die optimale optische Dichte von 10–15 % erreicht hatte. Die vollständige, homogene Dispersion der Stärkekörner wurde durch den Einsatz des geräteinternen Rührers (Leistung 100 %) und Umpumpen (Pumpenleistung 80 %) der Dispersion durch die Messzelle gewährleistet. Die Messungen erfolgten nach 30 s Umpumpdauer und wurden 3-fach wiederholt. Die Auswertung wurde softwarebasiert durchgeführt.

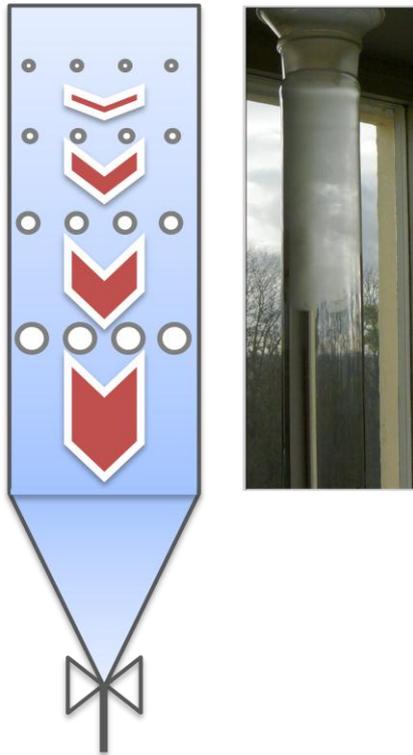
3.2.7 Sedimentationsanalyse

Prinzip

Stärkekörner werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeit in Wasser getrennt.

Durchführung

Aufgereinigte Stärke wird in Wasser suspendiert, mittels Vortex homogenisiert und anschließend in eine mit dest. Wasser gefüllte Glasröhre aufgegeben. Die Trennung der Stärkepartikel erfolgt aufgrund unterschiedlicher Masse, zu definierten Zeitpunkten wurde die Stärke, die sich im Konus angesammelt hat, abgezogen und anschließend getrocknet. Eine exakte und vollständige Auftrennung in definierte Korngrößen ist mit dieser Methode nur beschränkt möglich. Eine Überprüfung mittels Partikelgrößenmessung (HELOS/BF, Sympatec) bestätigte aber die erwartete Auftrennung der Stärkekörner in die Fraktionen „große“, „mittlere“ und „kleine“ Körner.



Entnahmezeitpunkt Stärkekörner Konus	
30 Min nach Zugabe	Große Körner
12 h nach Zugabe der Stärkesuspension	Mittlere Körner
Überstand nach 12 h abzentrifugiert	Kleine Körner

Abbildung 19: Versuchsaufbau Sedimentationsanalyse

3.2.8 Gelpermeationschromatographie

Geräte

- GPC: Äktaprime, Amersham Biosciences, Freiburg
- Säule: Superdex 200, Amersham Biosciences, Freiburg

Chemikalien

- Puffer: 0,05 M Dinatriumhydrogenphosphat gemischt mit 0,05 M Kaliumdihydrogenphosphat auf pH 7,0

Durchführung

Die Bestimmung der Konzentration von α - Glucanen in Bier und Würze erfolgte nach einer von HARTMANN beschriebenen Methode [71]. Die Probenvorbereitung ist an die des photometrischen Jodwertes (MEBAK Band II, 2.3.2) angelehnt. Die Alkoholfällung (5 ml Probe, 20 ml Ethanol) wird zur Aufkonzentrierung achtmal wiederholt und das Konzentrat anschließend in 10 ml Puffer gelöst. Gegenüber dem Probevolumen ist die gewonnene Lösung vierfach konzentriert. Das Konzentrat wird direkt in die GPC eingespritzt. Als Fließmittel (Flussrate 2,2 ml/Min) wird ein Phosphatpuffer (pH 7,0) eingesetzt. Nach 90 ml Vorlauf wird die erste Fraktion gesammelt, insgesamt wird das eingespritzte Konzentrat in 31 Fraktionen aufgetrennt. Die Größe der Fraktionen beträgt 11 ml. Die so erhaltenen 31

Fraktionen werden angelehnt an die Methode des modifizierten Jodwertes (MEBAK Band II, 2.3.2) gemessen. Der Nullwert wird mit 6 ml Puffer (pH 4,5), 4 ml Puffer (pH 7,0) und 0,5 ml verdünnter Jodlösung, der photometrische Jodwert der einzelnen Fraktionen mit 6 ml Puffer (pH 4,5), 4 ml Probe und 0,5 ml verdünnter Jodlösung bestimmt. Nach der Jodzugabe werden 30 s bis zur Messung gewartet. Die Messung erfolgt über den Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm. Die Messdaten werden mit MS Excel grafisch ausgewertet [71].

3.2.9 Bestimmung der Kristallinität mittels Röntgenbeugung

Prinzip

Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) ist ein Verfahren, das Informationen über Kristallstruktur, kristalline Defekte, Substratorientierungen oder mechanische Spannungen im mikroskopischen Bereich liefert. Ein wichtiges Einsatzgebiet besteht in der röntgenografischen Phasenanalyse von Festkörpern zur Bestimmung der Bestandteile in Kristallmengen. Die Untersuchungen können zerstörungsfrei durchgeführt werden. Die Röntgenquanten der beim XRD verwendeten Primärstrahlung treffen auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Diese Atome senden eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der anregenden Strahlung aus. In Kristallen besitzen die Streuzentren (Probenatome) eine regelmäßige periodische Anordnung mit Atomabständen, die etwa gleich groß ist wie die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. Es kommt daher zur Überlagerung (Interferenz) mit der von benachbarten Atomen ausgehenden Strahlung. In bestimmten Richtungen liegt Verstärkung der emittierten Wellenfronten vor (Beugungsmaxima), in anderen Auslöschung (Beugungsminima). Aus dem gemessenen Bild kann die Kristallstruktur des untersuchten Probenbereichs ermittelt werden [82].

Geräte

Generator Philips PW 1830 Cobaltstrahlung

Goniometer Philips PW1820

Durchführung

Die Stärke wurde nach dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Verfahren extrahiert und anschließend mittels Röntgenbeugung unter folgenden Versuchsbedingungen untersucht:

Tabelle 7: XRD Versuchsbedingungen

° 2 Theta Start	10.00
° 2 Theta Ende	40.00
Abtastrate [° 2 Theta]	0.02
Abtastdauer [s]	5

3.2.10 Zuckermanalytik mittels HPAEC/PAD

Prinzip

Die chromatographische Trennung der Komponenten erfolgt unter stark alkalischen Elutionsbedingungen („HP“: high pH) an einem Anionenaustauscher (AEC: anion exchange chromatography). Zur Registrierung dient die gepulstamperometrische Detektion (PAD: pulsed-amperometric-detection) [70]. Durch das Anlegen eines Potentials werden die Ionen an einer Goldelektrode oxidiert und ergeben somit eine Ladung, welche gemessen werden kann. Mit dieser Methode können folgende Zucker quantitativ bestimmt werden:

- Glucose
- Fructose
- Saccharose
- Maltose
- Maltotriose
- Arabinose
- Galactose
- Xylose

Geräte

- AS50 Autosampler, DIONEX Softron GmbH/Germering
- AS50 Thermal Compartment mit Trennsäule CarboPac™ PA10 Analytikal (2*250mm) (Dionex 057180) und Vorsäule CarboPac™ PA10 Guard (2*50mm) (Dionex 057181) sowie der amperometrischen Detektorzelle, DIONEX Softron GmbH/Germering
- ED50 Elektrochemical Detector, DIONEX Softron GmbH/Germering
- GP50 Gradient Pump, DIONEX Softron GmbH/Germering
- Software Chromeleon 6.0., DIONEX Softron GmbH/Germering
- Analysenwaage Satorius, Feinwaage Satorius, Sartorius AG/Göttingen

Chemikalien

- NaOH 50%w/w (BakerAnalyzed (7067)
- H₂O bidest. (Millipure-Anlage)
- 2-Deoxy-d-Glucose, Sigma Aldrich/Steinheim
- D-(+)-Cellobiose (Sigma C7252-25G), Sigma Aldrich/Steinheim
- D(-)Fructose (Sigma F-0127), Sigma Aldrich/Steinheim
- D(+)-Glucose (Sigma G-5400), Sigma Aldrich/Steinheim
- Saccharose (Sigma S-7903), Sigma Aldrich/Steinheim
- Maltose (Sigma M-5885), Sigma Aldrich/Steinheim
- Maltotriose (Sigma M8378-5G), Sigma Aldrich/Steinheim
- D(+)-Xylose (Sigma X-3877), Sigma Aldrich/Steinheim

- D(+)-Galactose (Sigma G-0625), Sigma Aldrich/Steinheim
- D(-)-Arabinose, Carl Roth GmbH/Karlsruhe
- Natriumacid Sigma Aldrich/Steinheim
- Weyermann Würzeextrakt, Weyermann/Bamberg

Durchführung

Um den Fehler der Analyse (Probenvorbereitung, Detektion etc.) zu minimieren, wird bei dieser Analyse die Methode des internen Standards verwendet. Demzufolge werden die detektierten Flächen der Kohlenhydrate in der unbekannt Probe mit den Flächen der internen Standards ins Verhältnis gesetzt. Die daraus resultierenden relativen Flächen werden anschließend mit dem Faktor der Kalibrierung zur Berechnung der Zuckerkonzentration in der Probe multipliziert.

Für die vorliegende Methode werden zwei Interne Standards verwendet:

ISTD1: 2-Deoxy-D-Glucose

ISTD2: D-(+)-Cellobiose

3.3 Beschreibung der Mälzungs- und Brauanlagen

3.3.1 Kleinmälzung

Standardverfahren

Das Standardverfahren am Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie zur Vermälzung von Gerste im Kleinstmaßstab erfolgt angelehnt nach MEBAK [141]:

- Einwaage von 1 kg Kornmaterial in perforierte Metallkörbe
- Zwei Nassweichen von 5 und 4 h, Trockenweiche 19 h und 20 h
- Ausweichen in Keimkörbe
- Aufspritzen auf eine maximale Keimgutfeuchte von 45 %
- Keimtemperatur 15 °C
- Keimdauer 4 Tage
- Schwelken 16 h bei 50 °C
- Stufenweise Erhöhung der Temperatur, jeweils eine Stunde bei 60, 70 °C
- Darren 5 h bei 80 °C

Statistikmälzung

Auf Basis einer statistischen Versuchsplanung wurde der Einfluss der drei Keimungsparameter Keimzeit, Keimtemperatur und Keimgutfeuchte auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenmalzstärke untersucht. Statistische Grundlage dieser Versuche war eine softwarebasierte Versuchsplanung mittels Response-Surface-Methodology (vgl. Abschnitt 3.1.2). Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Versuchsreihe

wurde ein Modell („face-centred design“) für das Keimungsverhalten der Gerstensorte Marthe erstellt, welches eine Optimierung der Prozessführungsstrategie in Hinblick auf die zu erwartende VKT ermöglicht.

Malze des Berliner Programms

Die Brauversuche im Kleinsudmaßstab wurden mit sortenreinen Sommergerstenchargen aus dem Berliner Programm 2008/2009 der Arbeitsgemeinschaft zur Förderung des Qualitätsgerstenanbaus im Bundesgebiet e. V., die am Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie im halbtechnischen Maßstab (200 kg) vermälzt wurden, durchgeführt.

3.3.2 Kleinsudwerk

Das 10 Liter Kleinsudwerk am Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie ist für die parallele Herstellung von zwei Suden ausgelegt. Der Maisch- und Kochprozess wird in gläsernen Kolben (zwei mit Rührwerk), die in elektrischen Heizpilzen temperiert werden, durchgeführt. Die Läutergefäße sind mantelbeheizt, zusätzlich verfügt die Anlage über ein beheiztes Gefäß zur exakten Temperierung der Nachgüsse (vgl. Abbildung 20). Der Maischprozess erfolgt rechnergestützt automatisch temperatur- und zeitgesteuert, die Kochung bei definierter Heizleistung zeitgesteuert. Läuterung und Kühlung werden manuell ausgeführt. Nach Anstellen der Würze wird diese in ZKTs im Gärkeller vergoren. Die Gärtemperatur wird während der Gärdauer rechnergestützt überwacht und geregelt.

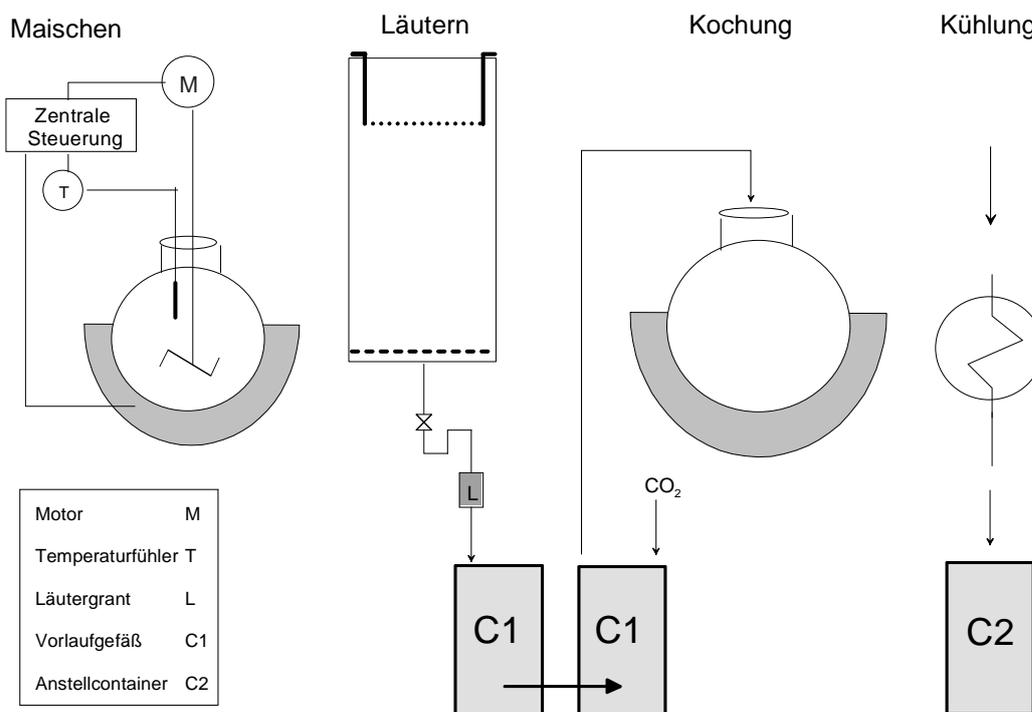


Abbildung 20: Schema des Kleinsudwerks [56]

Reifung und Lagerung des Bieres wird in 10 l oder 20 l Fässern der Fa. CORNELIUS/Langenfeld durchgeführt. Die Behälter werden in Kühlzellen während der Reifung auf 16 °C und für die Lagerung auf 0 °C temperiert, der eingestellte Spundungsdruck bei 0 °C beträgt ca. 1 bar. Nach Ende der Lagerung wird das Bier über einen Plattenfilter der Fa. SEITZ/Bad Kreuznach filtriert. Der Filter besteht aus sechs Filterelementen, in welche fünf Filterschichten des Typs SEITZ-K 100, 200 x 200 eingespannt werden. Die Biere werden mit einer maximalen Druckdifferenz von 0,5 bar filtriert.

Die Abfüllung erfolgt isobarometrisch mit einem Langrohrfüller nach dreifacher Vorevakuierung, CO₂- Spülung und CO₂- Vorspannung der Flaschen auf 1,7 bar.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einflussgrößen auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenstärke

4.1.1 Einfluss chemischer und physikalischer Stärkeeigenschaften

4.1.1.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „chemische und physikalische Stärkeeigenschaften“

Das Verkleisterungsverhalten, im Besonderen die VKT, unterscheidet sich mitunter auch innerhalb von Cerealien selben botanischen Ursprungs stark. Dafür sind eine Vielzahl von Faktoren verantwortlich. Ziel des folgenden Arbeitspunktes war für Gersten, Gerstenmalzmehle und daraus extrahierter Stärke chemische und physikalische Ursachen für deren unterschiedliche VKT aufzuklären. Hierzu wurden in Vorversuchen gezielt drei sortenreine Gerstenmuster mit unterschiedlichen Verkleisterungstemperaturen selektiert und nach MEBAK im Kleinmälzungsmaßstab vermälzt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Zur deutlichen Abgrenzung der VKT im niedrigen VKT- Bereich, wurde zusätzlich ein Malzmuster VKT_N in die Versuchsreihe aufgenommen. Die Bezeichnung VKT_N, M, H steht für Niedrig (VKT = 57,4 °C), Mittel (VKT = 62,5 °C) und Hoch (VKT = 64,4 °C). Das Muster VKT_Amyl (VKT = 65,3 °C) ist eine „wachsige“ Gerste, die durch spezielle Züchtung einen deutlich erhöhten Anteil an Amylopektin, bzw. einen niedrigen Anteil an Amylose aufweist. Die ausgewählten Muster wurden auf chemische und physikalische Unterschiede untersucht, welche Aufschluss über die unterschiedliche VKT der Muster geben sollen.

- Zunächst wurde hierzu der Einfluss des Amylose- bzw. Amylopektingehalt der Stärken bestimmt. Die Ermittlung des scheinbaren Amylosegehalt (vgl. Abschnitt 2.5.1.1 und 2.2.2) erfolgte durch amperometrische Titration. Der in diesem Abschnitt dargestellte Amylopektingehalt ist eine rechnerische Größe. Unter Berücksichtigung, dass Stärke aus den beiden Stoffgruppen Amylose und Amylopektin besteht, ergibt sich der prozentuale Amylopektingehalt der Proben aus 100 % abzüglich des Amylosegehaltes.
- Im Weiteren wurde untersucht, ob Unterschiede im molekularen Aufbau und den dadurch bedingten Unterschieden in der kristallinen Struktur der Stärken zur analytischen Erklärung des abweichenden Verkleisterungsverhaltens der ausgewählten Muster herangezogen werden können. Eine etablierte Methode zur

Beschreibung der molekularen Ordnung innerhalb von Stärkekörnern stellt die Röntgenbeugung dar (vgl. Abschnitt 3.2.9).

- Ein Faktor, welcher in der Literatur als Einflussfaktor auf das Verkleisterungsverhalten von Stärke beschrieben wird, ist der Gehalt an Amylose-Lipidkomplexen [115, 120, 134, 139, 166]. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde mittels Soxhlet-Extraktion der absolute Fettgehalt der Muster bestimmt und deren VKT gegenübergestellt. Zur Bestimmung des Einflusses des Fettgehaltes auf das Verkleisterungsverhalten wurde zusätzlich die Lipidfraktion eines Musters durch eine Extrahierung mit überkritischem Kohlendioxid entfernt (vgl. Abschnitt 3.2.2) und die entfettete Probe untersucht. Der Vorteil dieser Art von Extraktion besteht in der sehr schonenden Entfernung der Fettfraktion bei Temperaturen unterhalb der VKT der Stärkekörner. Das Malz wurde anschließend mittels DSC auf ein durch die Entfettung verändertes Verkleisterungsverhalten überprüft.
- Ein in der Literatur kontrovers diskutierter Aspekt, ist der Zusammenhang zwischen Stärkekorngröße und Verkleisterungsverhalten [8, 99, 107, 130, 134, 157]. Ziel dieser Versuchsreihe war für aus Gerstenmalz extrahierter Stärke zu klären, wie sich die Stärkekorngröße auf die VKT auswirkt. Zusätzlich stand im Fokus dieser Untersuchung, inwieweit das Verhältnis aus großen und kleinen Stärkekörnern die VKT beeinflusst. Hierzu wurde im ersten Schritt eine Sedimentationsanalyse zur Auftrennung der Stärke in verschieden große Stärkekornfraktionen durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.7). Im folgenden Schritt wurde die Stärkekorngrößenverteilung aller Stärken mittels Laserbeugung (vgl. Abschnitt 3.2.6) bestimmt und dem Ergebnis der VKT gegenübergestellt. Das Verfahren zielt darauf ab zu prüfen, ob das Verhältnis aus großen und kleinen Körnern Rückschlüsse auf die Höhe der VKT zulässt.
- Im letzten Schritt wurden sowohl native Gerstenmalzkörner, sowie die aus diesen Körnern extrahierte Stärke, mikroskopisch untersucht. Ziel dieser Untersuchung war festzustellen, ob sich die Stärkekörner von Stärken mit unterschiedlicher VKT hinsichtlich ihres Verhältnisses aus großen und kleinen Stärkekörnern und vor allem in ihrer Morphologie unterscheiden. In Zusammenarbeit mit UCC/Irland wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Malz- und Gerstenkörner mit unterschiedlicher VKT angefertigt. Zusätzlich erfolgten Aufnahmen der, aus diesen Stärken aufgereinigten, Stärke. Um einen repräsentativen Überblick des ganzen Kornes zu erhalten, wurden, wie in Abbildung 21 dargestellt, an verschiedenen Stellen im Korn Bilder aufgenommen.

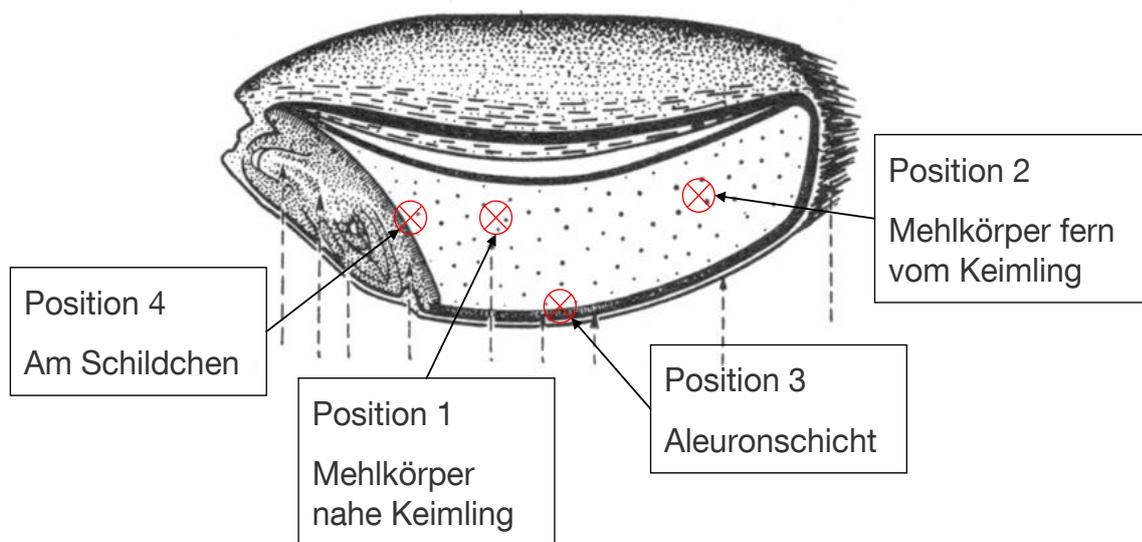


Abbildung 21: Aufnahmepositionen im Korn

4.1.1.2 Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „chemische und physikalische Stärkeeigenschaften“

4.1.1.2.1 Amylose - Amylopektin Verhältnis

Die für die untersuchten Muster gefundenen Werte des Amylosegehaltes für native Gerste von 20,5–23,1 % und wachsige Gerste von 5–5,5 % stimmen mit in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen überein [135, 147]. Wie erwartet, weist die wachsige Gerste VKT_Amyl und das daraus hergestellte Malz einen deutlich niedrigeren Amylose- und damit höheren Gehalt an Amylopektin auf. Der Unterschied des Amylosegehaltes der Gerste VKT_Amyl und den Gersten VKT_M, bzw. VKT_H, beträgt 17,6 und 17,8 %. Zwischen den Gersten VKT_M und VKT_H bestehen im Hinblick auf den Amylosegehalt lediglich minimale Unterschiede, der Amylosegehalt dieser Gerstenmuster differiert um 0,2 % (vgl. Abbildung 22 und Abbildung 23).

Das Ergebnis der Gerste VKT_Amyl, das Muster mit der höchsten VKT und einem im Vergleich zu VKT_M 17,6 % höheren Amylopektinanteil, deckt sich mit der, für verschiedene Stärkearten, publizierten Annahme, dass amylopektinreiche Stärken bei höheren Temperaturen verkleistern [65, 218, 235]. Die unterschiedliche VKT der Muster VKT_M und VKT_H kann durch diesen Ansatz jedoch nicht erklärt werden. Trotz minimalem Unterschied im Amylose und Amylopektin Gehalt variiert die VKT dieser Muster um ca. 2 °C.

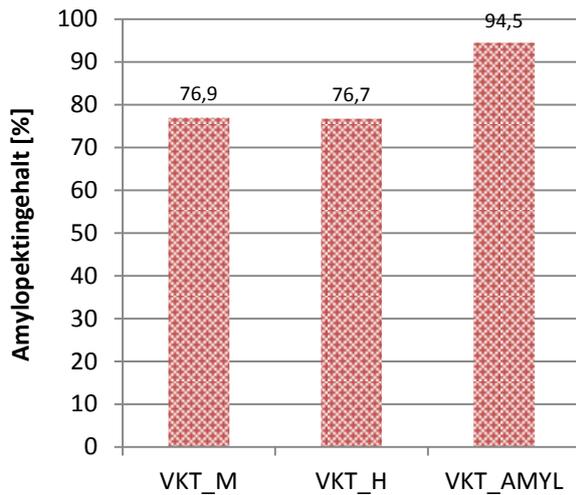


Abbildung 22: Amylopektingehalt von Gerste

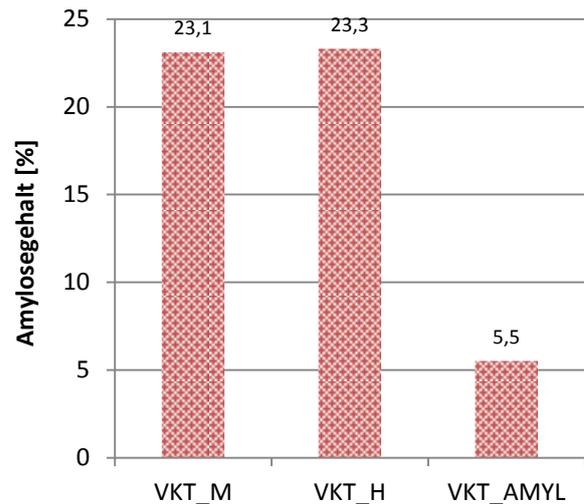


Abbildung 23: Amylosegehalt von Gerste

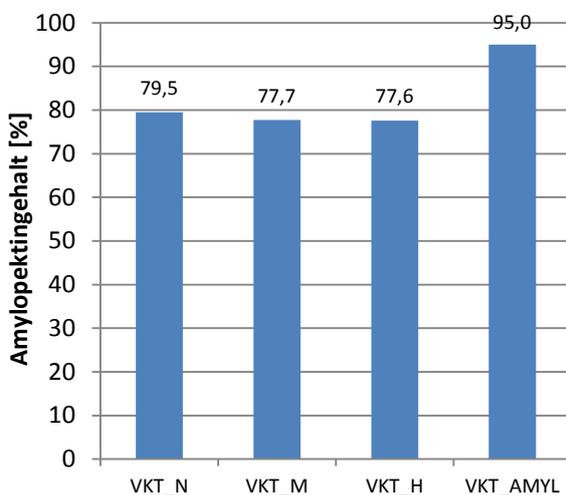


Abbildung 24: Amylopektingehalt von Malz

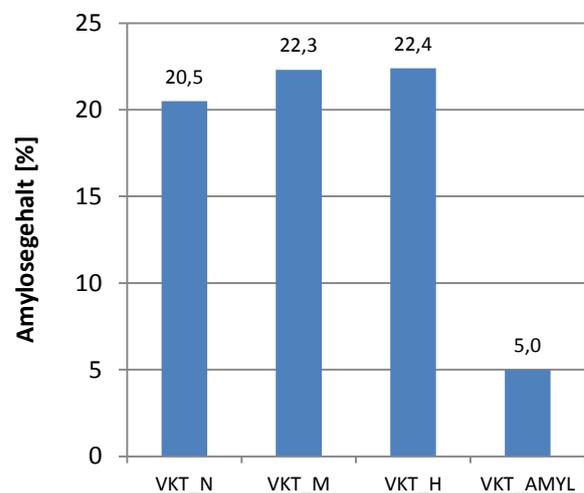


Abbildung 25: Amylosegehalt von Malz

Der bedingt mögliche Rückschluss aus dem Amylose- und Amylopektingehalt auf die zu erwartende VKT zeigt sich ebenfalls für die untersuchten Malzmuster (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 25). Eine systematische Ableitung des divergierenden Verkleisterungsverhaltens der untersuchten Malze aus dem Relativgehalt an Amylopektin bzw. Amylose ist innerhalb dieser Versuchsreihe nur eingeschränkt möglich. Zwar deckt sich der Verlauf des Amylopektingehaltes der Malzmuster VKT_M, VKT_H und VKT_Amyl mit dem der Gersten, die Probe VKT_N, das Muster mit der niedrigsten VKT der Versuchsreihe, weist jedoch einen um ca. 2 % höheren relativen Gehalt an Amylopektin auf als die Muster VKT_M und VKT_H. Dieses Ergebnis zeigt, dass neben den Absolutgehalten an Amylose und Amylopektin weitere Faktoren, wie beispielsweise die Molekülstruktur des Amylopektins, auf die Stärkeverkleisterung Einfluss nehmen. Eine Ableitung der Höhe der VKT aus der isolierten Betrachtung des Amylose- und Amylopektingehaltes, welcher in verschiedenen

Studien als Schlüssel zu den Verkleisterungseigenschaften von Stärke gesehen wird [4, 165], ist aus diesem Grund nur bedingt möglich.

Auffallend ist in dieser Versuchsreihe, dass sich durch die Mälzung das Verhältnis aus Amylose und Amylopektin verschiebt (vgl. Abbildung 26). Das gefundene Ergebnis steht nicht im Einklang mit einer Untersuchung von YUKINOBO, der in einer der wenigen Studien zum Einfluss der Mälzung auf strukturelle Veränderungen der Stärkemoleküle, eine scheinbare Erhöhung des Amylosegehaltes von Gerste zu Malz festgestellt hat [240]. Wie in Abbildung 26 ersichtlich, ist in allen untersuchten Mustern in Malz anteilig weniger Amylose und somit ein höherer Gehalt an Amylopektin ermittelt worden als in Gerste. Offensichtlich wird Amylose während der Mälzung stärker abgebaut als Amylopektin. Der relative Anstieg an Amylopektin wiederum ist ein Erklärungsansatz für die tendenziell höheren Verkleisterungstemperaturen von Malz im Vergleich zu Gerste, den KESSLER in seiner Arbeit bestätigt hat [101].

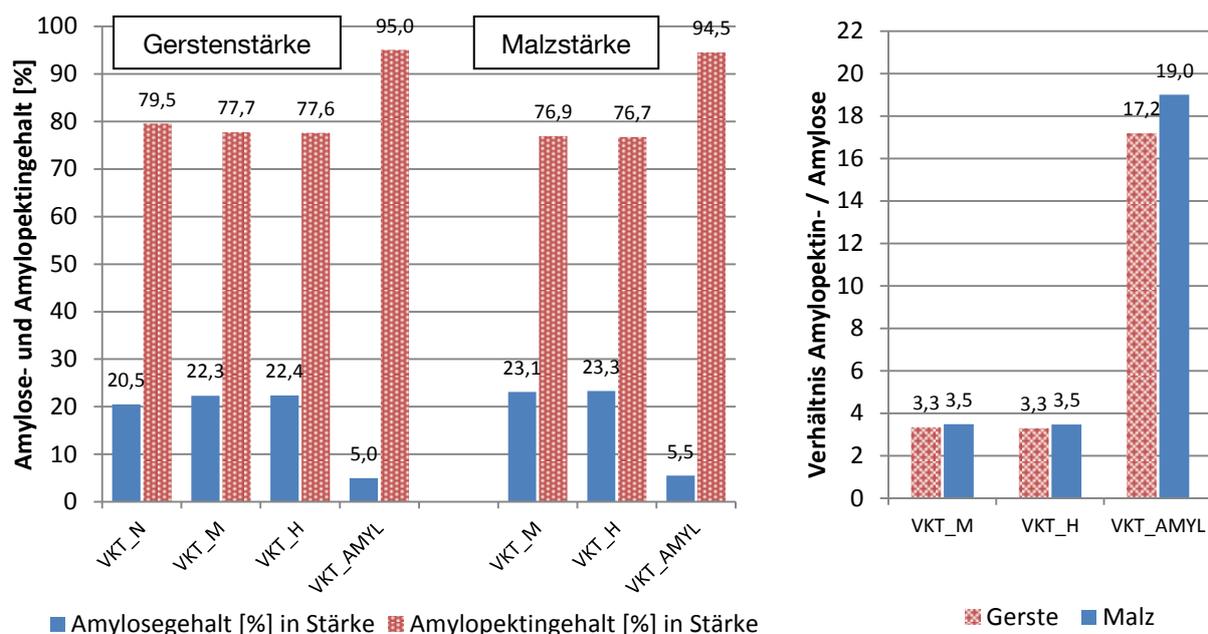


Abbildung 26: Übersicht Amylose- und Amylopektingehalt von Gerste und Malz

4.1.1.2.2 Kristallinität

Native Stärkekörner besitzen einen kristallinen Anteil von 15–45 % [247], verantwortlich für die teilweise Kristallinität der Stärkekörner ist die Amylopektinfraktion [98]. Eine gängige Methode zur Quali- und Quantifizierung des kristallinen Anteils von Stärke stellt die Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) dar.

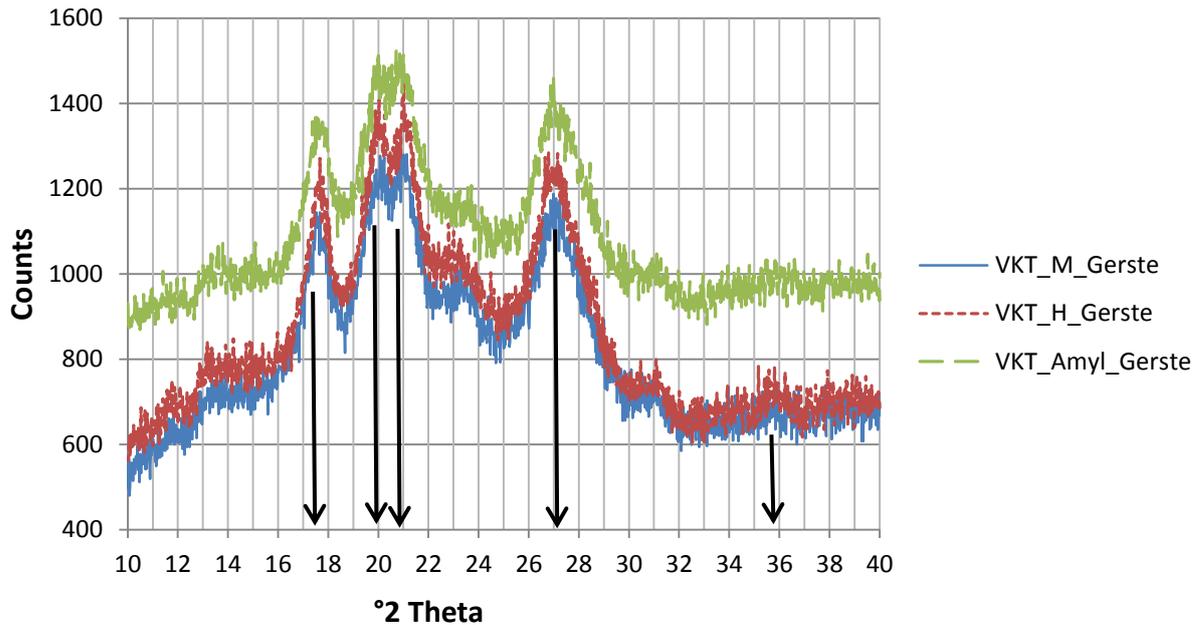


Abbildung 27: Röntgenbeugungsspektren (XRD) Gerste

Abbildung 27 zeigt die Röntgenbeugungsmuster der aus den Gersten VKT_M, VKT_H und VKT_Amyl extrahierten Stärken. Die im Bereich von 17,7; 20,0; 21,0; 27,0 und 35,8 °2 Theta auftretenden Peaks sind typisch für Cerealienstärken. Die Fläche unter der Kurve, welche Auskunft über die Kristallinität der Probe gibt [190], folgt der VKT der jeweiligen Probe. Die Probe VKT_Amyl mit der höchsten VKT besitzt den höchsten Anteil, die Probe VKT_M, mit der geringsten VKT der Gersten dieser Versuchsreihe, den niedrigsten Anteil an kristalliner Substanz. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen von Stärken verschiedenen botanischen Ursprungs überein, in denen dem Grad an Kristallinität [193], bzw. der Menge an kristalliner Substanz innerhalb der Stärkekörner [129] und vor allem der Perfektion der inneren Ordnung der kristallinen Bereiche innerhalb der Amylopektinmoleküle [152, 176, 218] einen Einfluss auf die VKT zugeschrieben wird.

Der deutliche Unterschied der Röntgenbeugungsmuster der Gersten zeigt sich in den Malzen nur für das, aus der amylopektinreichen Gerste hergestellte, Malz VKT_Amyl (vgl. Abbildung 28). Die Spektren der übrigen Malze variieren nur minimal. Auch wenn die Ergebnisse der Gersten darauf hindeuten, kann mit dieser Versuchsreihe somit nicht zweifelsfrei geklärt werden, inwieweit sich die Kristallinität, bedingt durch Unterschiede in der Amylopektinstruktur, auf das Verkleisterungsverhalten der Stärkekörner auswirkt.

Ein weiterer Faktor, welcher mittels XRD untersucht wurde, ist die Veränderung der Stärkekristallinität durch den Mälzungsprozess. Die Peaks aller Malze treten an identischen Positionen auf, wie bei den entsprechenden Gerstenmustern.

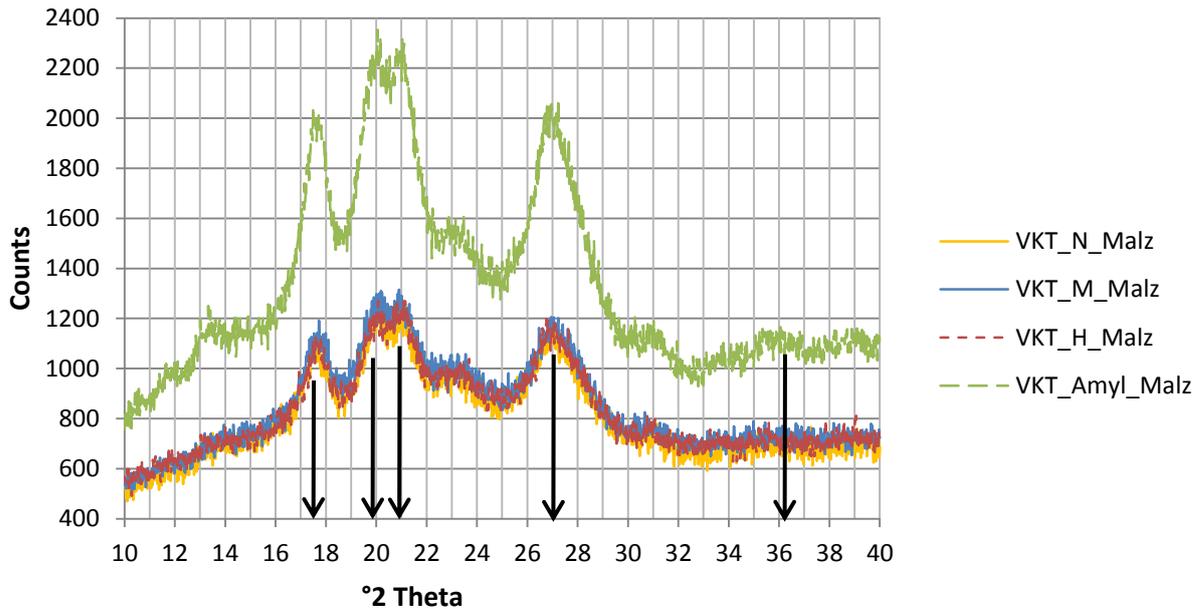


Abbildung 28: XRD Spektren Malze

Trotzdem sind in den Mustern zwischen Gerste und zugehörigem Malz Abweichungen im Beugungsmuster erkennbar, die eine Veränderung des kristallinen Gefüges durch die Mälzung belegen (vgl. Abbildung 29).

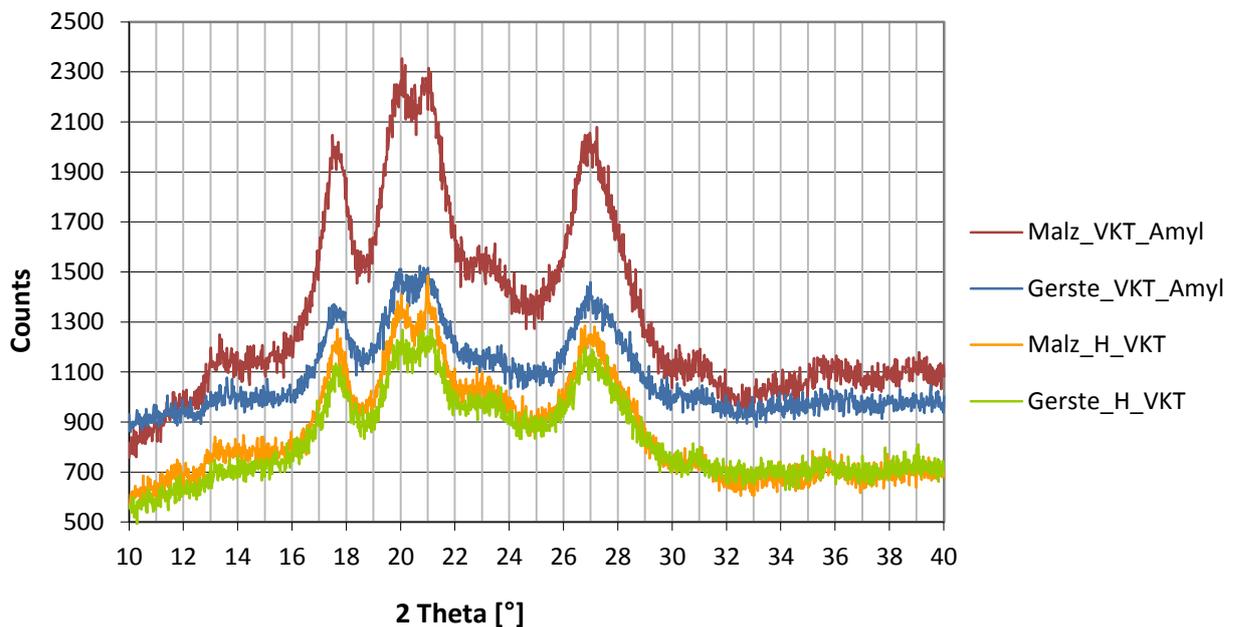


Abbildung 29: Röntgenbeugungsspektren Vergleich Gerste – Malz

Bedingt durch den Mälzungsprozess erhöht sich der kristalline Anteil des Malzes. Dieses Phänomen kann auf den unter Abschnitt 2.5.2.2 beschriebenen Annealing Prozess zurückgeführt werden. JAYAKODY schreibt Annealing vielfältige Auswirkungen auf das Stärkekorn zu [94]. So werden durch diesen Prozess Morphologie, Zusammensetzung, Kristallinität, Quellverhalten, Verkleisterungscharakteristik, Viskosität und die Angreifbarkeit durch Amylasen der Stärkekörner beeinflusst. Die in der Literatur für eine Vielzahl von

untersuchten Stärken, publizierten Ergebnisse sind eindeutig: Annealing bewirkt demnach eine Erhöhung der VKT [58, 81, 90, 103, 106, 109, 112, 114, 125, 204, 224, 225] und ist somit, wie das zuvor beschriebene Verhältnis aus Amylose und Amylopektin, ein Hinweis für das unterschiedliche Verkleisterungsverhalten von Gerste und Malz.

4.1.1.2.3 Lipidgehalt

In Abbildung 30 ist der Zusammenhang zwischen dem Lipidgehalt der Malzmehlproben und deren VKT dargestellt. Für diese Versuchsreihe zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Lipidgehalt und der VKT. Die Malze VKT_H und VKT_Amyl mit der höchsten VKT dieser Versuchsreihe, weisen einen deutlich höheren Fettgehalt in der Trockensubstanz auf, als das Malz VKT_N und VKT_M (vgl. Abbildung 30).

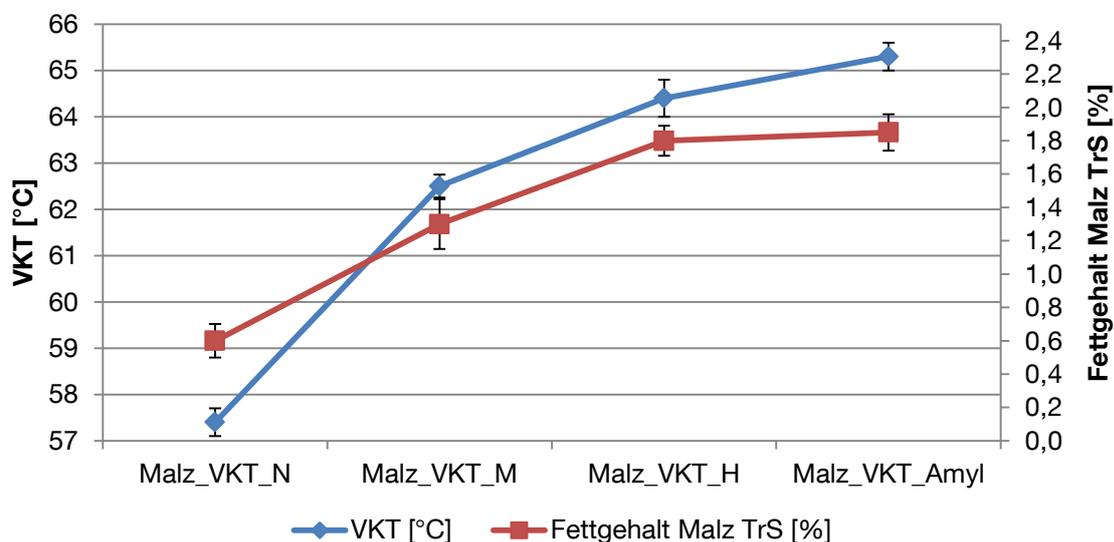


Abbildung 30: Einfluss des Fettgehaltes auf VKT (n=3)

Unter der Annahme, dass der absolute Lipidgehalt mit der Amylose-Lipid-Konzentration korreliert, steht dieses Ergebnis im Einklang mit einer Studie von JANE, welche eine Erhöhung der VKT mit zunehmendem Amylose-Lipid Gehalt belegt [92].

Lipidextraktion

Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung des Einflusses des Lipidgehaltes von Stärke auf die Verkleisterungscharakteristik stellt die gezielte Entfernung der Lipidfraktion dar. Das Ergebnis einer Entfettung der Stärke mittels überkritischem CO₂ (vgl. Abschnitt 3.2.2) ist in Tabelle 8 dargestellt.

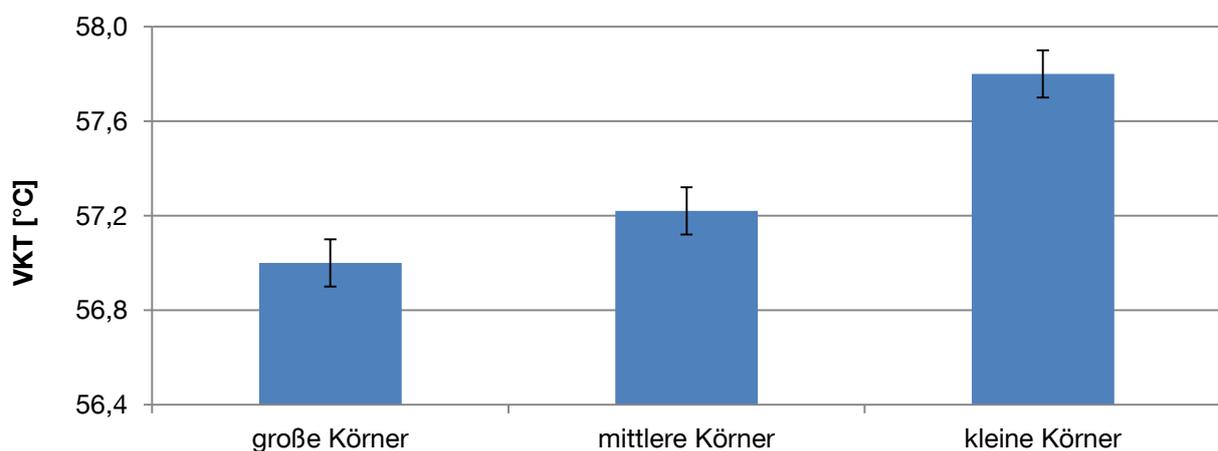
Tabelle 8: Auswirkung Entfettung auf VKT, gemessen mittels DSC (n=3)

Plansichter	VKT Malz „VKT_N“ [°C]	VKT Malz „VKT_N“ (enfettet) [°C]
Pudermehl	57,5	57,6
Sieb MW 0,125 mm	59,3	59,2
Sieb MW 0,250 mm	59,4	59,4

Zwar unterscheiden sich die Sieb-Fractionen hinsichtlich ihrer VKT, die Entfettung zeigt in diesem Versuch jedoch keinerlei Wirkung auf das Verkleisterungsverhalten des Mehles. In allen Sortierungen ist die VKT vor und nach der Extraktion identisch. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Studien von MARSHALL [139] und LIANG [120] die für Stärke, welche mittels Chloroform-Methanol entfettet wurde, eine Verringerung der VKT um 1–2 °C angeben. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür ist, dass durch die CO₂- Extrahierung lediglich freie Fettsäuren und nicht die mit Amylose komplex gebundenen Lipide ausgetrieben werden.

4.1.1.2.4 Stärkekorngrößenverteilung

Mittels Sedimentationsanalyse wurde aus Gerstenmalz VKT_N extrahierte Stärke in drei Stärkekorngrößenfraktionen separiert. Das Ergebnis der VKT Bestimmung der einzelnen Fraktionen belegt, dass die VKT für kleine Gerstenstärkekörner signifikant höher ist als die für Große (vgl. Abbildung 31).

**Abbildung 31: Zusammenhang VKT und Stärkekorngröße (n=3)**

In der Literatur sind teilweise widersprüchliche Angaben zum Verkleisterungsverhalten und zur Temperatur, bei welcher die Verkleisterung großer und kleiner Stärkekörner einsetzt, zu finden. Die Mehrzahl von Untersuchungen an Stärken unterschiedlichen botanischen Ursprungs führt jedoch zu dem Ergebnis, dass kleinere B-Typ Stärkekörner bei höheren Temperaturen verkleistern als größere A-Typ Körner [8, 99, 107, 130, 134, 157].

Für Gerstenmalzstärke konnte in dieser Versuchsreihe ein vergleichbarer Zusammenhang wie in den genannten Studien gefunden werden.

4.1.1.2.5 Morphologische Unterschiede

4.1.1.2.5.1 Aufgereinigte Stärke

Die elektronenmikroskopische Vergrößerung der aus Gerste und Malz gewonnenen Stärke, ist in Abbildung 32 bis Abbildung 35 dargestellt. Die großen Stärkekörner aller Muster zeigen die für Gerstenstärke typische Linsenform. An der Kornoberfläche der Malze sind die durch den amylolytischen Abbau der Stärkekörner während der Mälzung entstandenen Poren zu erkennen. Deutliche morphologische Unterschiede zwischen Gersten und Malzen unterschiedlicher VKT sind nicht auszumachen.

Gerste

Malz

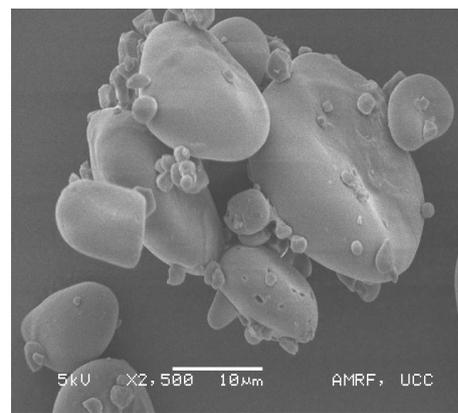


Abbildung 32: Stärkekörner Malz VKT_N; 2500x vergrößert

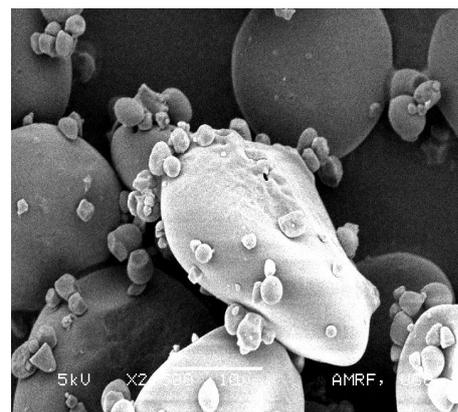
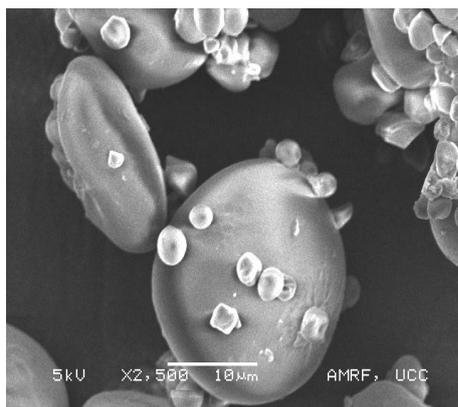


Abbildung 33: Stärkekörner Gerste und Malz VKT_M; 2500x vergrößert

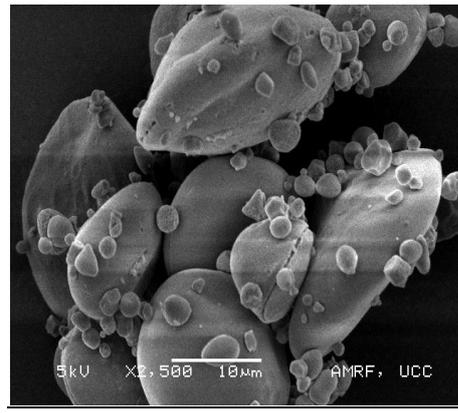
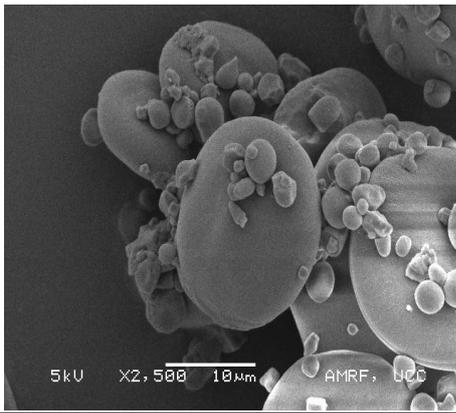


Abbildung 34: Stärkekörner Gerste und Malz VKT_H; 2500x vergrößert

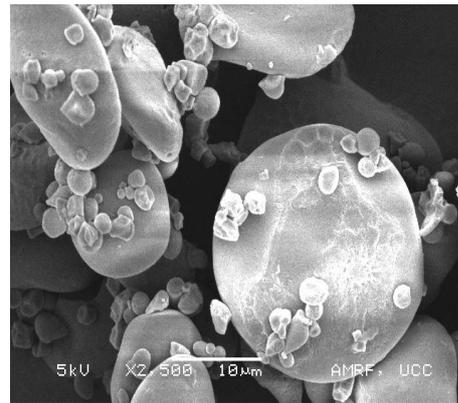
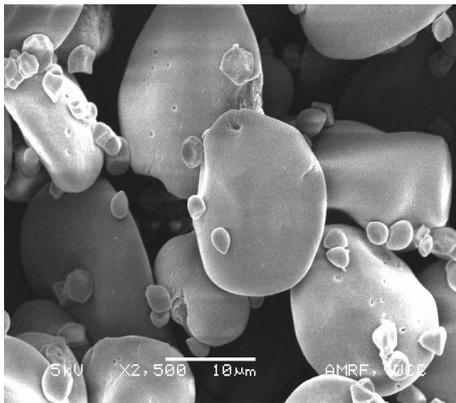


Abbildung 35: Stärkekörner Gerste und Malz VKT_Amyl; 2500x vergrößert

Im nächsten Schritt wurde aus den Aufnahmen der Stärkemuster das Verhältnis aus kleinen und großen Stärkekörnern untersucht. Abbildung 36 bis Abbildung 39 zeigen die untersuchten Malzstärken in 500- facher und 1000- facher Vergrößerung. Auffällig ist, dass in den Bildausschnitten der Probe Malz_VKT_N deutlich weniger kleine Stärkekörner zu sehen sind, als bei den Mustern mit höherer VKT. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.1.2.4, in welchem belegt werden konnte, dass kleine Stärkekörner bei höheren Temperaturen verkleistern als große Körner, ist dies ein Hinweis darauf, dass das Verhältnis aus kleinen und großen Stärkekörnern direkt Einfluss auf die gemessene VKT eines Stärkemusters nimmt.

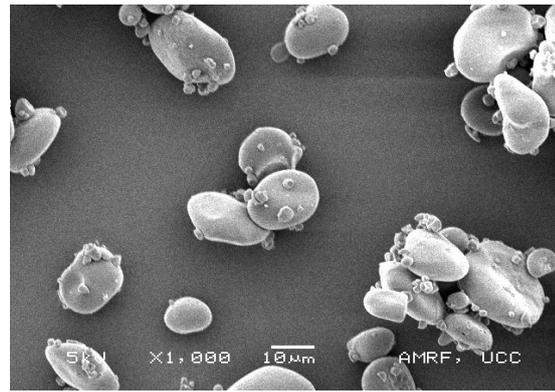
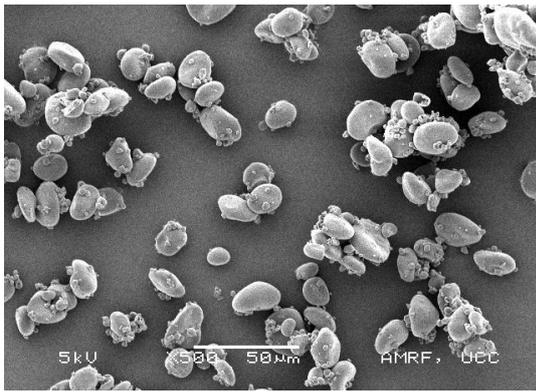


Abbildung 36: Stärkeköerner Malz VKT_N; 500x, 1000x vergrößert

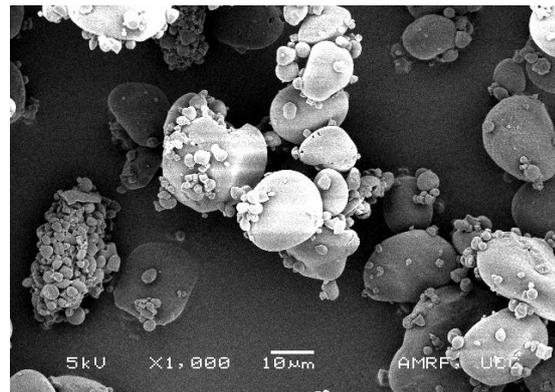
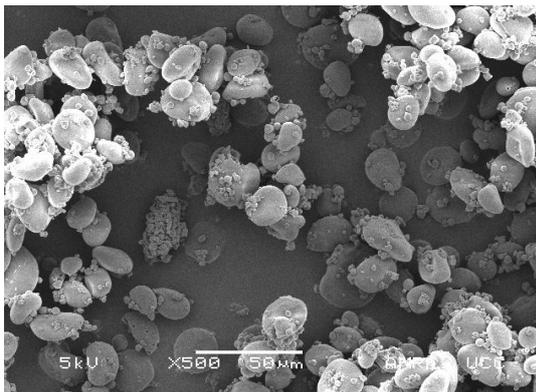


Abbildung 37: Stärkeköerner Malz VKT_M; 500x, 1000x vergrößert

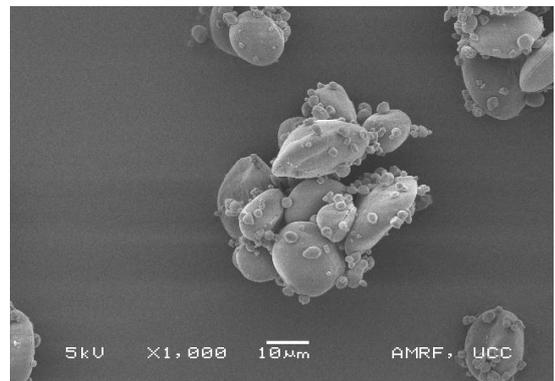
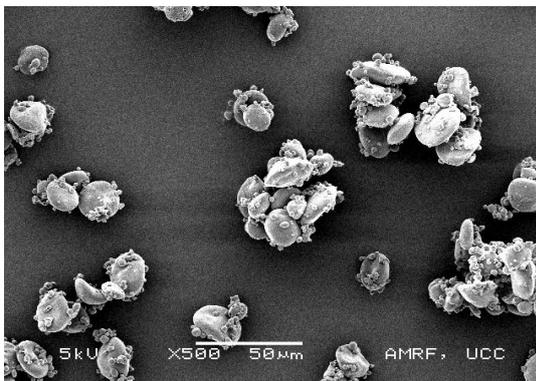


Abbildung 38: Stärkeköerner Malz VKT_H; 500x, 1000x vergrößert

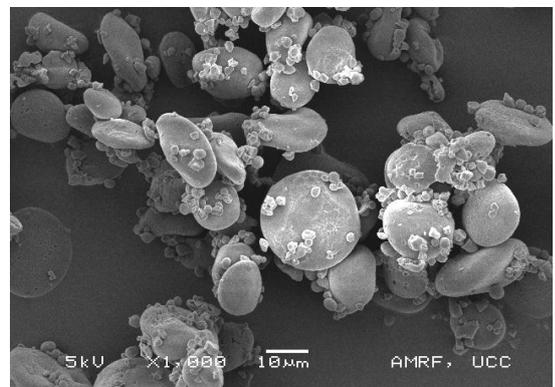
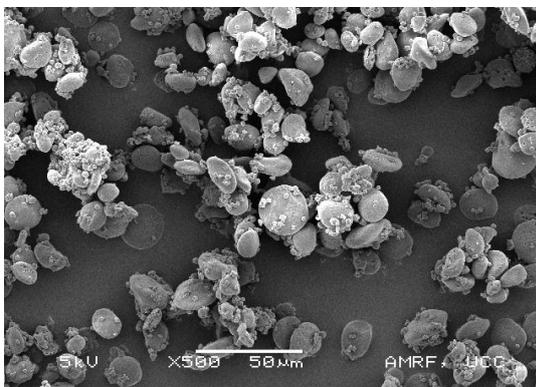


Abbildung 39: Stärkeköerner Malz VKT_Amyl; 500x, 1000x vergrößert

4.1.1.2.5.2 Gersten- und Malzkörner

Abbildung 42 zeigt Aufnahmen längs aufgeschnittener Körner der Gersten VKT_N und VKT_Amyl. Untereinander angeordnet sind Aufnahmen des Endosperm an Position 2 (vgl. Abbildung 21) mit 1000- und 2500-facher Vergrößerung. Ein deutlicher Unterschied, der besonders in der 1000-fachen Vergrößerung sichtbar wird, ist die Anzahl kleiner Stärkekörner. Die Aufnahmen der Gerste VKT_N, die Probe mit der niedrigsten VKT, zeigen im Vergleich zu VKT_Amyl, der Probe mit der höchsten VKT, weniger kleine Stärkekörner. Dieses Ergebnis spiegelt das der aufgereinigten, reinen Stärken wider (vgl. Abschnitt 4.1.1.2.6).

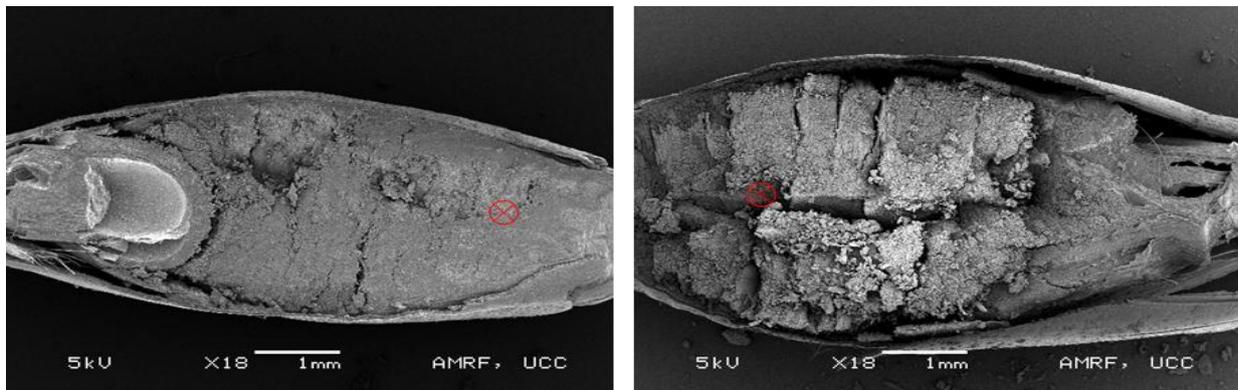


Abbildung 40: Gerste VKT_N und VKT_Amyl; 18x vergrößert

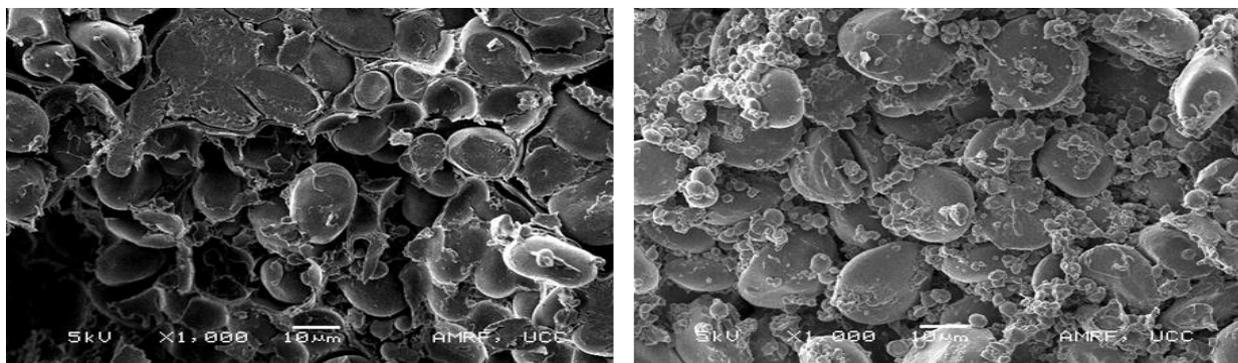


Abbildung 41: VKT_N und VKT_Amyl; 1000x vergrößert

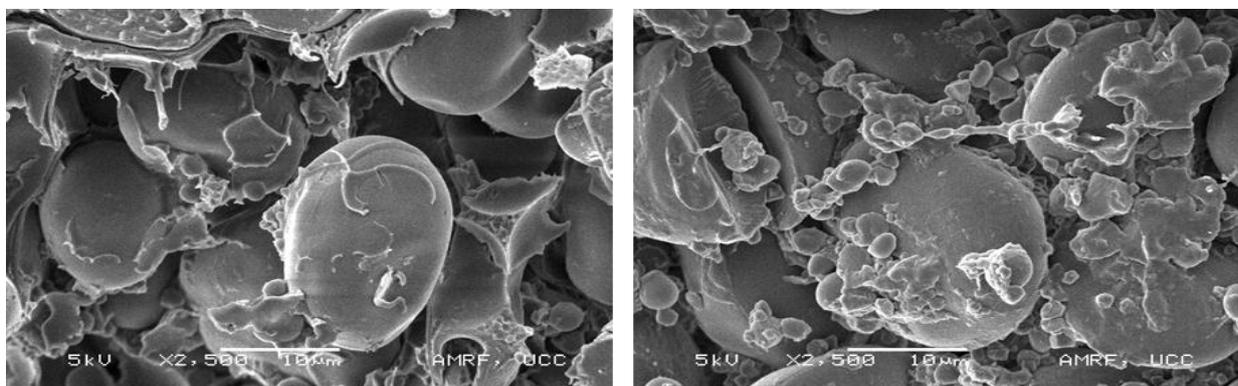
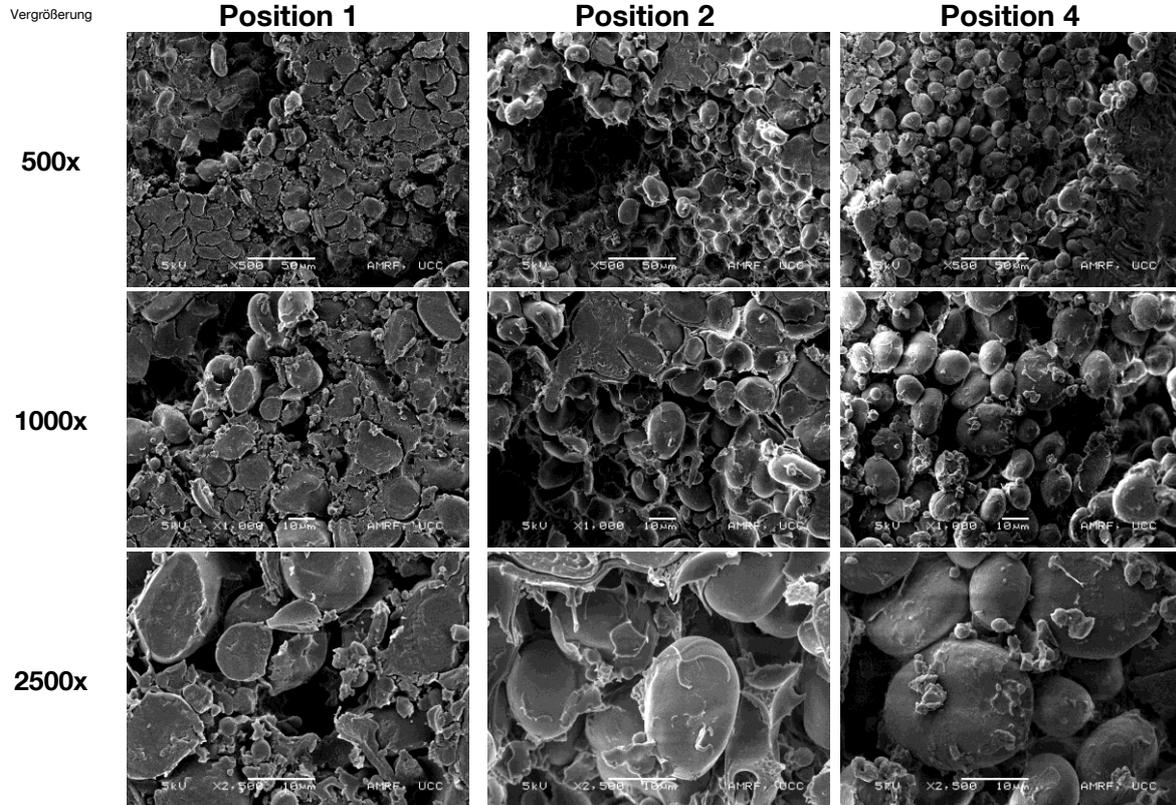


Abbildung 42: VKT_N und VKT_Amyl; 2500x vergrößert

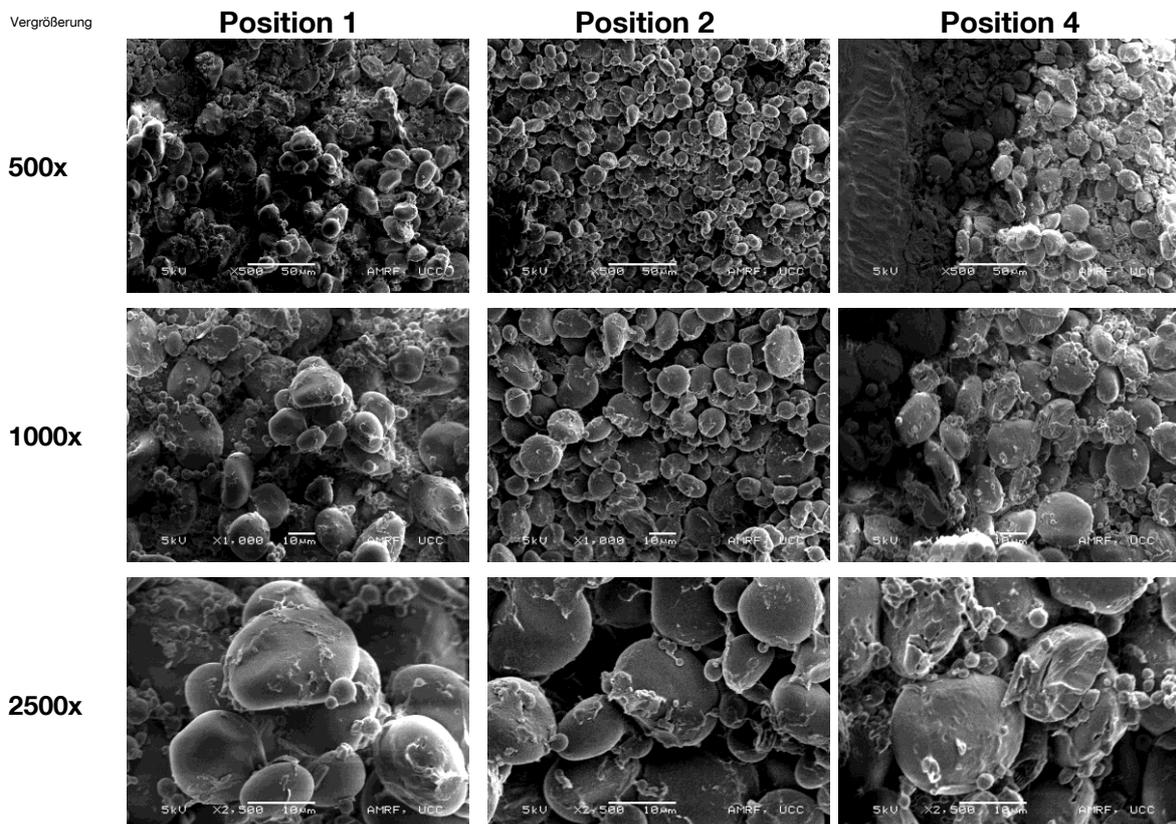
Die Gegenüberstellung der mikroskopischen Untersuchung der Malze VKT_N, VKT_M, VKT_H und VKT_Amyl ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Positionen 1 bis 3

zeigen Aufnahmen im Mehlkörper nahe des Keimlings (1), im Mehlkörper in der Kornspitze (2) und nahe der Aleuronschicht in der Kornmitte (3).

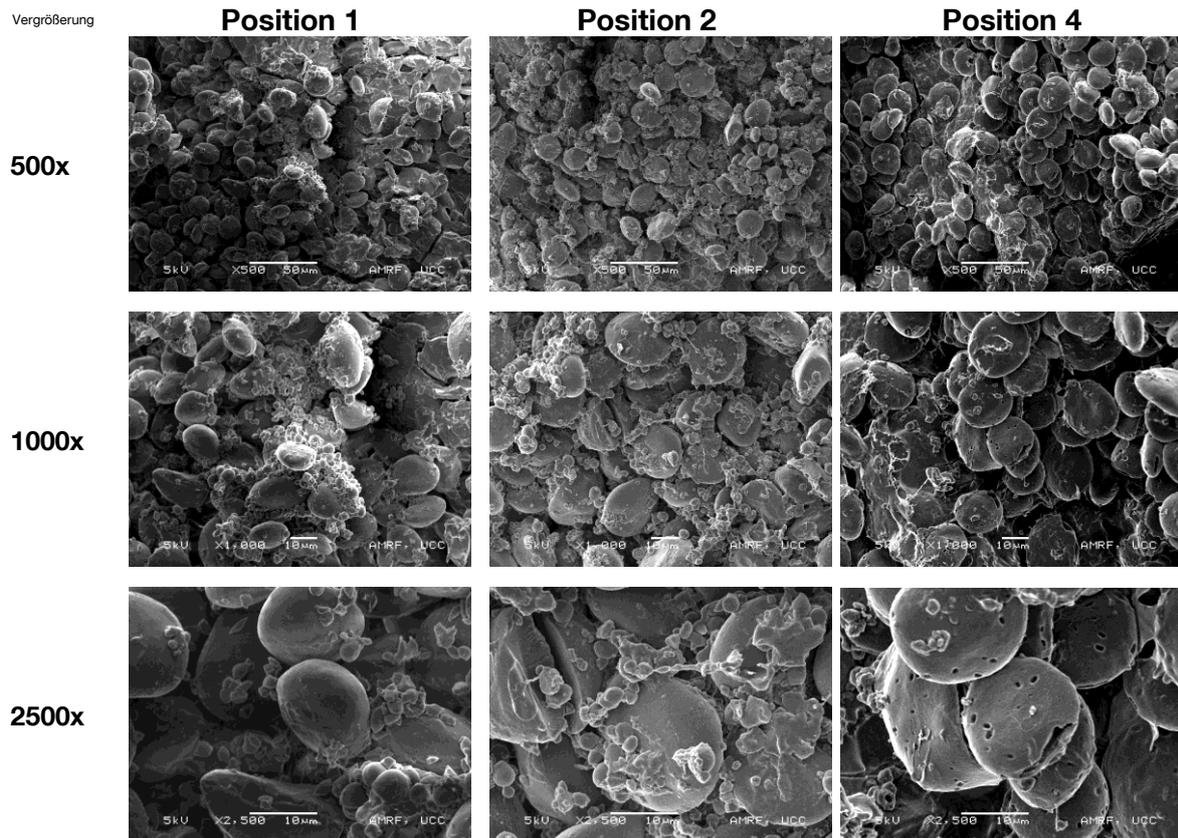
Malz VKT_N (niedrigste VKT)



Malz VKT_M (mittlere VKT)



Malz VKT_H (hohe VKT)



Malz VKT_Amyl (höchste VKT)

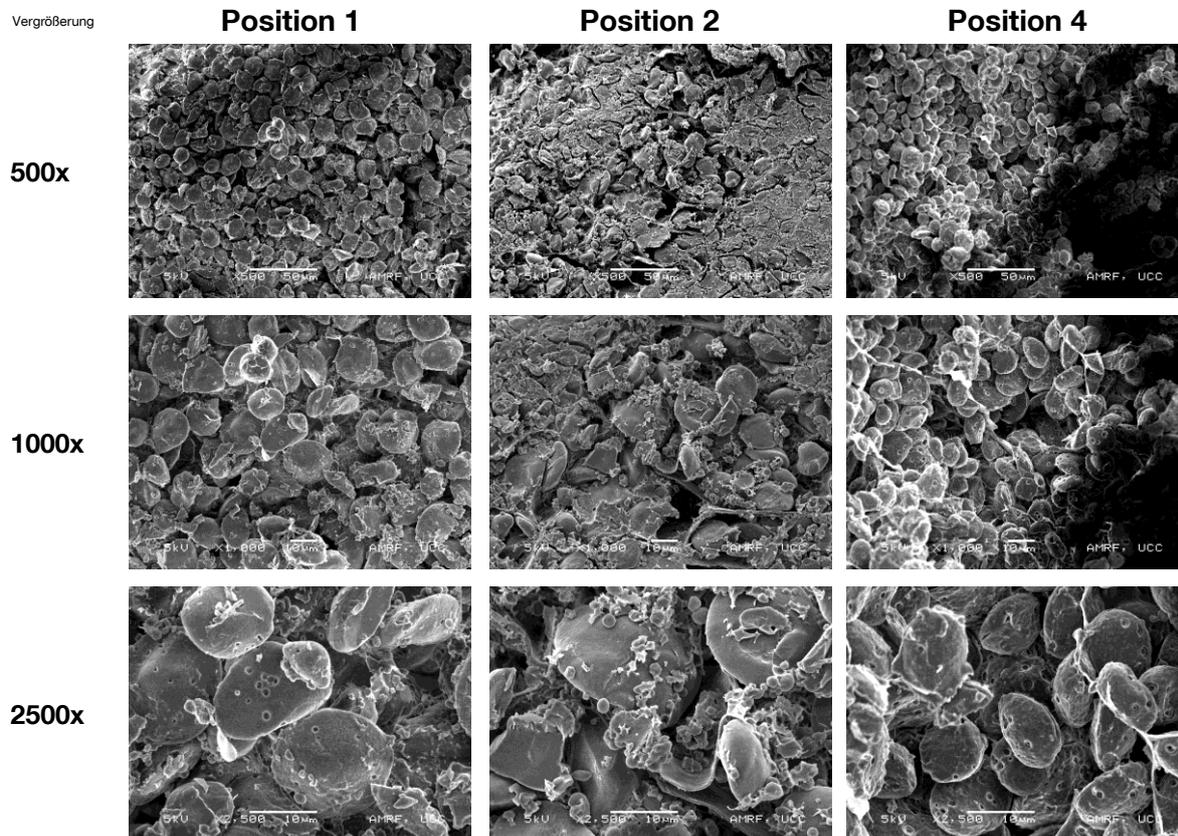


Abbildung 43: mikroskopischen Untersuchung der Malze VKT_N, VKT_M, VKT_H

Die Aufnahmen der Malzkörner in dieser Versuchsreihe demonstrieren, wie bereits die Untersuchung der reinen Stärken und der Gerstenrohfrucht, den Zusammenhang zwischen steigender VKT und einer größeren Anzahl an kleinen Stärkekörnern. Um diese optische Abschätzung analytisch zu belegen, wurde im Folgenden die Partikelgrößenverteilung der reinen Stärken ermittelt.

4.1.1.2.6 Partikelgrößenanalyse

Abbildung 44 zeigt die Verteilungssumme Q_3 der aus den Proben VKT_N, VKT_M, VKT_H und VKT_Amyl extrahierten Stärkekörner. Die Verteilungssumme Q_3 stellt hierbei den prozentualen Anteil an Stärkekörnern einer bestimmten Größe an der Gesamtheit aller Stärkekörner dar.

Der Verlauf der Größenverteilung zeigt für alle Gersten- und Malzmuster den für Cerealienstärke typischen bimodalen Verlauf [20, 136]. Kleine Stärkekörner weisen einen Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$, Große einen Durchmesser von $10\text{--}40 \mu\text{m}$ auf (vgl. Abbildung 44).

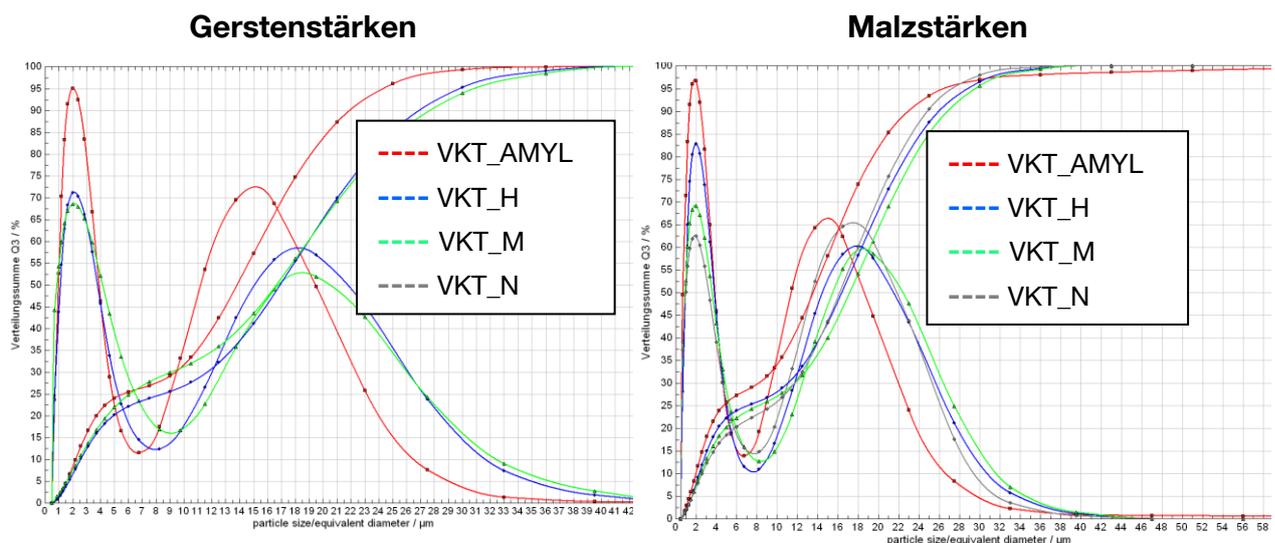


Abbildung 44: Stärkekorn - Größenverteilung

Der Relativgehalt kleiner Stärkekörner entspricht exakt dem Verlauf der VKT der jeweiligen Probe (vgl. Abbildung 44, Abbildung 45). VKT_Amyl, das Muster mit der höchsten VKT der Versuchsreihe, hat den größten Anteil an kleinen Körnern. VKT_N, das Muster mit der niedrigsten VKT der Versuchsreihe dementsprechend den geringsten Anteil an Körnern $< 10 \mu\text{m}$. Dieses Ergebnis stützt die, anhand der mikroskopischen Voruntersuchung getroffene Annahme, dass ein geringerer relativer Anteil an kleinen Körnern eine niedrigere VKT zur Folge hat.

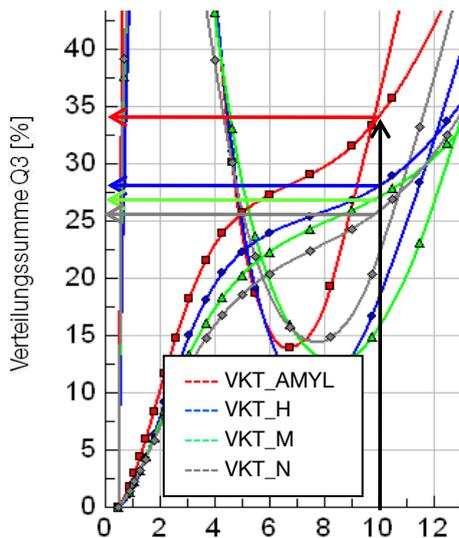


Tabelle 9: Zusammenhang zwischen Stärke Korngröße und VKT

Muster	Anteil an Stärke Körnern < 10 µm [%]	VKT [°C]
VKT_N	25,5	57,4
VKT_M	26,5	62,5
VKT_H	28,0	64,4
VKT_Amyl	34,0	65,3

Abbildung 45: Stärke Korn – Größenverteilung (Ausschnitt)

4.1.1.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „chemische und physikalische Stärkeeigenschaften“

Ziel dieses Arbeitspunktes war für Gersten, Gerstenmalzmehle und daraus extrahierter Stärke chemisch- physikalische Unterschiede zu ermitteln, welche sich auf das Verkleisterungsverhalten auswirken. Eine systematische Ableitung des unterschiedlichen Verkleisterungsverhaltens der untersuchten Proben aus dem Relativgehalt an Amylose oder Amylopektin ist innerhalb dieser Versuchsreihe nicht möglich.

Röntgenbeugungsanalysen der reinen Gerstenstärken zeigen, dass die Kristallinität der VKT der jeweiligen Probe folgt. Die Probe VKT_Amyl mit der höchsten VKT besitzt den höchsten Anteil, die Probe VKT_M, mit der geringsten VKT der Gersten in dieser Versuchsreihe, den niedrigsten Anteil an kristalliner Substanz. Unter Berücksichtigung, dass die wachsige Gerste VKT_Amyl eine Gerste mit deutlich höherem Anteil an Amylopektin ist, belegt dieses Ergebnis, dass die VKT in direktem Zusammenhang mit der Kristallinität und Struktur des Amylopektinanteils der Stärkekörner steht. Der deutliche Unterschied der Röntgenbeugungsmuster der Gersten zeigt sich in den Malzen nur für das, aus der amylopektinreichen Gerste hergestellte, Malz VKT_Amyl_Malz. Die Spektren der übrigen Malze variieren nur minimal. Anhand der XRD-Spektren kann somit nur für Gerste gezeigt werden, dass sich die Kristallinität, bedingt durch Unterschiede in der Amylopektinstruktur, auf das Verkleisterungsverhalten der Stärkekörner auswirkt.

Für die durchgeführte Versuchsreihe besteht ein signifikanter Zusammenhang zwischen absolutem Fettgehalt und der VKT. Je höher der Lipidgehalt der Probe, umso höher die gemessene VKT. Im Widerspruch hierzu steht der Versuch der gezielten Entfettung von

Malzmehlproben und die anschließende Bestimmung deren VKT. Die Lipidfraktion des Malzmehls der Probe VKT_N wurde durch eine Extrahierung mit überkritischem Kohlendioxid entfernt. Die Entfettung zeigt in diesem Versuch keinerlei Wirkung auf das Verkleisterungsverhalten des Mehles. Die VKT vor und nach der Extraktion ist identisch. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass Lipide, die mit Amylose komplex gebunden sind, durch die CO₂- Extrahierung nicht ausgetrieben werden.

Ein Aspekt, der in der Literatur kontrovers diskutiert wird, ist der Zusammenhang zwischen der Stärkekorngröße und der VKT. So gibt es für Gerstenstärke unterschiedliche Methoden und Untersuchungen, allerdings wurde kein eindeutiger Zusammenhang nachgewiesen.

Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde Stärke mittels Sedimentationsanalyse in unterschiedliche Korngrößenfraktionen aufgetrennt. Die gewonnenen Fraktionen wurden auf ihr Verkleisterungsverhalten hin überprüft. Es konnte für Gerstenmalzstärke eindeutig belegt werden, dass die VKT für kleine Stärkekörner signifikant höher ist als die für Große.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, inwieweit sich Stärkekörner von Stärken mit unterschiedlicher VKT hinsichtlich ihrer Morphologie und vor allem in ihrem Verhältnis aus großen und kleinen Stärkekörnern unterscheiden. Zusätzlich zur visuellen Abschätzung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde hierzu die Partikelgrößenverteilung von reinen Stärken unterschiedlicher VKT mittels Laserbeugung bestimmt. Der Relativgehalt kleiner Stärkekörner entspricht exakt dem Verlauf der VKT der jeweiligen Probe. Das Muster mit der höchsten VKT der Versuchsreihe hat den größten Anteil an kleinen Körnern. Das Muster mit der niedrigsten VKT der Versuchsreihe weist dementsprechend den geringsten Anteil an Körnern < 10 µm auf. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnis, dass kleine Stärkekörner bei höheren Temperaturen verkleistern als große Körner, kann hiermit für Gerstenmalzstärke erstmals belegt werden, dass das Verhältnis aus kleinen und großen Stärkekörnern direkt Einfluss auf die gemessene VKT eines Stärkemusters nimmt.

4.1.2 Einfluss von Gerstensorte, Standort und Jahrgang des Anbaus auf die Stärkeverkleisterung

4.1.2.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Einfluss von Gerstensorte, Standort und Jahrgang“

Ziel des folgenden Arbeitspunktes war aufzuklären, inwieweit sich Gerstensorte, Standort und Jahrgang auf die VKT von Gerstenmalz auswirken. Der Einfluss der Gerstensorte und des Anbaustandortes auf das Verkleisterungsverhalten wurde aufbauend auf die Untersuchungen von KESSLER [101] anhand von Mustern aus der Wertprüfung des Bundessortenamtes 2006 und 2009 bestimmt. Aus dem Jahrgang 2006 standen aus dem Prüfungssortiment fünf Muster von sieben Standorten, aus dem Jahrgang 2009 fünf Muster von acht Standorten zur Verfügung.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Überprüfung des Einflusses der Sorte und des Standortes des Anbaus auf die VKT wurden Jahrgangseffekte auf das Verkleisterungsverhalten der Stärke untersucht. Hierzu wurde die VKT von Sorten, die mehrjährig an einem Standort angebaut wurden, über die verschiedenen Jahrgänge verglichen. Da die Faktoren Standort/Bodenqualität und Sorte in dieser Betrachtung identisch sind, können Unterschiede in der VKT dem Standort, bzw. den jahrgangsbedingt unterschiedlichen klimatischen Aufwuchsbedingungen zugeordnet werden.

Die VKT der untersuchten Muster wurde mittels DSC bestimmt. Alle Analysen wurden zweifach ausgeführt und bei Abweichung größer als des in Abschnitt 3.2.4.2 dargestellten Konfidenzintervalles mit einer dritten Messung abgesichert. Zusätzlich zur VKT wurden innerhalb dieser Versuchsreihe die Peaktemperatur und die zur Verkleisterung benötigte Enthalpie ΔH ausgewertet.

Die Darstellung der Ergebnisse zum Einfluss der Gerstensorte und des Anbaustandortes erfolgt mit der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Box-Whisker Darstellung. Unterschiede zwischen den Verteilungen wurden mit einer Software gestützten Varianzanalyse und einem anschließenden multiplen Mittelwertsvergleich auf signifikante Unterschiede (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0,05$) bei einem einheitlichen kritischen Mittelwertsunterschied getestet (vgl. Abschnitt 3.1.4).

4.1.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „Einfluss von Gerstensorte, Standort und Jahrgang“

4.1.2.2.1 Einfluss der Gerstensorte auf das Verkleisterungsverhalten

4.1.2.2.1.1 Wertprüfung 2006

In Abbildung 46 sind die Boxplot-Verteilungen der VKT der untersuchten Muster in Abhängigkeit der Sorte dargestellt. Die Werte der Sorten Barke sind weitgehend normalverteilt, streuen aber mit einem Unterschied von 1,4 °C zwischen Min und Max am stärksten. Die Lage des Medians der Sorten Braemar, Marthe und Pasadena veranschaulicht, dass sich innerhalb der Gesamtheit der Messergebnisse der jeweiligen Sorte, überproportional häufig niedrigere Werte als der Mittelwert befinden. Somit kann die Aussage getroffen werden, dass wenige Muster mit sehr hoher VKT für diese Sorte den Mittelwert überproportional stark erhöhen. Für die Sorte Aurigia gilt genau das Gegenteil. Innerhalb der Verteilung finden sich überproportional häufig höhere Werte als der des Mittelwertes, einige Muster mit sehr niedriger VKT führen für diese Sorte zur geringsten VKT aller in dieser Versuchsreihe untersuchten Sorten.

Die Sorte Pasadena hebt sich hinsichtlich ihrer mittleren VKT von den übrigen Sorten deutlich ab. Die Ergebnisse der ANOVA, wie aus Tabelle 10 entnommen werden kann, bestätigen dies.

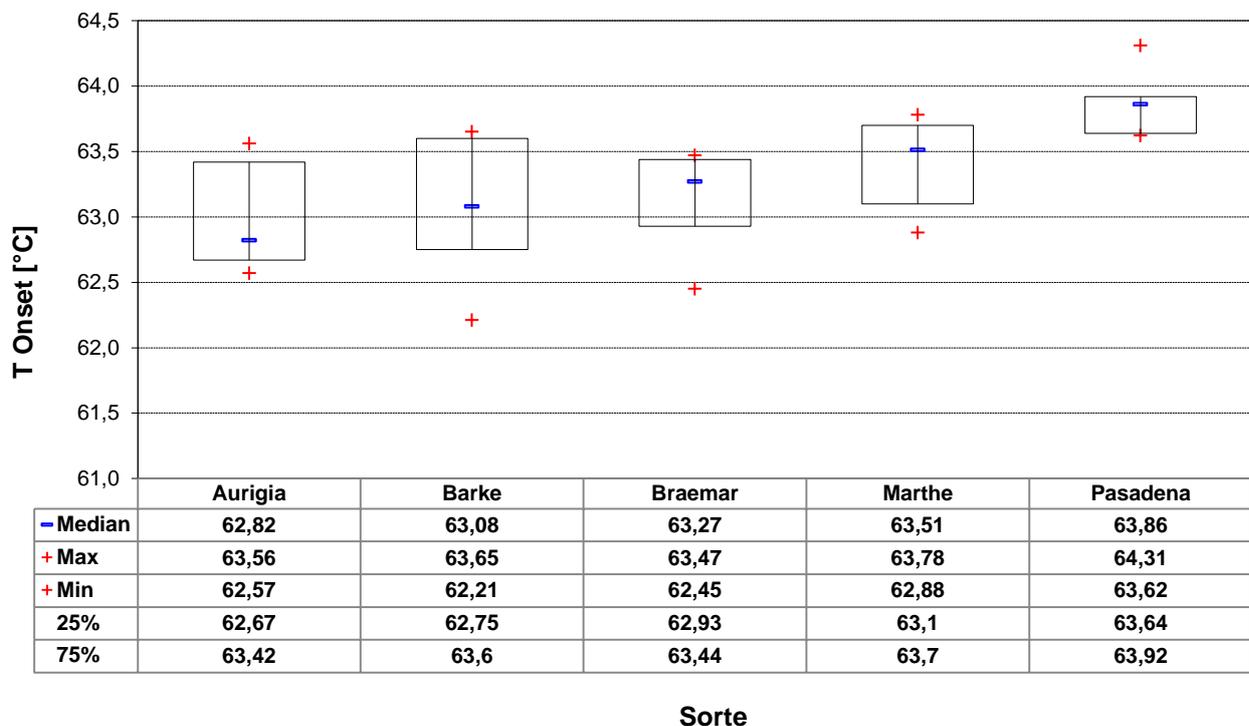


Abbildung 46: Verteilung der Onset-Temperatur (VKT) von Malz in Abhängigkeit der Sorte

Die Sorte Pasadena unterscheidet sich bei einer, mittels multipler Varianzanalyse festgestellten, kritischen Mittelwertdifferenz von 0,56 °C signifikant von den Sorten Aurigia, Barke und Braemar (vgl. Tabelle 10). Über alle Standorte verteilt ist der Mittelwert der VKT (63,86 °C) der Sorte Pasadena signifikant höher als der der Sorten Aurigia, Barke und Braemar. Zwischen Pasadena und Marthe besteht kein signifikanter Unterschied.

Tabelle 10: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur von Malz in Abhängigkeit der Sorte

	Mittelwert [°C]	Aurigia	Barke	Braemar	Marthe	Pasadena
Aurigia	63,01	----				
Barke	63,09	nein	----			
Braemar	63,14	nein	nein	----		
Marthe	63,39	nein	nein	nein	----	
Pasadena	63,86	ja	ja	ja	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,56

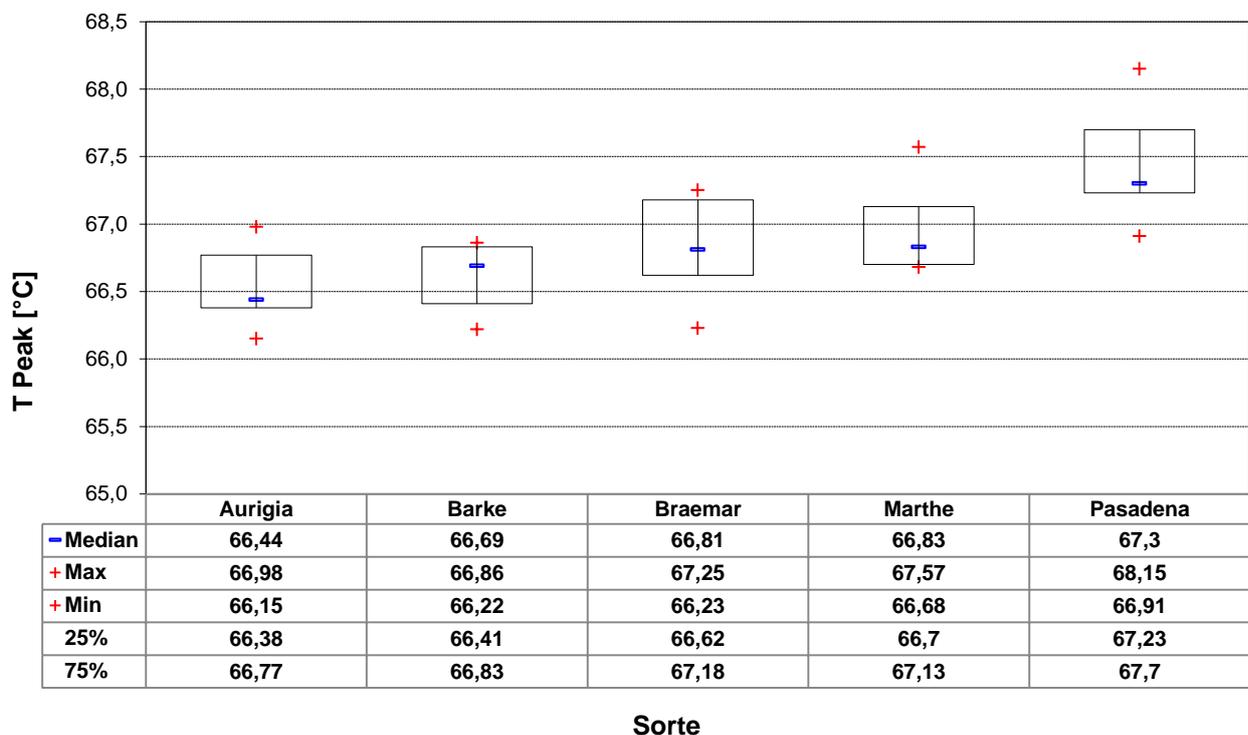


Abbildung 47: Verteilung der Peaktemperatur von Malz in Abhängigkeit der Sorte

Die Peaktemperatur ist die Temperatur, an welcher der Verkleisterungspeak sein Maximum aufweist. Die Peaktemperatur lässt Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Stärkestruktur zu. Sie gilt als Maß für die Perfektion der Amylopektinkristalle [216] und ist somit neben der Onset Temperatur, die den Verkleisterungsbeginn kennzeichnet, eine weitere Größe zur Beschreibung des Verkleisterungsverhaltens von Stärke.

Tabelle 11: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peak-Temperatur von Malz in Abhängigkeit der Sorte

	Mittelwert [°C]	Aurigia	Barke	Braemar	Marthe	Pasadena
Aurigia	66,55	----				
Barke	66,61	nein	----			
Braemar	66,83	nein	nein	----		
Marthe	66,93	ja	nein	Nein	----	
Pasadena	67,45	ja	ja	Ja	ja	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,36

Das Ergebnis der multiplen Varianzanalyse in Tabelle 11 verdeutlicht, dass die Peaktemperatur der Sorte Pasadena signifikant höher ist als die der anderen, in dieser Reihe, untersuchten Sorten. Zwischen den Sorten Marthe und Aurigia besteht ebenfalls eine statistisch nachweisbare Differenz hinsichtlich der Peaktemperatur.

Eine weitere Größe zur Beschreibung der Verkleisterungscharakteristik einer Stärke ist die Schmelzenthalpie ΔH . Sie ist ein Maß für die Menge an Amylopektinkristallen innerhalb der Probe [216].

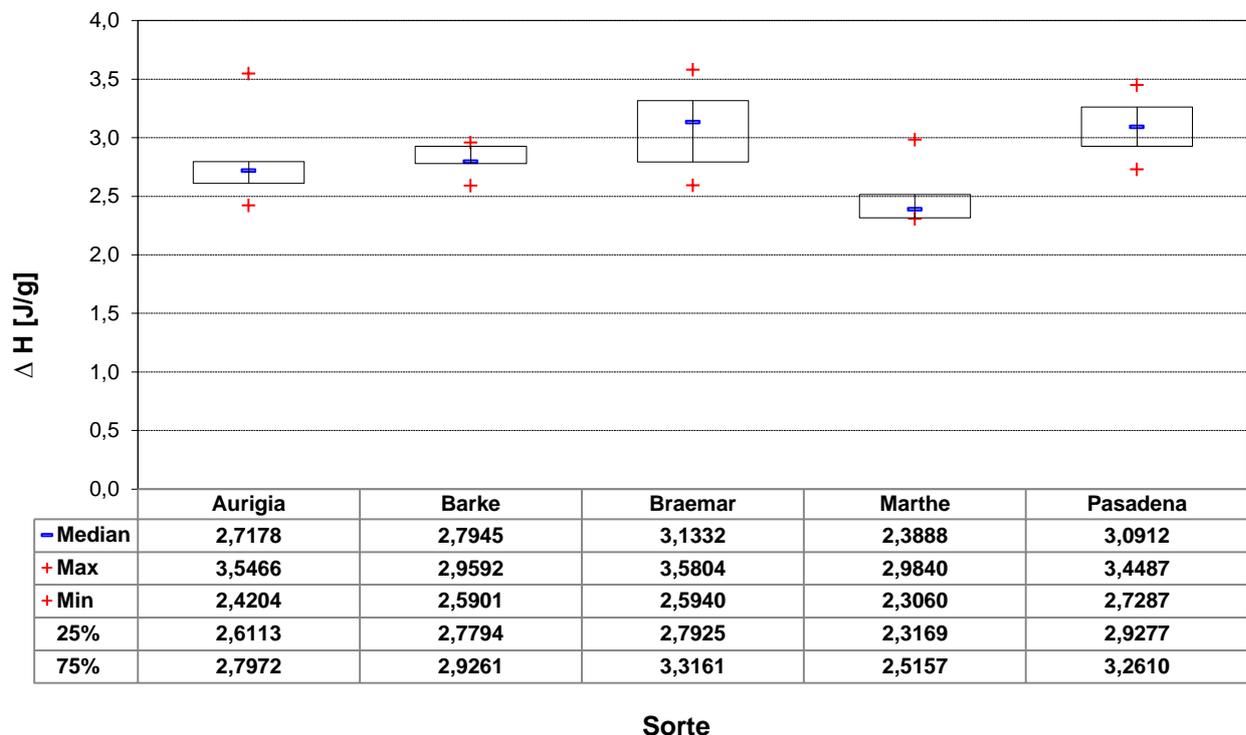


Abbildung 48: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit der Sorte

Die Schmelzenthalpie ist bei allen untersuchten Mustern weitgehend normalverteilt (vgl. Abbildung 48). Zwischen den Sorten Barke, Braemar und Pasadena gibt es bezüglich ΔH keine statistisch belegbaren Unterschiede. Die Sorte Marthe sticht in dieser Versuchsreihe hervor. Die im Vergleich geringe Schmelzenthalpie ΔH unterscheidet sich von den übrigen

untersuchten Sorten signifikant (vgl. Tabelle 12). Die bei den Sorten Aurigia, Barke, Braemar und Pasadena erkennbare Tendenz, dass mit zunehmender VKT auch die Schmelzenthalpie ΔH der Muster zunimmt, wird durch das Ergebnis der Sorte Marthe in Frage gestellt.

Tabelle 12: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH von Malz in Abhängigkeit der Sorte

	(Mittelwert) [J/g]	Marthe	Aurigia	Barke	Braemar	Pasadena
Marthe	2,4668	----				
Aurigia	2,7822	ja	----			
Barke	2,8214	ja	nein	----		
Braemar	3,0561	ja	nein	nein	----	
Pasadena	3,0967	ja	ja	nein	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,30

4.1.2.2.1.2 Wertprüfung 2009

In Abbildung 49 ist die Boxplot-Verteilung der VKT der untersuchten Muster in Abhängigkeit der Sorte dargestellt. Es sind wie bereits im Jahrgang 2006 Tendenzen hinsichtlich des Verkleisterungsverhaltens in Abhängigkeit der Sorte festzustellen. Die Ergebnisse der statistischen Untersuchung mittels ANOVA (vgl. Tabelle 13) bestätigen dies. Auffallend für den Jahrgang 2009 ist die, im Vergleich zu 2006, deutlich größere Streuung der Werte. Differierten die Werte für die ermittelte T_{Onset} (VKT) zwischen „Min“ und „Max“ 2006 im Mittel um ca. 1 °C, beträgt der Unterschied 2009 im Mittel ca. 3 °C.

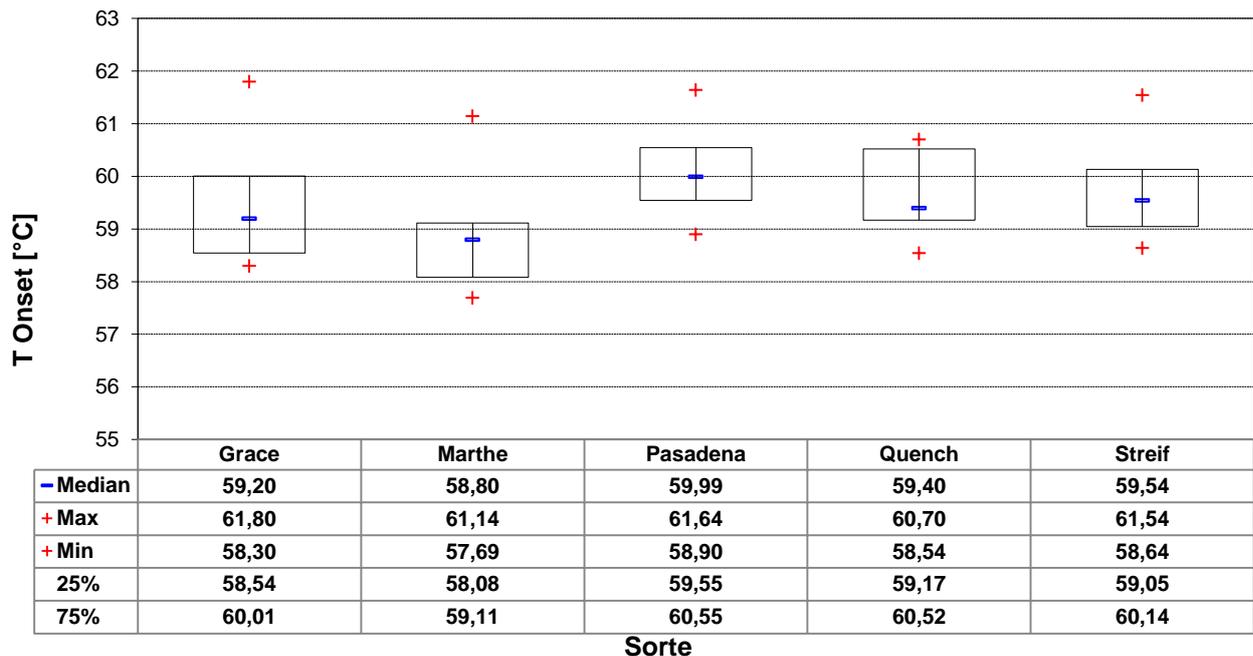


Abbildung 49: Verteilung der Onset-Temperatur von Malz der fünf Gerstensorten in Abhängigkeit der Sorte

Wie in der Untersuchung der Wertprüfung 2006 zeigt die Sorte Pasadena die höchste VKT aller Muster. Die Sorte Pasadena unterscheidet sich bei einer, mittels multipler Varianzanalyse festgestellten kritischen Mittelwertdifferenz von 0,96 °C, signifikant von der Sorte Marthe. Zwischen Pasadena und den übrigen drei Sorten besteht kein signifikanter Unterschied. Gleichsam verhält es sich zwischen Marthe und den übrigen drei Sorten.

Tabelle 13: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte

	(Mittelwert) [°C]	Marthe	Grace	Quench	Streif	Pasadena
Marthe	58,88	----				
Grace	59,43	nein	----			
Quench	59,65	nein	nein	----		
Streif	59,68	nein	nein	nein	----	
Pasadena	60,08	ja	nein	nein	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,96

Die Verteilung der Peak-Temperatur, die dem Maximum des Verkleisterungspeaks entspricht, ist in Abbildung 50 dargestellt.

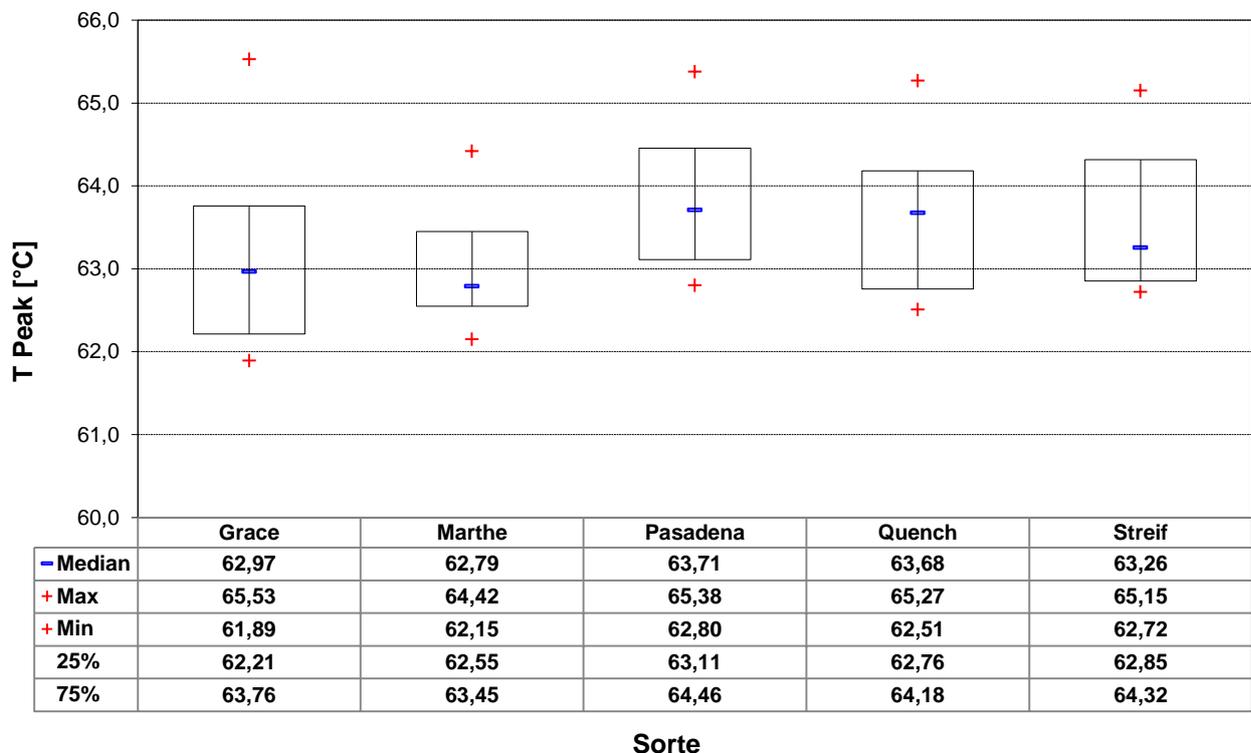


Abbildung 50: Verteilung der Peaktemperatur der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte

Wie schon der Blick auf die Grafik vermuten lässt, konnten auch bei der multiplen Varianzanalyse (vgl. Tabelle 14), bei einer festgestellten kritischen Mittelwertdifferenz von 0,93 °C, keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten ermittelt werden.

Tabelle 14: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peak-Temperatur der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte

	(Mittelwert) [°C]	Marthe	Grace	Streif	Quench	Pasadena
Marthe	63,02	----				
Grace	63,16	nein	----			
Streif	63,55	nein	nein	----		
Quench	63,60	nein	nein	nein	----	
Pasadena	63,84	nein	nein	nein	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,93

In Abbildung 51 ist die Verteilung der Enthalpie ΔH gegeben. Bezogen auf die Einwaage entspricht sie der Schmelzwärme, die zur Verkleisterung aufgewendet werden muss [101].

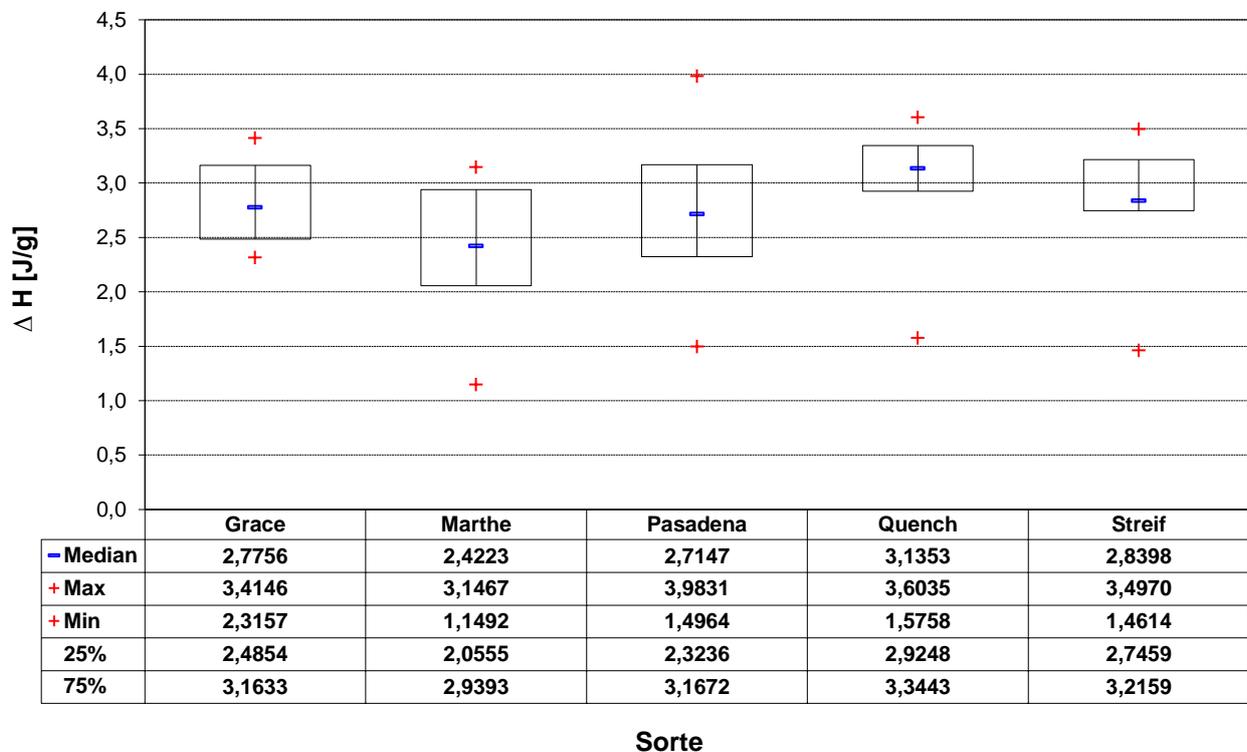


Abbildung 51: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit der Sorte

Obwohl es aus der Grafik nicht eindeutig zu entnehmen ist, konnte anhand der multiplen Varianzanalyse (vgl. Tabelle 15) bei einer kritischen Mittelwertdifferenz von 0,61 J/g ein Unterschied zwischen Marthe und Quench festgestellt werden.

Tabelle 15: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte

	Mittelwert [J/g]	Marthe	Pasadena	Streif	Grace	Quench
Marthe	2,38	----				
Pasadena	2,72	nein	----			
Streif	2,80	nein	nein	----		
Grace	2,82	nein	nein	nein	----	
Quench	2,99	ja	nein	nein	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,61

4.1.2.2 Einfluss des Standortes auf das Verkleisterungsverhalten

4.1.2.2.1 Wertprüfung 2006

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der untersuchten Muster, sortiert nach dem jeweiligen Anbauort, dargestellt. Insgesamt wurden aus der Wertprüfung 2006 Malze von 7 Standorten auf ihr Verkleisterungsverhalten untersucht.

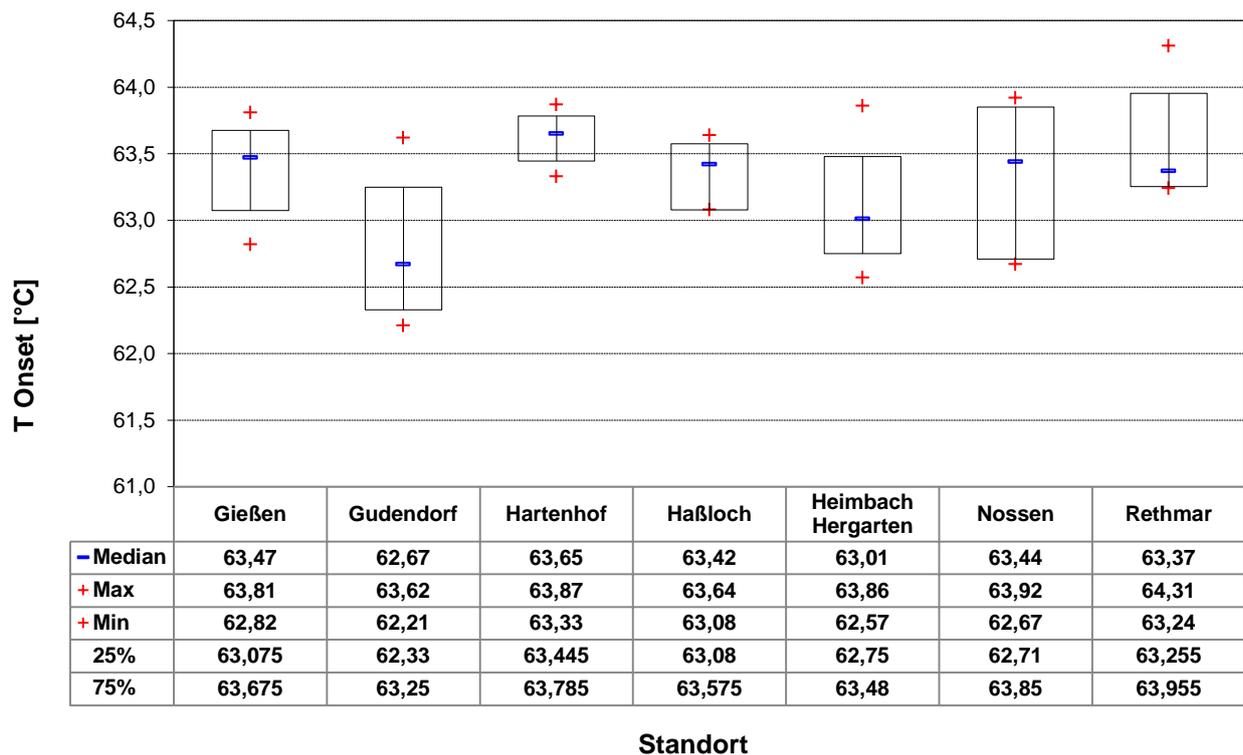


Abbildung 52: Verteilung der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes

Die Analyse der vorliegenden Daten mittels multipler Varianzanalyse (vgl. Tabelle 16) bestätigt den Verlauf aus Abbildung 52. Die mittleren Verkleisterungstemperaturen der einzelnen Standorte variieren um ca. 1 °C. Der Standort Gudendorf weist eine, im Vergleich zu den Standorten Haßloch, Gießen, Rethmar und Hartenhof, signifikant niedrigere mittlere

VKT auf. Zwischen den restlichen Standorten können keine statistisch signifikanten Unterschiede nachgewiesen werden.

Tabelle 16: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes

	Mittelwert [°C]	Gudendorf	Heimbach- Hergarten	Nossen	Haßloch	Gießen	Rethmar	Hartenhof
Gudendorf	62,76	----						
Heimbach-Hergarten	63,09	nein	----					
Nossen	63,31	nein	nein	----				
Haßloch	63,34	ja	nein	nein	----			
Gießen	63,39	ja	nein	nein	nein	----		
Rethmar	63,55	ja	nein	nein	nein	nein	----	
Hartenhof	63,62	ja	nein	nein	nein	nein	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,55

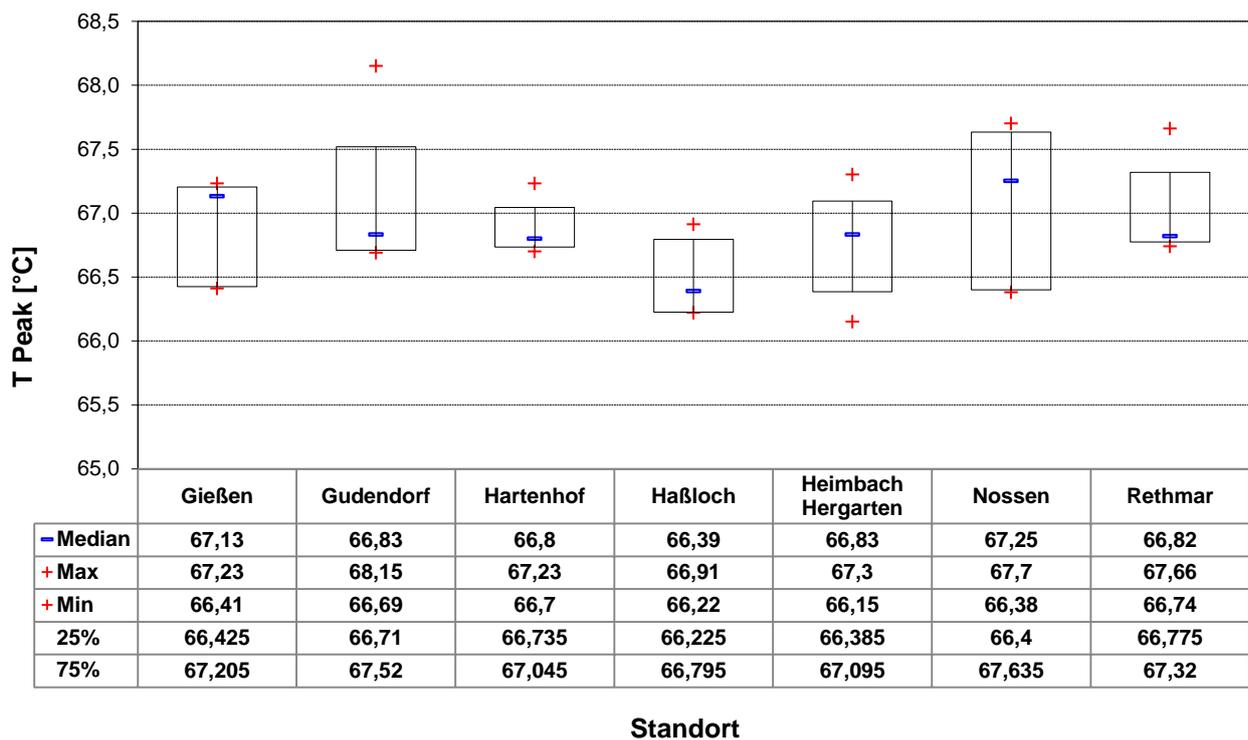


Abbildung 53: Verteilung der Peaktemperatur in Abhängigkeit des Standortes

Die kritische Mittelwertdifferenz der Varianzanalyse der Peaktemperatur ist mit 0,58 °C relativ hoch (vgl. Tabelle 17). Eine statistische Abhängigkeit zwischen Peaktemperatur und Anbaustandort ist innerhalb dieser Versuchsreihe nicht gegeben.

Tabelle 17: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peaktemperatur in Abhängigkeit des Standortes

	Mittelwert [°C]	Gudendorf	Heimbach-Hergarten	Nossen	Haßloch	Gießen	Rethmar	Hartenhof
Gudendorf	66,48	----						
Heimbach-Hergarten	66,75	nein	----					
Nossen	66,87	nein	nein	----				
Haßloch	66,87	nein	nein	nein	----			
Gießen	67,00	nein	nein	nein	nein	----		
Rethmar	67,05	nein	nein	nein	nein	nein	----	
Hartenhof	67,06	nein	nein	nein	nein	nein	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,58

Einen Überblick über die Standortabhängigkeit der Schmelzenthalpie ΔH vom Standort des Anbaus gibt Abbildung 54.

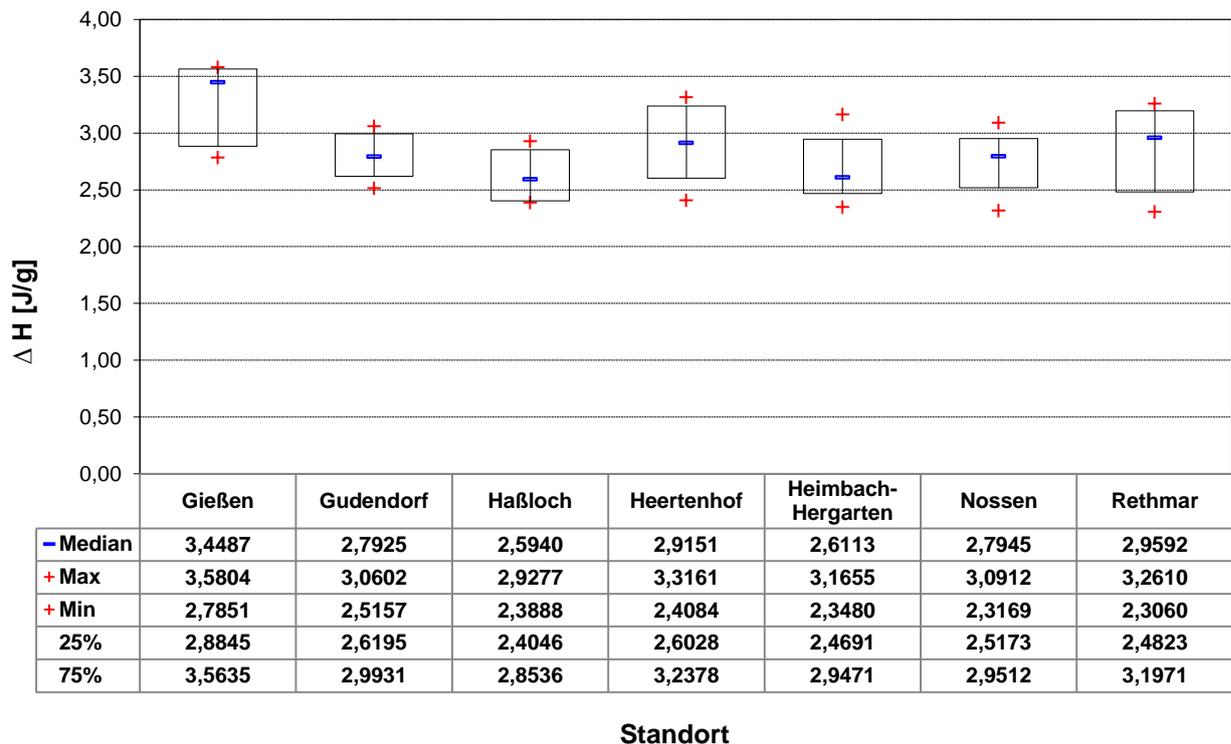


Abbildung 54: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes

Lediglich der Standort Gießen unterscheidet sich signifikant von den übrigen Anbaugebieten (vgl. Tabelle 18).

Tabelle 18: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes

	Mittelwert [J/g]	Haßloch	Heimbach-Hergarten	Nossen	Gudendorf	Rethmar	Heertenhof	Gießen
Haßloch	2,6221	----						
Heimbach-Hergarten	2,6887	nein	----					
Nossen	2,7463	nein	nein	----				
Gudendorf	2,8036	nein	nein	nein	----			
Rethmar	2,8636	nein	nein	nein	nein	----		
Hartenhof	2,9193	nein	nein	nein	nein	nein	----	
Gießen	3,2690	ja	ja	ja	ja	ja	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,3994

4.1.2.2.2 Wertprüfung 2009

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der VKT der untersuchten Muster des Jahrgangs 2009 nach dem jeweiligen Anbauort sortiert dargestellt. Insgesamt wurden Malze von 8 Standorten auf ihr Verkleisterungsverhalten untersucht.

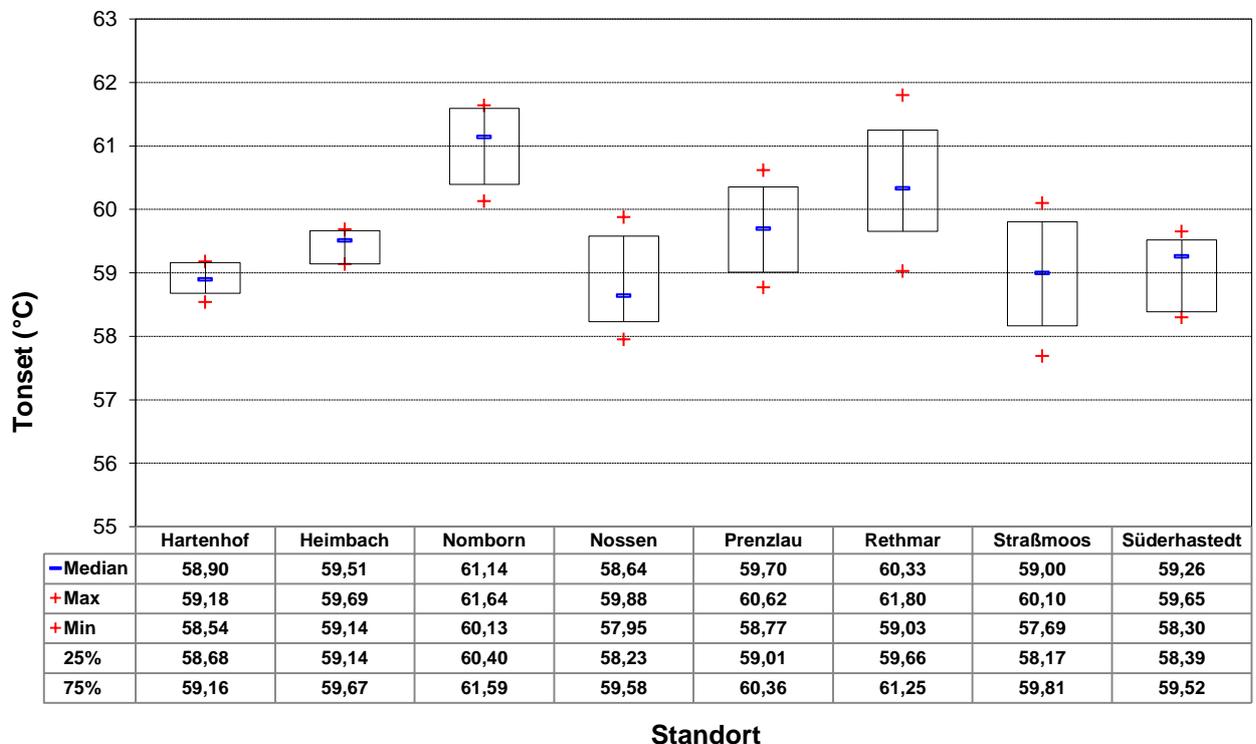


Abbildung 55: Verteilung der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes

Ein Blick auf die Verteilung der Onset-Temperatur zeigt, dass vor allem die VKT der Standorte Nornborn und Rethmar deutlich über der VKT der anderen Standorte liegt (vgl.

Abbildung 55). Die statistische Auswertung bestätigt dieses Ergebnis. Die multiple Varianzanalyse verdeutlicht, dass die Standorte Nornborn und Rethmar eine signifikant höhere mittlere VKT als die übrigen Standorte haben (vgl. Tabelle 19). Lediglich zwischen Rethmar und den beiden Standorten Prenzlau und Nornborn ist kein Unterschied ermittelt worden.

Tabelle 19: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes

	Mittelwert [°C]	Nossen	Hartenhof	Straßmoos	Süderhastedt	Heimbach	Prenzlau	Rethmar	Nornborn
Nossen	58,85	----							
Hartenhof	58,92	nein	----						
Straßmoos	58,99	nein	nein	----					
Süderhastedt	59,01	nein	nein	nein	----				
Heimbach	59,42	nein	nein	nein	nein	----			
Prenzlau	59,69	nein	nein	nein	nein	nein	----		
Rethmar	60,43	ja	ja	ja	ja	ja	nein	----	
Nornborn	61,02	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,89

Die Verteilung der Peak-Temperatur zeigt ein ähnliches Ergebnis wie das der Onset-Temperatur (vgl. Abbildung 56). Nornborn und Rethmar weisen deutlich höhere Werte für die Peak-Temperatur als die übrigen Standorte auf.

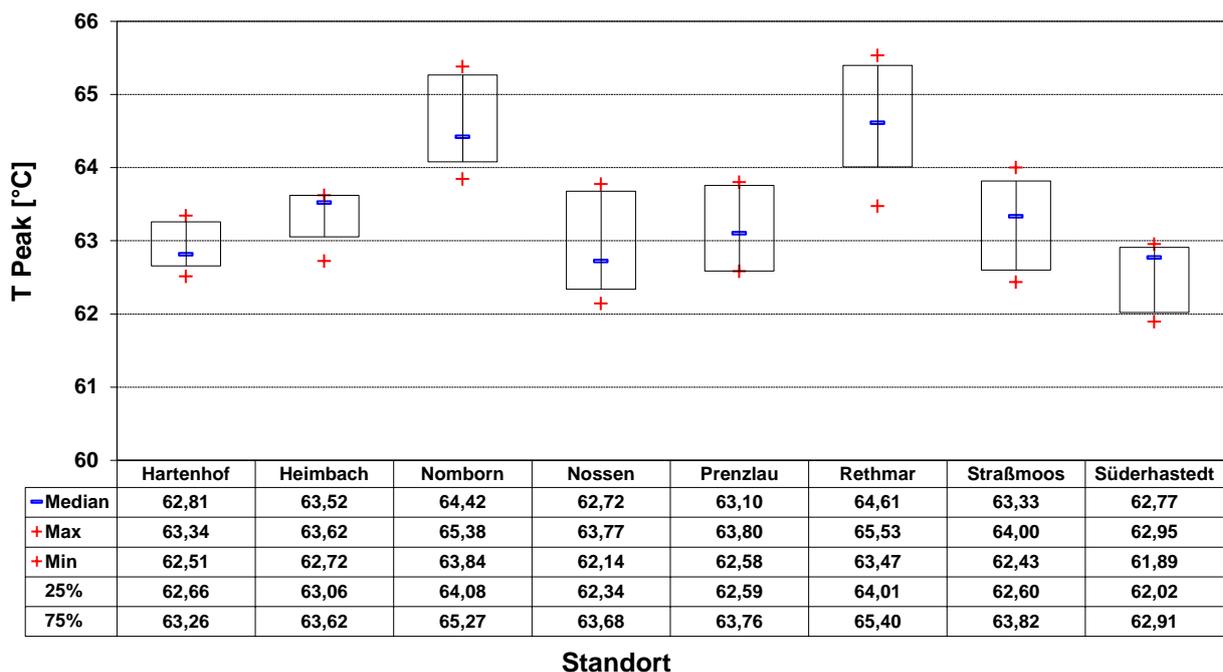


Abbildung 56: Verteilung der Peaktemperatur in Abhängigkeit des Standortes

Die multiple Varianzanalyse belegt die grafische Auswertung (vgl. Tabelle 20). Nornborn und Rethmar haben, bei einer kritischen Mittelwertdifferenz von 0,76 °C, eine signifikant höhere Peaktemperatur als die übrigen Standorte. Außerdem wird ein signifikanter Unterschied zwischen Heimbach und Süderhastedt bestätigt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Peak-Temperatur ein Maß für die Perfektion der Amylopektinkristalle ist [216], kann hiermit im Jahrgang 2009 ein Einfluss des Standortes auf strukturelle Eigenschaften der Amylopektinfraktion der Stärke belegt werden.

Tabelle 20: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peak-Temperatur in Abhängigkeit des Standortes

	Mittelwert [°C]	Süderhastedt	Hartenhof	Nossen	Prenzlau	Straßmoos	Heimbach	Nornborn	Rethmar
Süderhastedt	62,53	----							
Hartenhof	62,93	nein	----						
Nossen	62,95	nein	nein	----					
Prenzlau	63,16	nein	nein	nein	----				
Straßmoos	63,23	nein	nein	nein	nein	----			
Heimbach	63,37	ja	nein	nein	nein	nein	----		
Nornborn	64,62	ja	ja	ja	ja	ja	ja	----	
Rethmar	64,69	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,76

In Abbildung 57 ist die Verteilung der Enthalpie ΔH bezogen auf die Probeneinwaage gegeben. Deutlich erkennbar ist, dass Hartenhof niedrigere und Rethmar höhere Enthalpiewerte als die übrigen untersuchten Standorte aufweisen.

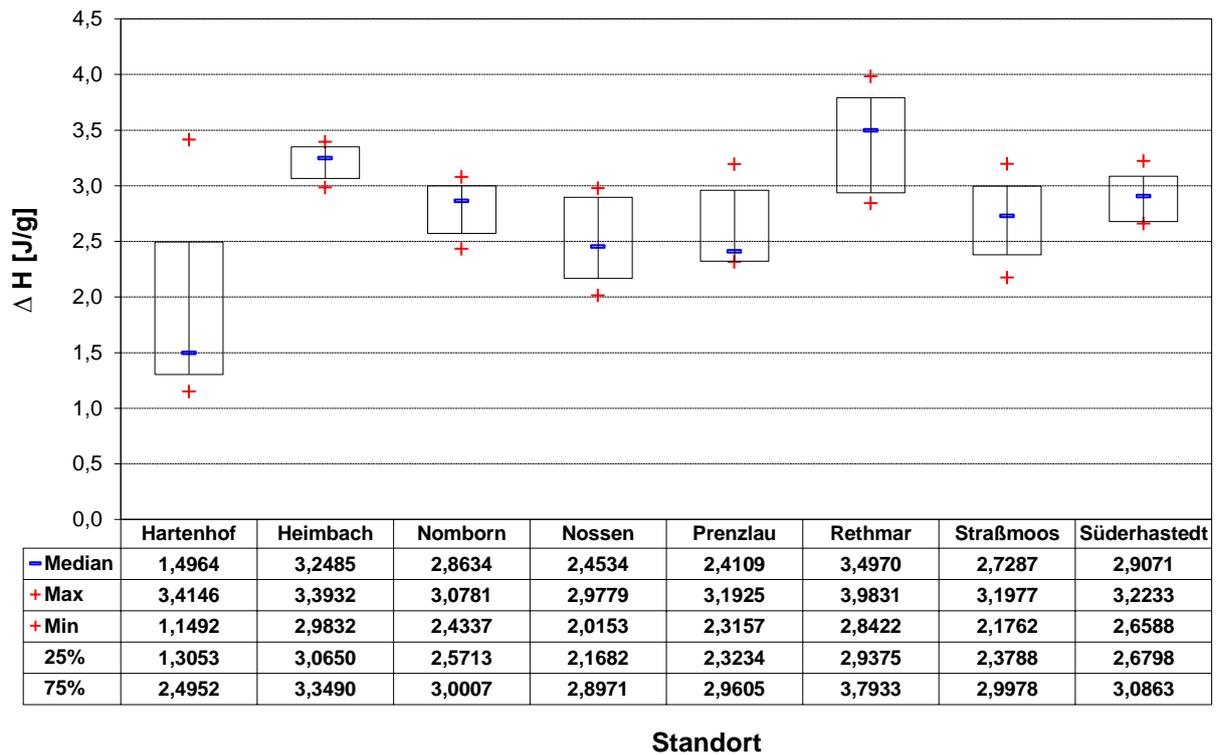


Abbildung 57: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes

Die multiple Varianzanalyse bestätigt, dass sich der Standort Hartenhof, bei einer kritischen Mittelwertdifferenz von 0,78 J/g, von allen anderen Standorten, deren Enthalpiewerte höher liegen, unterscheidet (vgl. Tabelle 21). Außerdem wurde ein signifikanter Unterschied zwischen Rethmar und den übrigen Standorten außer Süderhastedt und Heimbach und ein Unterschied zwischen Heimbach und den Standorten Hartenhof, Nossen und Prenzlau festgestellt.

Tabelle 21: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes

	Mittelwert [J/g]	Hartenhof	Nossen	Prenzlau	Straßmoos	Nornborn	Süderhastedt	Heimbach	Rethmar
Hartenhof	1,82	----							
Nossen	2,52	ja	----						
Prenzlau	2,60	ja	nein	----					
Straßmoos	2,70	ja	nein	nein	----				
Nornborn	2,80	ja	nein	nein	nein	----			
Süderhastedt	2,89	ja	nein	nein	nein	nein	----		
Heimbach	3,22	ja	ja	ja	nein	nein	nein	----	
Rethmar	3,40	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,78

Der Verlauf der Schmelzenthalpie ΔH spiegelt den der T-Onset und T-Peak wider (vgl. Abbildung 55 und Abbildung 56) und bestätigt somit ebenfalls den vorhandenen Einfluss des Standortes auf die VKT.

4.1.2.2.3 Einfluss des Jahrgangs auf das Verkleisterungsverhalten

Neben den Auswirkungen der Gerstensorte und des Standortes des Wuchses wurde der Einfluss des Jahrgangs auf die VKT untersucht. Abbildung 58 stellt hierzu exemplarisch am Standort Heimbach-Hergarten den Verlauf der mittleren VKT der Sorte Pasadena über drei Jahrgänge dar. Die Daten für den Jahrgang 2004 entstammen der Arbeit von KESSLER [101].

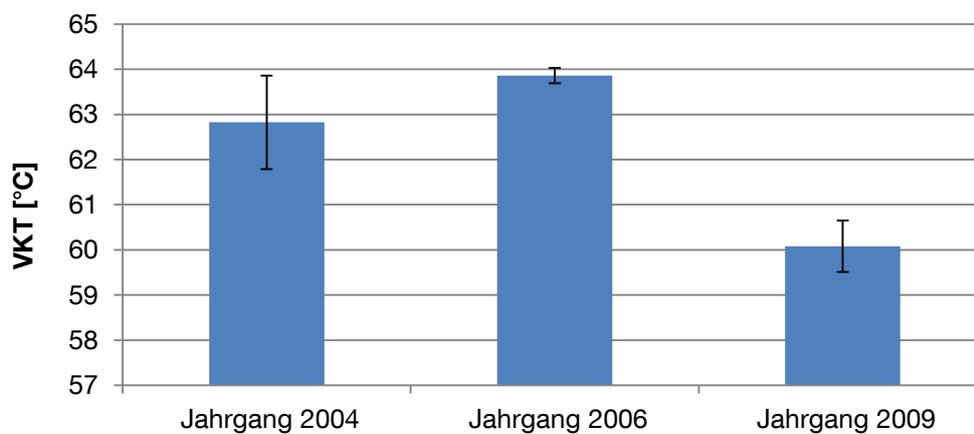


Abbildung 58: VKT der Sorte Pasadena über drei Jahrgänge, identischer Standort

Die gemessene Temperatur für das Einsetzen der Stärkeverkleisterung differiert für die betrachteten Jahrgänge trotz Sorten- und Standortbereinigung um bis zu 4 °C. Da die Faktoren Standort/Bodenqualität und Sorte in dieser Betrachtung identisch sind, können Unterschiede in der VKT den jahrgangsbedingt unterschiedlichen, klimatischen Aufwuchsbedingungen am Standort zugeordnet werden. Ein deutlicher Einfluss des Jahrgangs und damit des Klimas auf die zu erwartende VKT eines Gerstenmusters ist feststellbar (vgl. Abbildung 58). Dieses Ergebnis belegt die Vermutung von KESSLER, der, neben der Mineralstoffzusammensetzung des Bodens, vor allem lokale klimatische Unterschiede als Einflussgröße auf die Verkleisterungscharakteristik der Stärke beschrieben hat [101].

Im Folgenden wurde die Betrachtung des jahrgangsbezogenen Einflusses auf die VKT auf alle Sorten, die am gleichen Standort angebaut wurden, erweitert. Durch die Mittelwertbildung der VKT aus allen Sorten, die am gleichen Standort angebaut wurden, können die Ergebnisse auf den Standort und somit bei mehrjähriger Betrachtung desselben Standortes auf die, am Standort auf die Pflanze einwirkenden, klimatischen Bedingungen fokussiert werden.

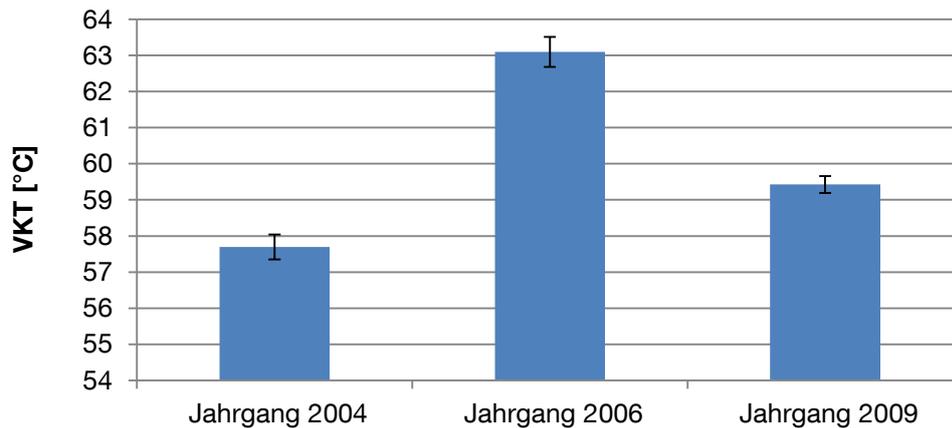


Abbildung 59: Mittelwert der VKT aller angebauten Sorten, identischer Standort

Die VKT aller Muster, die am Standort Heimbach-Hergarten angebaut wurden, zeigt einen identischen Verlauf über die untersuchten Jahrgänge wie die isolierte Betrachtung der Sorte Pasadena (vgl. Abbildung 59). Es kann für den Mittelwert der VKT aller in den Jahrgängen 2004, 2006 und 2009 angebauten Muster ein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

4.1.2.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „Einfluss von Gerstensorte, Standort und Jahrgang“

Die Sorte Pasadena weist in allen überprüften Jahrgängen im Mittel die höchsten Verkleisterungstemperaturen auf. Sortenbedingte Unterschiede sind vorhanden, aber wie die Untersuchung der Muster der beiden Wertprüfungsjahre offen legt, sind diese insgesamt als gering einzustufen. Einen wesentlich stärkeren Einfluss auf das Verkleisterungsverhalten der Stärke hat eindeutig der Standort. In beiden Wertprüfungsjahren konnten deutliche standortbezogene Unterschiede der VKT ermittelt werden. Aus der Betrachtung von Mustern, die mehrjährig am identischen Standort angebaut wurden, konnte für Gerstenstärke erstmals eindeutig belegt werden, dass der Faktor Klima (Temperatur und Niederschlag) während des Aufwuchses der Gerste deutlich stärker Einfluss auf das Verkleisterungsverhalten nimmt, als Sorte oder Bodenqualität.

4.1.3 Einfluss von Umweltbedingungen während des Wuchses

4.1.3.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Einfluss von Umweltbedingungen“

Ziel des folgenden Arbeitspunktes war im ersten Schritt, die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen standortbezogenen, klimatischen Einflüsse auf die VKT zu verifizieren. Anhand von Klimadaten des Standortes Heimbach-Hergarten soll exemplarisch gezeigt

werden, inwieweit sich Temperatur und Niederschlag auf die VKT von Gerstenmalz auswirken. Hierzu wird die mittlere VKT aller am Standort angebauten Muster über drei Jahrgänge der mittleren monatlichen Temperatur und Niederschlagsmenge gegenübergestellt.

Um eine Aussage treffen zu können, welcher der klimatischen Faktoren - Temperatur oder Niederschlagsmenge - den stärkeren Effekt auf die zu erwartende VKT besitzt, wurden im zweiten Schritt dieses Arbeitspunktes Gerstenmuster untersucht, die im Rahmen eines Projektes der Landesanstalt für Landwirtschaft gezielt Trockenstress ausgesetzt wurden. Durch eine Zeltkonstruktion (vgl. Abbildung 60), die bei Niederschlag automatisch vorher definierte Bereiche eines Versuchsfeldes abdeckt und somit Trockenheit simuliert, kann unter realen Bedingungen Trockenstress auf die Pflanze ausgeübt werden (Versuchsbezeichnung Rain Out Shelter). Im gleichen Feld wird, unter sonst identischen Bedingungen wie Bodenqualität, Düngung und Temperatur, von der jeweiligen Sorte ein Vergleichsmuster angebaut, das im Fall von Niederschlag nicht vom Zelt abgedeckt wird. Der jeweilige Vergleich unterscheidet sich somit ausschließlich in seiner während des Wuchses und Reife durch natürlichen Niederschlag erhaltenen Wassermenge von den Trockenstressmustern. Die VKT wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.4.2). Alle Analysen wurden zweifach ausgeführt und bei Abweichung größer 0,2 °C mit einer dritten Messung abgesichert. Bei ROS 1 und ROS 3 handelt es sich um zwei Wiederholungen des Versuchs im überdachten Bereich, Nullversuch bezeichnet den Vergleich.



Abbildung 60: Bei Niederschlag automatisch abdeckendes Gewächshaus zur Simulation von Trockenstress

4.1.3.2 Ergebnisse der Versuchsreihe „Einfluss von Umweltbedingungen“

4.1.3.2.1 Auswertung von standortbezogenen Klimadaten

Besonders zur Zeit der Abreife der Gerste in den Monaten Juni und Juli weist der Jahrgang 2006 deutlich höhere mittlere Temperaturen als die Jahrgänge 2004 und 2009 auf (vgl. Abbildung 61).

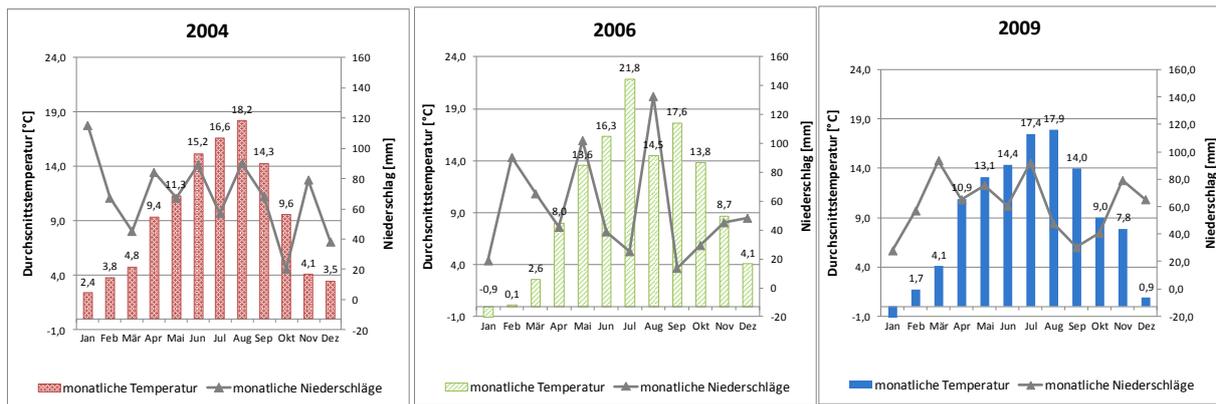


Abbildung 61: Klimadaten am Standort Heimbach-Hergarten Einzelübersicht Jahrgang 2004, 2006 und 2009 [124]

Auch im Vergleich zum langfristigen Mittel (1988–2010) sind die mittleren Temperaturen der Monate Mai bis Juli des Jahres 2006 auffällig höher (vgl. Abbildung 62)

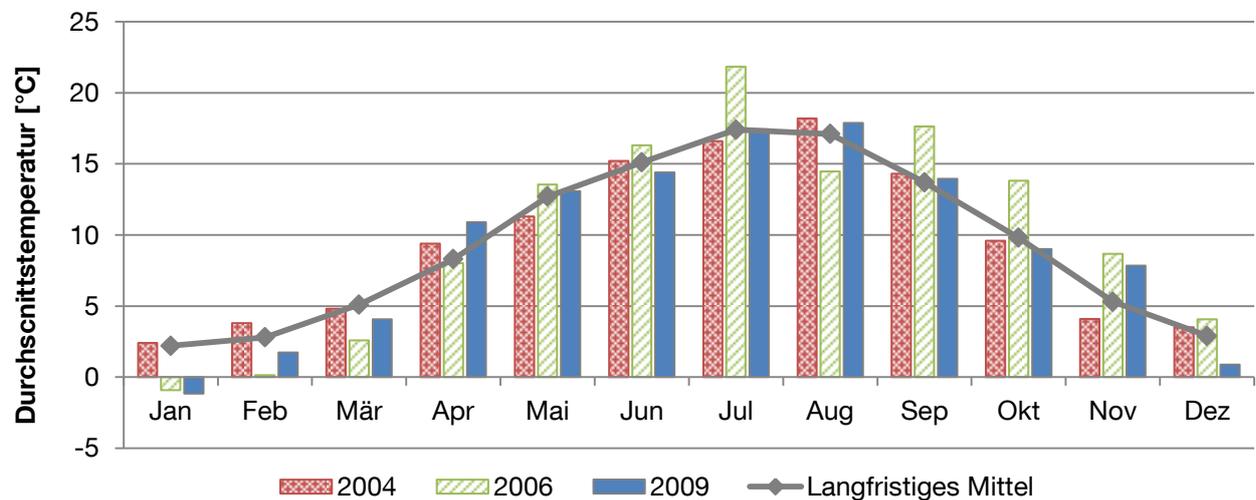


Abbildung 62: Durchschnittstemperatur Heimbach-Hergarten im Vergleich zum langfristigen Mittel
 Zusätzlich zu den erhöhten Temperaturen lagen die Niederschläge im Jahr 2006 in diesen Monaten weit unter denen im Jahr 2004 und 2009.

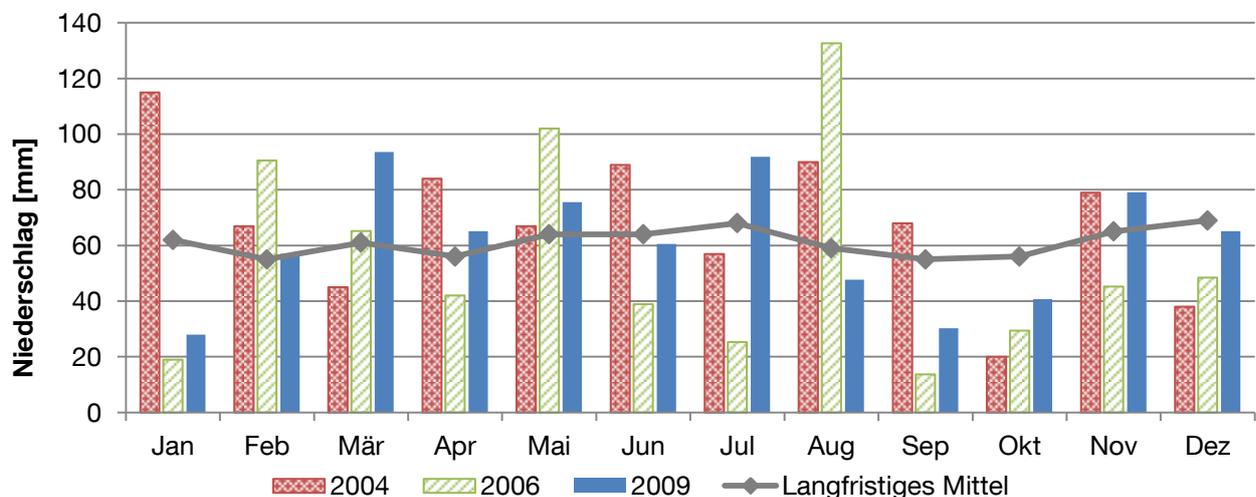


Abbildung 63: : Niederschlag Heimbach-Hergarten im Vergleich zum langfristigen Mittel

Unter Berücksichtigung der in Abbildung 64 dargestellten mittleren VKT der am Standort Heimbach-Hergarten 2004, 2006 und 2009 angebauten Gersten, bestärkt dieser Sachverhalt die von verschiedenen Autoren postulierte, jedoch für Gerstenstärke bis dato nicht eindeutig belegte, Annahme, dass Trockenheit und vor allem erhöhte Temperaturen während der Kornfüllungsphase und der Abreife zu erhöhten Verkleisterungstemperaturen führen [101, 212, 214, 215].

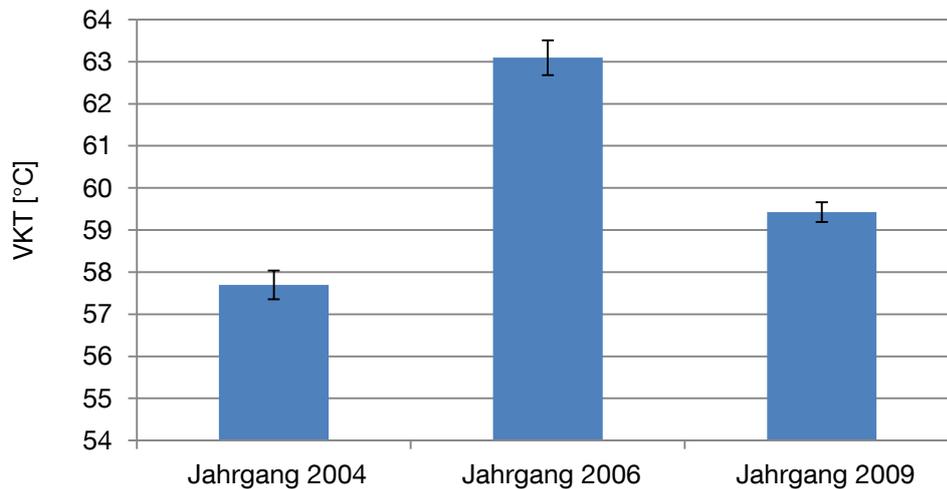


Abbildung 64: Mittelwert der VKT aller angebauten Sorten, Standort Heimbach-Hergarten

4.1.3.2.2 Einfluss von Trockenstress auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenstärke

Die Trockenstressmuster ROS1 und ROS3 zeigen im Vergleich zum Nullversuch bei allen Mustern höhere Verkleisterungstemperaturen von bis zu 1,7 °C. Die grafische Darstellung in Abbildung 65 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Bei den Sorten Barke und Anabel schwanken die Ergebnisse der Wiederholungen ROS 1 und ROS 3 relativ stark, die übrigen Muster zeigen vergleichbare Werte für ROS 1 und ROS 3.

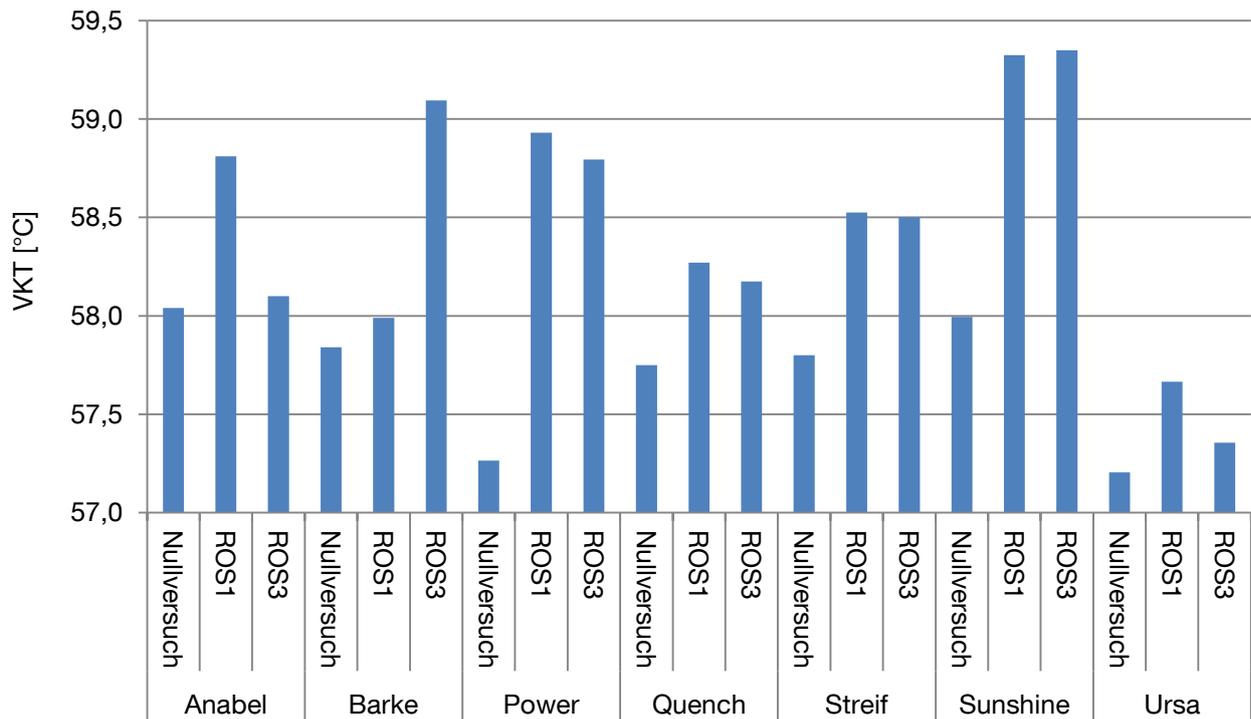


Abbildung 65: Trockenstress Untersuchung, Ergebnis DSC-Messung

Die statistische Auswertung mittels kritischer Mittelwertdifferenzen ergibt einen signifikanten Unterschied zwischen dem Nullversuch und den beiden Versuchen ROS1 und ROS3, bei welchen die Gerstensorten Trockenstress ausgesetzt wurden (vgl. Tabelle 22). Der mittlere Unterschied der VKT beträgt ca. 1 °C. Wie erwartet, unterscheiden sich die Versuche ROS1 und ROS3 im Mittel in ihrem Verkleisterungsverhalten nicht.

Tabelle 22: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der VKT von Nullversuch und Trockenstressversuchen

	(Mittelwert)	Nullversuch	ROS3	ROS1
Nullversuch	57,70	----	----	----
ROS3	58,48	ja	----	----
ROS1	58,50	ja	nein	----

Kritische Mittelwertdifferenz = 0,61

Die grafische Darstellung in Abbildung 66 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

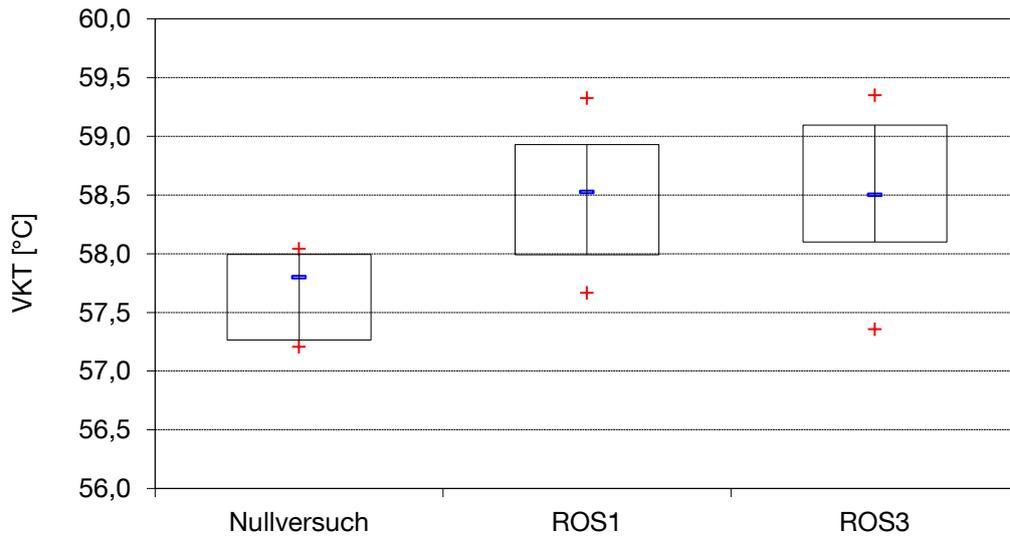


Abbildung 66: Auswirkung von Trockenstress auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenstärke

4.1.3.2.2.1 Zusammenhang zwischen Sorte, Trockenstress und VKT

Wie stark sich die VKT durch den Einfluss von Trockenheit erhöht ist sortenabhängig. Abbildung 67 zeigt die Differenz der VKT des Mittelwertes aus Trockenstressversuch ROS 1 bzw. ROS 3 und dem Nullversuch. Die Sorten Power und Sunshine reagieren auf Trockenstress im Hinblick auf erhöhte Verkleisterungstemperaturen deutlich stärker als die übrigen Sorten.

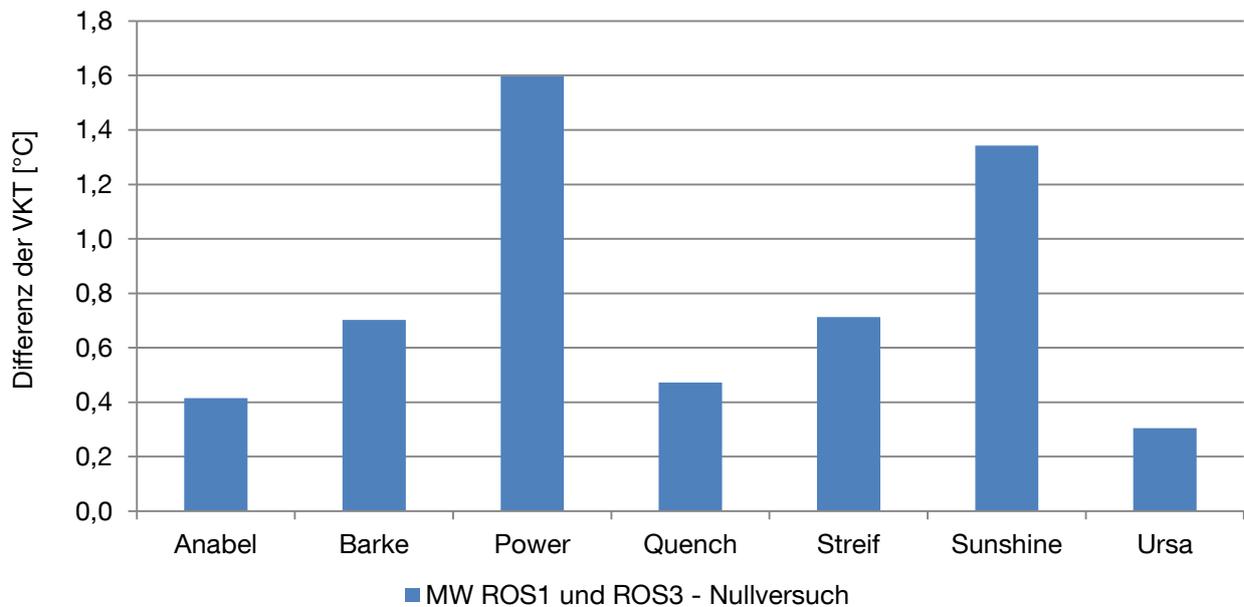


Abbildung 67: Differenz der VKT von Trockenstressversuch ROS1/ROS3 und Nullversuch

4.1.3.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „Einfluss von Umweltbedingungen“

Ziel dieses Arbeitspunktes war, klimatische Einflüsse auf die VKT von Gerste zu verifizieren. Anhand von Klimadaten des Standortes Heimbach-Hergarten konnte exemplarisch gezeigt werden, dass erhöhte Temperaturen und geringe Niederschläge zum Zeitpunkt der Kornfüllung und Abreife zu höheren Verkleisterungstemperaturen führen.

Im Weiteren sollte geklärt werden, welcher der klimatischen Faktoren - Temperatur oder Niederschlagsmenge - den stärkeren Effekt auf die zu erwartende VKT besitzt. Hierzu wurden Muster auf ihr Verkleisterungsverhalten überprüft, welche gezielt Trockenstress während des Wuchses und der Reife ausgesetzt waren. Erstmals konnte anhand der gewonnenen Ergebnisse bestätigt werden, dass Trockenheit während des Wuchses die Temperatur erhöht, bei der die Verkleisterung der Gerstenstärke einsetzt. Der ermittelte Unterschied der VKT zwischen Nullversuch und Trockenstressversuch beträgt ca. 1 °C. Wie stark sich die VKT durch den Einfluss von Trockenheit erhöht, ist sortenabhängig. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.3.2 kann durch Trockenheit allein der jahrgangsbedingte Unterschied der VKT von bis zu 6 °C nicht erklärt werden. Trockenheit führt erst in Verbindung mit hohen Temperaturen während der Kornfüllungsphase und der Abreife zu deutlich erhöhten Verkleisterungstemperaturen.

4.2 Technologische Ansatzpunkte bei hohen Verkleisterungstemperaturen

4.2.1 Einfluss der Mälzung auf die Amylyolyse unter Berücksichtigung der VKT

Korrelationen ausgewählter Malzmerkmale mit dem Endvergärungsgrad

In der praxisnahen Brauereianalytik existieren verschiedene analytische Kennzahlen, wie die VZ 45 [101], der Extraktgehalt, sowie die Bestimmung der amylyolytischen Enzymaktivität (α - und β - Amylase, Grenzdextrinase), die in Bezug zur Amylyolyse, also dem Abbau von Stärke zu vergärbaren Zuckern und Dextrinen, stehen. Die am häufigsten angewandte Analyse zur Beurteilung der Amylyolyse während des Maischens ist, nach wie vor, die Bestimmung des EVG einer Laborwürze nach MEBAK. Anhand dieser Analyse soll eine Vorhersage des Vergärungsgrades des späteren Bieres getroffen werden.

Ziel der im Folgenden dargestellten Versuchsreihe war zu zeigen, inwieweit Mälzungstechnologie direkt und indirekt Einfluss auf die Amylyolyse während des Maischens und somit letztlich auf den EVG der Würze nimmt.

Hierzu wurden im ersten Schritt aus einem identischen Gerstenmuster (Sorte Marthe) 25 Malze mit unterschiedlichen Weich- und Keimbedingungen im Kleinmälzungsmaßstab (vgl. Abschnitt 3.3.1) hergestellt. Die Muster unterschieden sich somit, bedingt durch die differierende Mälzung, lediglich in der stofflichen Zusammensetzung und enzymatischen Ausstattung.

Im zweiten Schritt wurden die Malze einmal nach einem Hoch-Kurz-Verfahren (HKV) und einmal mittels Kongressmaisverfahren (KGV) gemaischt und anschließend die daraus ermittelten Malz- und Würzemerkmale mit dem EVG der jeweiligen Würze korreliert.

Um Unterschiede in der Vergärung zu vermeiden, die von der Hefe und den Gärbedingungen ausgehen, wurden alle 50 Würzen zum gleichen Zeitpunkt mit abgenutzter Propagationshefe desselben Batches angestellt und unter identischen Temperaturbedingungen vergoren. Aus den ermittelten Analysendaten wurde mittels der Software WinSTAT® eine Korrelationsmatrix erzeugt, in welcher das Ergebnis t-verteilter Korrelationstests angezeigt wird. Für jeden einzelnen Korrelationskoeffizienten wird die einseitige Signifikanz ausgewiesen. Diese zeigt an, mit welcher Irrtumswahrscheinlichkeit die Nullhypothese, nach welcher kein Zusammenhang zwischen einem Variablenpaar besteht, abzulehnen ist. Die beispielsweise für die Korrelation zwischen „Endvergärungsgrad HKV“ und „Keimtemperatur“ beobachtete Signifikanz von 0,04 bedeutet, dass der Korrelationskoeffizient für dieses Variablenpaar mit einer

Irrtumswahrscheinlichkeit von 4 % bzw. mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 96 % (= 1 - 0,04) von Null verschieden ist. Nichtsignifikante Zusammenhänge betreffen vorrangig jene Variablenpaare, die jeweils schwach miteinander korrelieren, während starke Variablenzusammenhänge überwiegend signifikant sind.

Tabelle 23: Einflussgrößen auf EVG, Pearson Korrelation, n=25

	Endvergärungsgrad HKV	Endvergärungsgrad KGV
Mälzungstechnologie		
Keimgutfeuchte		
Korrelationskoeffizient	0,83	0,79
einseitige Signifikanz	1,56332E-07	1,40401E-06
Keimtemperatur		
Korrelationskoeffizient	0,36	0,31
einseitige Signifikanz	0,040538077	0,064148364
Keimdauer		
Korrelationskoeffizient	0,28	0,32
einseitige Signifikanz	0,085040196	0,058611661
Malzmerkmale		
DSC- Verkleisterungstemperatur		
Korrelationskoeffizient	-0,60	-0,43
einseitige Signifikanz	0,000771483	0,014956547
DSC - Peak Temp.		
Korrelationskoeffizient	-0,23	-0,09
einseitige Signifikanz	0,132170821	0,338573413
DSC - End Temp.		
Korrelationskoeffizient	-0,12	0,05
einseitige Signifikanz	0,282912717	0,410616008
DSC – Schmelzenergie		
Korrelationskoeffizient	-0,50	-0,56
einseitige Signifikanz	0,00567364	0,001719514
Extrakt Malz-TrS.		
Korrelationskoeffizient	0,68	0,74
einseitige Signifikanz	0,000100174	1,31431E-05
Rohprotein Malz-TrS.		
Korrelationskoeffizient	-0,56	-0,63
einseitige Signifikanz	0,001686946	0,000325687
Löslicher Stickstoff Malz-TrS.		
Korrelationskoeffizient	0,81	0,80
einseitige Signifikanz	4,72706E-07	8,1587E-07
Eiweiß-Lösungsgrad		
Korrelationskoeffizient	0,83	0,83
einseitige Signifikanz	1,91734E-07	1,65139E-07

Freier Amino-Stickstoff Malz-TrS.		
Korrelationskoeffizient	0,66	0,63
einseitige Signifikanz	0,000178955	0,000398961
Friabilimeter - Mürbigkeit		
Korrelationskoeffizient	0,82	0,79
einseitige Signifikanz	2,80989E-07	1,10372E-06
Diastatische Kraft		
Korrelationskoeffizient	-0,12	-0,01
einseitige Signifikanz	0,256844847	0,324099076
α-Amylase		
Korrelationskoeffizient	0,92	0,88
einseitige Signifikanz	5,66798E-11	3,12251E-09
Würzemerkmale		
β-Glucan		
Korrelationskoeffizient	-0,84	-0,84
einseitige Signifikanz	6,54235E-08	6,16168E-08
β-Glucan 65 °C		
Korrelationskoeffizient	-0,94	-0,90
einseitige Signifikanz	9,67861E-13	2,76759E-10
Viskosität (8,6 %)		
Korrelationskoeffizient	-0,84	-0,85
einseitige Signifikanz	7,52587E-08	4,22477E-08
Viskosität 65 °C (8,6 %)		
Korrelationskoeffizient	-0,86	-0,86
einseitige Signifikanz	1,57008E-08	1,75019E-08
Endvergärungsgrad HKV		
Korrelationskoeffizient	1,00	0,93
einseitige Signifikanz	0	7,46745E-12
Endvergärungsgrad KGV		
Korrelationskoeffizient	0,93	1,00
einseitige Signifikanz	7,46745E-12	0

Aus Tabelle 23 geht hervor, dass der scheinbare Vergärungsgrad mit der Malzlösung einhergeht. Sowohl gesteigerte Proteolyse als auch Cytolyse wirken sich positiv auf den Grad an vergärbarem Extrakt aus. So korrelieren der lösliche Stickstoff und Eiweißlösungsgrad stark mit dem EVG, es besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen zunehmender Eiweißlösung und höheren Vergärungsgraden innerhalb dieser Messreihe. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Kriterien, die zur Beurteilung der cytotolytischen Lösung herangezogen werden können. Der Gehalt an β - Glucan und die Viskosität der Würze korrelieren negativ mit dem Vergärungsgrad, je niedriger diese sind, umso höher ist der EVG. Die Aktivität bzw. der Gehalt der beiden wichtigsten amylolytischen Enzyme α - und β - Amylase wirkt sich in unterschiedlichem Maße auf den

Vergärungsgrad aus. Der Gehalt an α -Amylase im Malz korreliert in hohem Maße mit dem Vergärungsgrad. Obwohl β -Amylase das entscheidende Enzym für die Hydrolyse von Stärke zu Maltose darstellt, scheint die Höhe der Diastatischen Kraft keinen direkten Einfluss auf das Ergebnis des EVG zu haben. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der limitierende Faktor in Bezug auf die Bildung von Maltose nicht der absolute Gehalt an β -Amylase, sondern vielmehr die Anzahl an Reaktionspartnern ist. Diese Reaktionspartner (Stärkebruchstücke, Dextrine) werden überwiegend durch α -Amylase und Grenzdextrinase gebildet. Höhere Gehalte an α -Amylase wirken somit als Schrittmacher für die Aktivität der β -Amylase und äußern sich indirekt in höheren Vergärungsgraden. Eine weitere analytische Kennzahl, die mit dem Vergärungsgrad in nennenswerter Größe korreliert, ist die VKT der Malzmuster (vgl. Abbildung 68). Die negative Korrelation besagt, dass zwischen hoher VKT und niedrigeren Vergärungsgraden eine Abhängigkeit besteht (vgl. Abbildung 68).

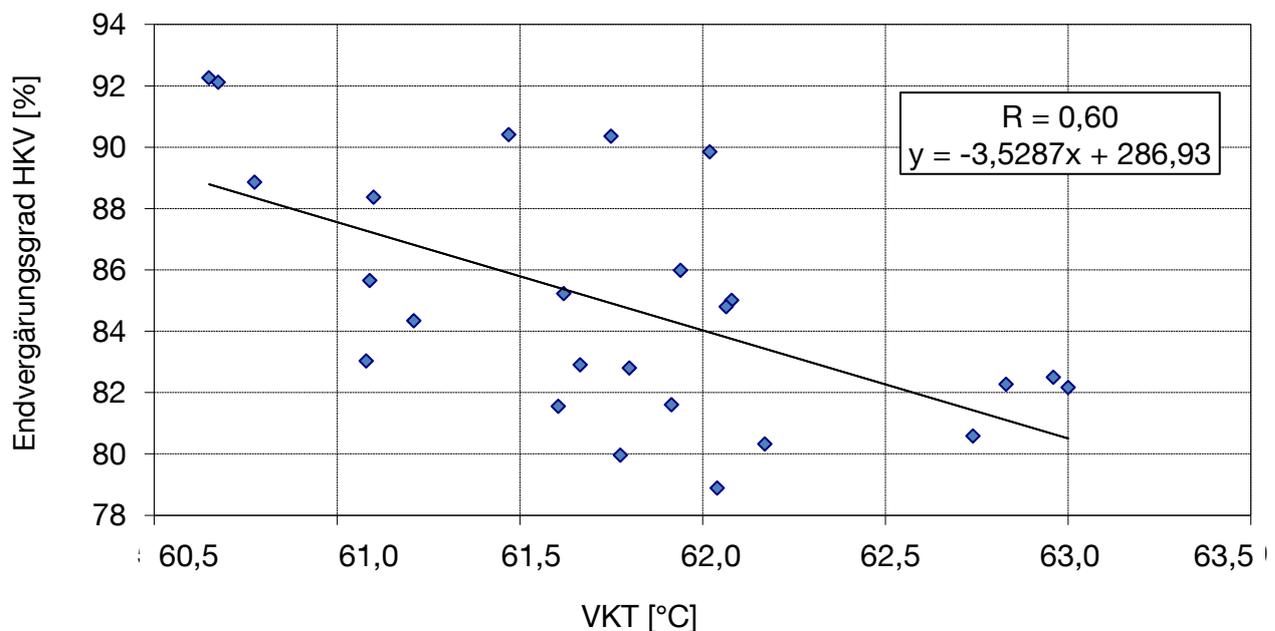


Abbildung 68: Korrelation Endvergärungsgrad und VKT

Auffallend ist hierbei, dass der Zusammenhang zwischen VKT und EVG bei hoher Einmischtemperatur ($R = -0,60$) stärker ist als bei dem angewandten Kongressmaisverfahren ($R = -0,43$). Bei nahezu allen anderen durchgeführten Analysen korrelieren „Endvergärungsgrad HKV“ und „Endvergärungsgrad KGV“ im gleichen Maße, lediglich die VKT bildet eine Ausnahme. Eine Erklärung hierfür ist die höhere Wirksamkeit der amyolytischen Enzymkomplexe bei voll verkleisteter Stärke. Je niedriger die VKT der Probe, umso früher bzw. schneller verkleistert die Probe und ist somit bestmöglich angreifbar. Auf Grund der früheren, erhöhten Angreifbarkeit von Mustern, welche bei niedrigeren Temperaturen verkleistern, können amyolytische Enzyme vor ihrer

temperaturbedingten Denaturierung besser und länger auf die Stärke einwirken, was sich letztlich in höheren Vergärungsgraden zeigt.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Versuchsreihe zeigen, dass der EVG ein Zusammenspiel zahlreicher Faktoren ist, welche wiederum zu einem großen Teil durch die Malzqualität festgelegt sind. Hohe Vergärungsgrade lassen sich erreichen durch:

1) Malzlösung

- Je stärker die proteolytische Lösung umso mehr niedermolekulare Stickstoffverbindungen sind Substrat gelöst, welche die Hefe für Zellaufbau und Fermentation benötigt.
- je stärker die cytolytische Lösung umso leichter können Stärkekörner aus der Zellwandmatrix gelöst und amylytisch angegriffen werden.

2) Enzymaktivität

- Je höher die Aktivität der α -Amylase umso höher der Vergärungsgrad. α - Amylase fungiert als Schrittmacherezym für β -Amylase.

3) Verkleisterungstemperatur

- Je niedriger die VKT, umso früher verkleistert die Stärke während des Maischprozesses und ist damit bestmöglich angreifbar. Besonders im Hinblick auf die Inaktivierung der β -Amylase bei hohen Einmaischttemperaturen sind hohe VKT von Nachteil.

Der Einfluss der Mälzungstechnologie auf die Malzlösung und die Enzymaktivität wurde in zahlreichen Arbeiten behandelt, und die Umsetzung dieser Ergebnisse in die Praxis ist weitestgehend erfolgt. Ein Bereich, zu dem kaum Erfahrungen vorliegen, ist die gezielte Beeinflussung des Verkleisterungsverhaltens von Stärke durch die Mälzung, welcher im folgenden Abschnitt behandelt wird.

4.2.2 Mälzungstechnologie

4.2.2.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Mälzungstechnologie“

Stärke wird während der Mälzung durch die Aktivität von Amylasen teilweise abgebaut. Dieser teilweise Abbau bzw. Angriff der Stärkekörner führt zu Beschädigung der Stärkekornoberfläche. Trotz dieser Strukturveränderung verkleistern derart angegriffene Malzstärkekörner nicht bei niedrigeren Temperaturen als die native Gerstenstärke. Im Gegenteil, KESSLER weist in seiner Arbeit eine deutliche, mittlere Anhebung der VKT um ca. 2 °C von Gerste zu Malz nach [101]. Durch die Mälzung erfährt die Stärke offensichtlich eine Modifizierung, die eine erhöhte VKT zur Folge hat.

Im folgenden Abschnitt soll geklärt werden ob, und vor allem wie, durch Mälzungstechnologie gezielt Einfluss auf die VKT genommen werden kann. Hierzu wurden im ersten Schritt unter Anwendung einer statistischen Versuchsplanung (vgl. Abschnitt 3.1.2) die Mälzungsparameter Keimguttemperatur, Keimgutfeuchte und Keimdauer variiert und die Auswirkung dieser Variation auf die VKT mittels DSC untersucht. Ziel einer statistischen Versuchsplanung ist es, mit relativ wenigen Versuchen die wesentlichen Einflussgrößen auf einen Effekt, wie z.B. die VKT, zu bestimmen. Zusätzlich kann anhand einer solchen Versuchsplanung die Genauigkeit der Versuche abgeschätzt werden. In der statistischen Versuchsplanung wird das Ergebnis eines Versuchs als Antwort (Response) bezeichnet. Die Antwort wird von kontrollierbaren Variablen oder Faktoren (Mälzungsparameter) beeinflusst. Faktoren haben stets einen definierten Wertebereich, innerhalb dessen sie variieren. Eine Analyse im Sinne der statistischen Versuchsplanung zeigt auf, welche Effekte eher als Streuung zu interpretieren sind und zwischen welchen Ergebnissen echte Abhängigkeiten vorliegen. Zur Untersuchung des Einflusses der Mälzung auf das Verkleisterungsverhalten von Stärke wurde ein dreifaktorieller Versuchsplan nach dem Central Composite Design erstellt (Design Expert 6.0.10 Software). Der Versuchsplan liefert eine Versuchsmatrix, mit welcher Abhängigkeiten abgeschätzt werden können und der gesamte Wertebereich der Faktoren erfasst wird. Durch die im Versuchsplan vorgesehenen Wiederholungen ist es zudem möglich, Streuungen abzuschätzen. Die Auswahl geeigneter Kombinationen der Faktoren liefert ein effizienteres Messverfahren als die großflächige Abrasterung eines möglichen Wertebereichs. Im angewandten Design wurden die Faktoren Keimgutfeuchte (A),

Keimtemperatur (B) und Keimdauer (C) als numerische Faktoren deklariert und in Vorversuchen ermittelten Grenzen variiert (vgl. Tabelle 24).

Tabelle 24: Versuchsbedingungen

Faktor	Einheit	Unterer Grenzwert	Oberer Grenzwert
Wassergehalt/Weichgrad	%	38	46
Temperatur	°C	12	18
Keimdauer	d	5	7

Die faktoriellen Versuchspunkte wurden 2-fach, die Sternpunkte 1-fach und der Zentralpunkt des Designs 3-fach ausgeführt (vgl. Abschnitt 3.1.2).

Im zweiten Schritt dieser Versuchsreihe wurde untersucht inwieweit die VKT durch unterschiedliche Temperaturführung beim Schwelken und Darren beeinflusst werden kann. Hierzu wurde das Schwelk- und Darrr regime wie folgt angepasst:

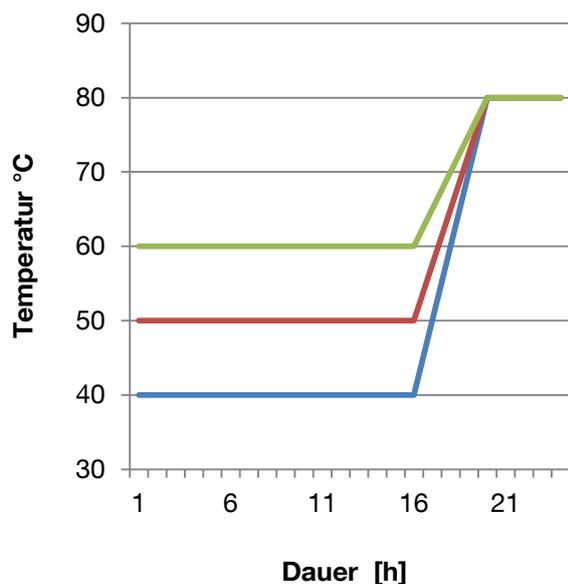


Abbildung 69: Schwelkregime

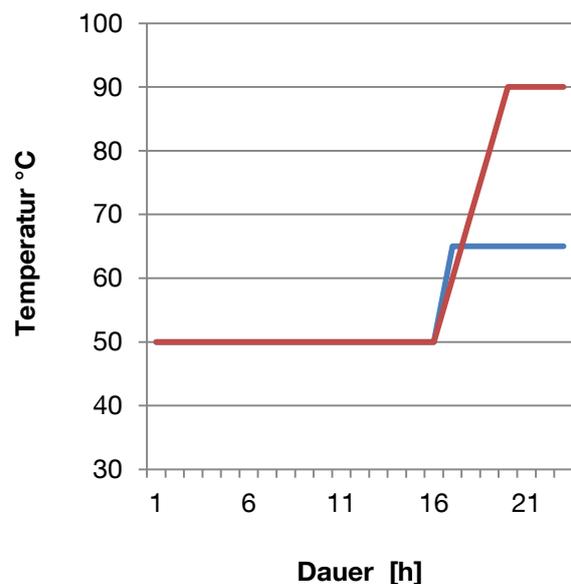


Abbildung 70: Darrr regime

Die Auswirkung der Schwelk- und Darrrtemperatur auf die VKT wurde anhand zweier Muster untersucht, die nach MEBAK-Standardverfahren identisch vermälzt wurden, lediglich die Schwelk- bzw. Abdarrrtemperatur wurde variiert (vgl. Abbildung 69 und Abbildung 70). Die Malze wurden mittels Hammermühle vermahlen und die VKT mit RVA und DSC bestimmt.

4.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „Mälzungstechnologie“

4.2.2.2.1 Variation von Keimungsparametern mittels Statistikmälzung

Tabelle 25 zeigt die Parameter der durchgeführten Mälzungsvariationen sowie die zugehörigen Ergebnisse der DSC-Messung für Verkleisterungs-, Peak-, und Endtemperatur. Zusätzlich sind die auf die eingewogene Masse bezogene Energie (Delta H) und die absolute Energie angegeben, die der endotherme Verkleisterungsprozess benötigt.

Tabelle 25: Versuchsaufbau und Ergebnisse

Experiment	Keimgut feuchte [%]	Keimtemperatur [°C]	Keimdauer [Tage]	VKT [°C]	Peak Temp. [°C]	End Temp. [°C]	Delta H [J/g]	Schmelzenergie [mJ]
1	38	12	5	57,54	61,35	65,67	3,5541	11,0041
2	38	12	5	57,28	60,88	65,08	3,7158	18,5790
3	46	12	5	57,30	60,90	65,19	2,1140	13,0300
4	46	12	5	57,17	61,01	65,48	2,2266	14,0330
5	38	18	5	58,24	61,35	65,46	3,3727	16,8635
6	38	18	5	57,42	61,20	65,62	3,5756	18,3780
7	46	18	5	56,97	61,34	66,16	2,2915	11,4575
8	46	18	5	57,25	61,76	66,50	2,5637	12,4185
9	38	12	7	57,67	61,92	66,41	3,0973	15,4865
10	38	12	7	57,11	60,90	65,25	4,3061	21,5305
11	46	12	7	56,28	60,18	64,82	2,1845	10,9225
12	46	12	7	56,60	60,26	65,14	2,1061	10,5305
13	38	18	7	58,46	62,02	67,50	3,4247	17,1230
14	38	18	7	58,50	62,72	67,12	3,5022	18,2545
15	46	18	7	56,18	61,61	66,40	2,8363	14,1815
16	46	18	7	56,15	60,48	65,31	2,8452	14,2255
17	38	15	6	58,33	61,41	67,49	3,1629	16,2840
18	46	15	6	57,52	61,04	64,71	3,2567	11,7070
19	42	12	6	56,71	60,81	65,00	2,8642	14,3205
20	42	18	6	57,12	61,67	65,81	3,9786	19,8925
21	42	15	5	56,58	60,60	64,70	3,0490	15,2450
22	42	15	7	56,59	60,75	65,27	3,1380	15,6900
23	42	15	6	57,44	61,37	65,50	2,1186	14,3390
24	42	15	6	57,58	61,89	66,25	2,7463	13,7465
25	42	15	6	57,57	61,75	66,20	2,9745	14,8725

Das mathematische Modell, welches den Zusammenhang zwischen Mälzung und VKT beschreibt, wurde anhand einer Analyse der in Tabelle 26 dargestellten Daten ausgewählt. Entscheidend für eine hohe Anpassungsgüte der gemessenen und berechneten Daten sind möglichst geringe p-Werte ($< 0,05$). Der p-Wert ist das Ergebnis eines Signifikanztests zur Prüfung einer vorab aufgestellten Nullhypothese. Ist der p-Wert kleiner als das, ebenfalls vorab, gewählte Irrtums-Signifikanz-Niveau α (z.B. 0,05), dann gilt das Ergebnis als statistisch signifikant [9]. Eine weitere Größe, die bei der Auswahl des Modells

berücksichtigt wurde, ist die Summe der Quadrate. Diese Kennzahl stellt die Summe der quadrierten Abweichungen, beispielsweise der gemessenen Verkleisterungstemperaturen, vom arithmetischen Mittel dar. Ziel ist eine möglichst geringe Abweichung. Die höchste Anpassungsgüte und damit größte Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Ergebnisse der VKT in Abhängigkeit von Keimgutfeuchte, Temperatur und Keimdauer ergibt sich für das quadratische Modell (vgl. Tabelle 26).

Tabelle 26: Übersicht der möglichen statistischen Modelle

Modell	Summe der Quadrate	D F	Mittel der Quadrate	F-Wert	p-Wert > F (Signifikanzwert)
Mittel	81970,55	1	81970,55		
Linear	5,29	3	1,76	6,70	0.0024
2FI	2,39	3	0,80	4,57	0.0151
Quadratisch	1,98	3	0,66	8,53	0.0015
Kubisch	0,24	4	0,06	0,71	0.6014
Abweichung	0,92	11	0,08		
Total	81981,37	25	3279,25		

Die statistische Auswertung der experimentell ermittelten Daten erfolgte mittels univariater Varianzanalyse, nach der englischen Bezeichnung analysis of variance auch als ANOVA bezeichnet.

Tabelle 27 zeigt die Varianzanalyse für das gewählte quadratische Modell. Das Modell und die zugehörigen Modellfaktoren sind signifikant, wenn der Signifikanzwert (p-Wert) kleiner als das Signifikanzniveau von 0,05 ist. Für das gewählte quadratische Modell belegen sowohl der F-Wert von 13,8873 als auch der p-Wert von <0,0001, dass das Modell signifikant und damit belastbar ist. Alle Werte zur Beurteilung des Modells liegen im gewünschten Bereich (vgl. Abschnitt 3.1.2). Der F-Wert gibt unter anderem darüber Auskunft, welcher der ausgewählten numerischen Faktoren den stärksten Effekt auf die zu untersuchende Zielgröße hat. Je größer der F-Wert ist, desto größer ist der Effekt dieses Terms auf die Zielgröße gegenüber dem Fehler des Modells [17]. Wie aus Tabelle 27 zu entnehmen, ist die Keimgutfeuchte (A) der Faktor, der sich auf die Höhe der VKT am stärksten auswirkt. Die F-Werte der beiden anderen Faktoren Keimtemperatur- und Dauer deuten auf ein geringes Einflusspotential hin.

Tabelle 27: Varianzanalyse (ANOVA) des quadratischen Modells

	Summe der Quadrate	DF	Mittel der Quadrate	F-Wert	p-Wert > F (Signifikanzwert)
Modell	9,657429891	9	1,0730	13,8873	< 0.0001
A (Keimgutfeuchte)	4,630938889	1	4,6309	59,9335	< 0.0001
B (Keimtemperatur)	0,3872	1	0,3872	5,0111	0.0408
C (Dauer)	0,271338889	1	0,2713	3,5117	0.0806
A2	1,565393636	1	1,5654	20,2593	0.0004
B2	0,180193636	1	0,1802	2,3321	0.1475
C2	0,944748091	1	0,9447	12,2269	0.0032
AB	0,912025	1	0,9120	11,8034	0.0037
AC	1,41015625	1	1,4102	18,2502	0.0007
BC	0,0676	1	0,0676	0,8749	0.3644
Residual	1,159020109	15	0,0773		
Lack of Fit	0,509928442	5	0,1020	1,5712	0.2537
Pure Error	0,649091667	10	0,0649		
Cor Total	10,81645	24			

Die errechnete Modellgleichung zur Berechnung der VKT in Abhängigkeit von Keimgutfeuchte (A), Keimtemperatur (B) und Keimdauer (C) lautet:

$$\text{VKT} = 57.32 - 0.51 \cdot A + 0.15 \cdot B - 0.12 \cdot C + 0.75 \cdot A^2 - 0.26 \cdot B^2 - 0.59 \cdot C^2 - 0.24 \cdot A \cdot B \quad (\text{F 4.1})$$

Abbildung 71 zeigt die mittels Statistik-Software ermittelten dreidimensionalen grafischen Modelle, welche die Abhängigkeit der VKT von Keimgutfeuchte, Keimtemperatur und Keimdauer im Überblick darstellen.

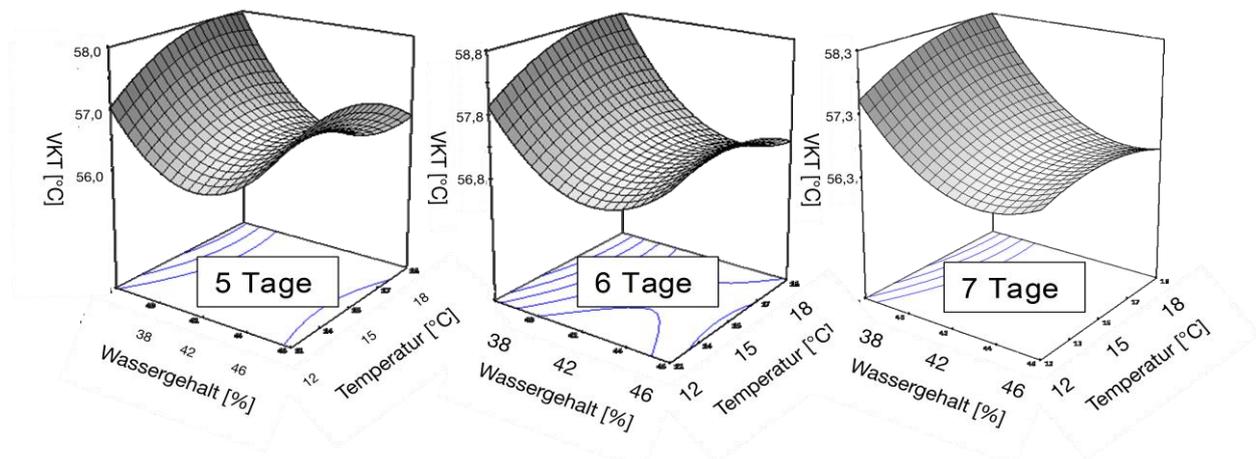


Abbildung 71: VKT in Abhängigkeit von Keimdauer, Keimgutfeuchte und Keimtemperatur

Im Folgenden Abschnitt werden auf Grund der besseren Anschaulichkeit die Ergebnisse in zweidimensionalen Grafiken dargestellt.

4.2.2.2.1.1 Einfluss der Keimgutfeuchte auf die Verkleisterungstemperatur

Mit Hilfe des erstellten Modells ist es möglich, neben den tatsächlich durchgeführten Versuchen mit 38, 42 und 46 % Keimgutfeuchte, die Abhängigkeit der VKT für weitere, zwischen den vorab definierten Grenzen liegende Keimgutfeuchten vorherzusagen (vgl. Tabelle 24). In den Grafiken Abbildung 72, Abbildung 73 und Abbildung 74 sind die aus der Modellgleichung (Formel 1) berechneten Ergebnisse der VKT in Abhängigkeit zur Keimgutfeuchte dargestellt. Für die Faktoren Keimzeit und Keimtemperatur (KT) wurden für diese Darstellungen die im Versuchsplan (vgl. Tabelle 25) festgelegten Abstufungen gewählt.

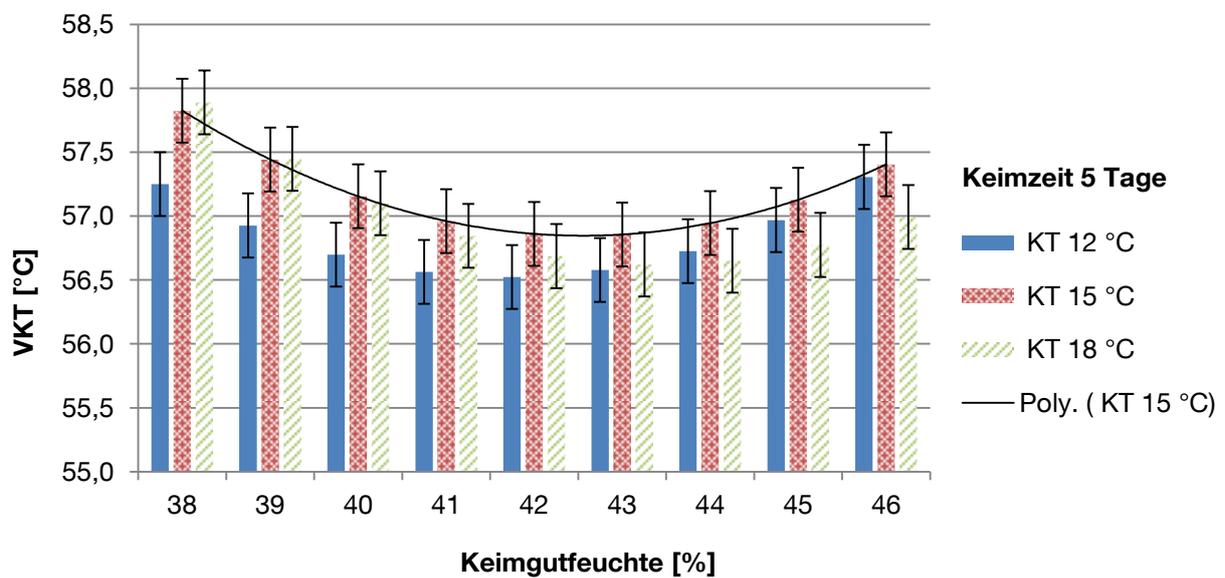


Abbildung 72: Einfluss der Keimgutfeuchte auf die VKT (5 Tage)

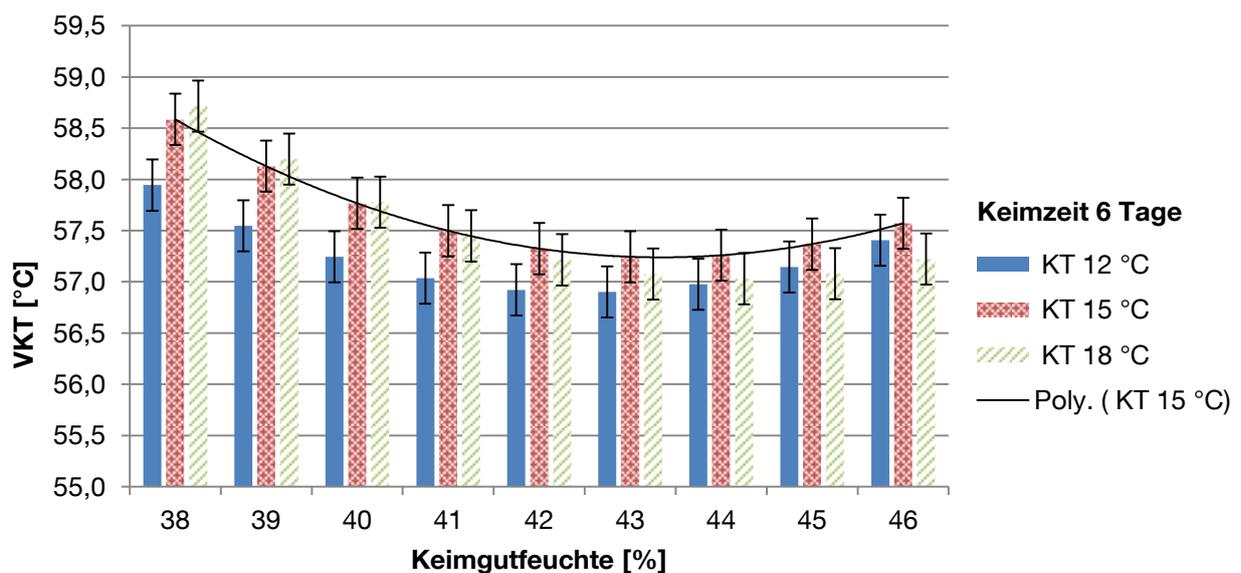


Abbildung 73: Einfluss der Keimgutfeuchte auf die VKT (6 Tage)

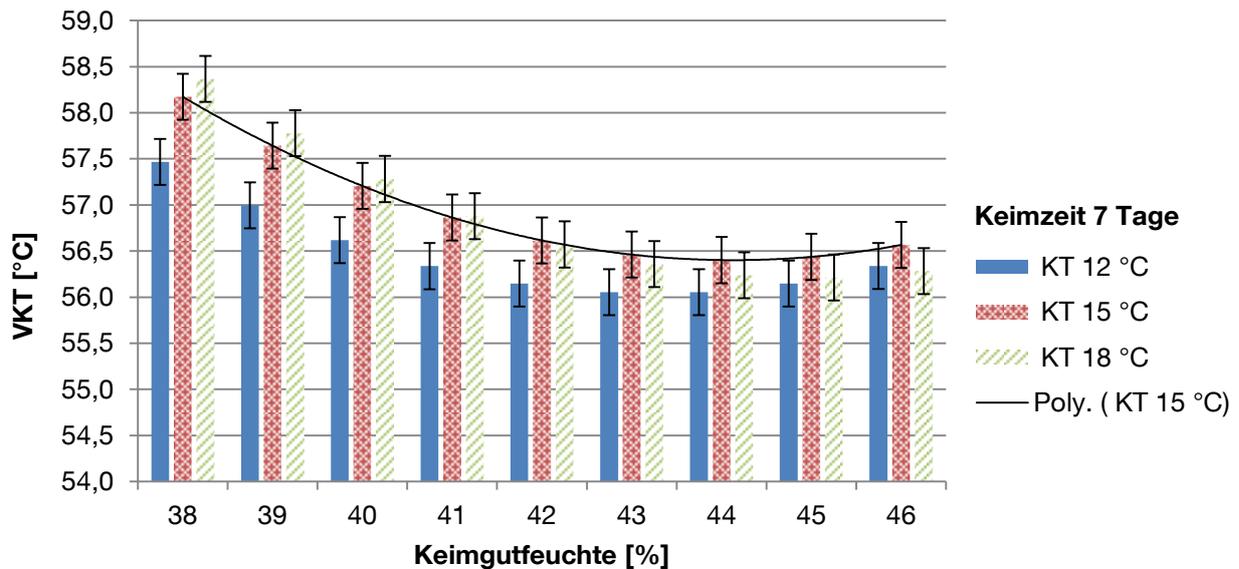


Abbildung 74: Einfluss der Keimgutfeuchte auf die VKT (7 Tage)

Die in Abbildung 72, Abbildung 73 und Abbildung 74 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Faktoren Keimtemperatur und Keimzeit lediglich untergeordneten Einfluss auf das Verkleisterungsverhalten ausüben. Anhand dieser Versuchsreihe kann belegt werden, dass die Höhe der Veränderung der VKT maßgeblich von der Keimgutfeuchte beeinflusst wird. Höhere Keimgutfeuchten bewirken grundsätzlich eine stärkere Kornlösung, besonders jedoch eine intensivere Proteolyse während des Mälzungsprozesses. Niedrige Wassergehalte in den Körnern während der Keimung bedingen eine langsamere, weniger intensive Kornlösung und äußern sich offensichtlich in höheren Verkleisterungstemperaturen. Der Abbau von Proteinen, welche zwischen den Stärkekörnern eingelagert sind, sowie die strukturelle Veränderung der Stärkekörner durch die Lösungsprozesse während des Mälzens führen dazu, dass die Verkleisterung früher einsetzt.

Einen plausiblen Erklärungsansatz für den erneuten Anstieg der VKT mit hohen Wassergehalten (> 44 %) ist der Prozess des sogenannten Annealings. Durch den Annealing- oder auch Tempereffekt wird der Ordnungszustand der metastabilen Stärke perfektioniert [57, 81, 90, 94, 100, 103, 104, 106, 112, 114, 122, 176, 204, 225]. Laut MÜNZING [156] assoziieren bei intensiven thermischen Behandlungen und gleichzeitig hohen Wassergehalten einzelne Molekülketten, indem entweder amorphe Bereiche der Stärke allmählich in einen thermodynamisch stabileren Zustand übergehen oder indem durch eine weitere Aggregation die verdichteten Sequenzen der Stärkekristallite perfektioniert werden. Annealing bewirkt eine Modifizierung von Stärkefunktions-eigenschaften wie VKT, Wasserbindung, Wasseraufnahmefähigkeit und Enzym-suszeptibilität [81, 90, 94, 103, 112, 225]. Länger anhaltende, hohe Temperaturen und

Wassergehalte als Voraussetzung für Annealing sind im Korn während des Schwelk- und Darrprozesses gegeben.

4.2.2.2.1.2 Einfluss der Keimtemperatur auf die VKT

Ein weiterer Faktor, der Einfluss auf die enzymatischen Kornlösungsprozesse während der Mälzung hat, ist die Keimguttemperatur. Der Verlauf der VKT in Abhängigkeit der Keimtemperatur deckt sich nicht mit dem Verlauf der Keimgutfeuchte (vgl. Abbildung 75, Abbildung 76, Abbildung 77). Entgegen der Erwartung steigt die VKT mit zunehmender Keimtemperatur und damit mit zunehmender cytolytischer Lösung des Kornes tendenziell an. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die Keimtemperatur insgesamt nur geringen Einfluss auf die mittels des Modells berechneten Verkleisterungstemperaturen hat. Der F-Wert, der ein Maß für die Gewichtung eines Effektes auf die zu untersuchende Zielgröße darstellt, ist für die Keimtemperatur 5,01 (vgl. Tabelle 27). Der F-Wert der Keimgutfeuchte beträgt 59,93, der Wassergehalt hat also, wie bereits im Abschnitt zuvor beschreiben, einen deutlich höheren Anteil an dem berechneten Wert der VKT.

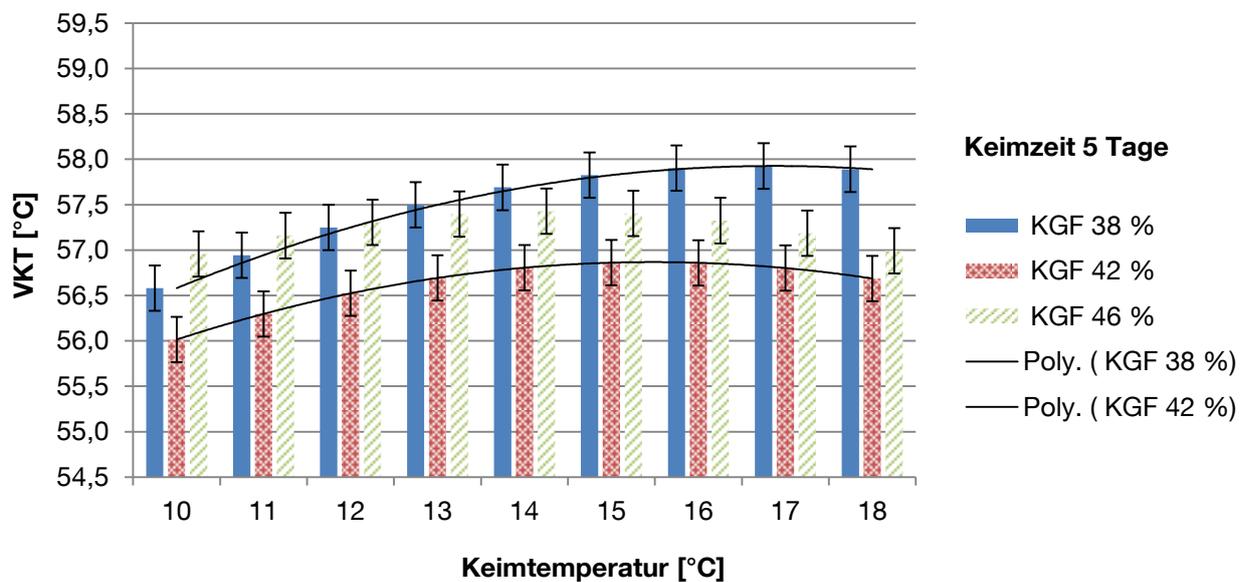


Abbildung 75: Einfluss der Keimguttemperatur auf die VKT (5 Tage)

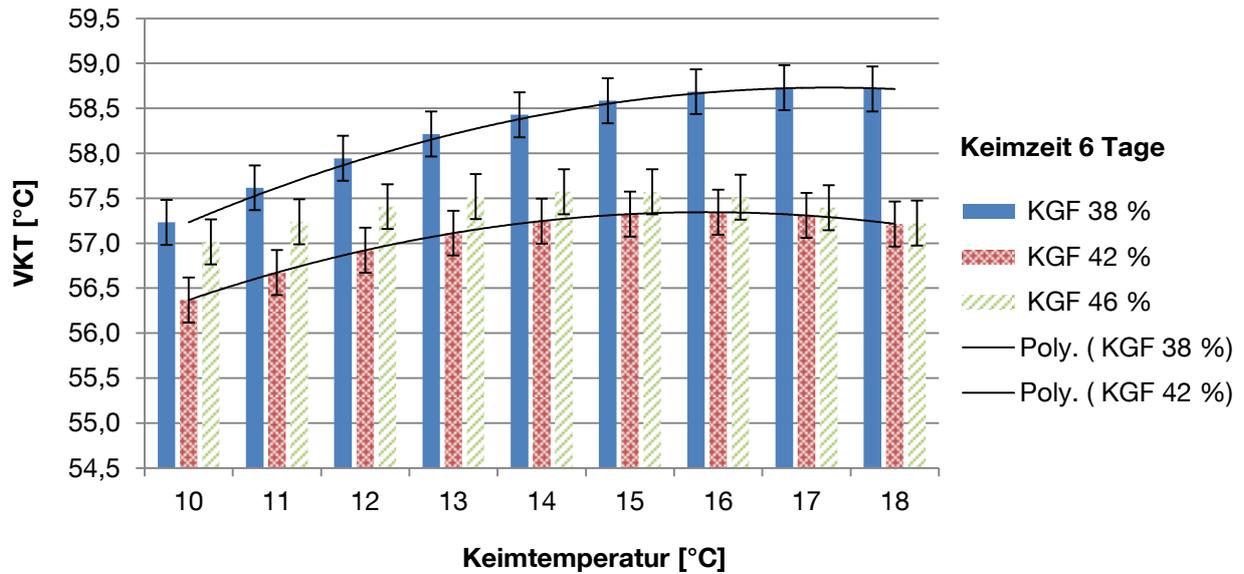


Abbildung 76: Einfluss der Keimguttemperatur auf die VKT (6 Tage)

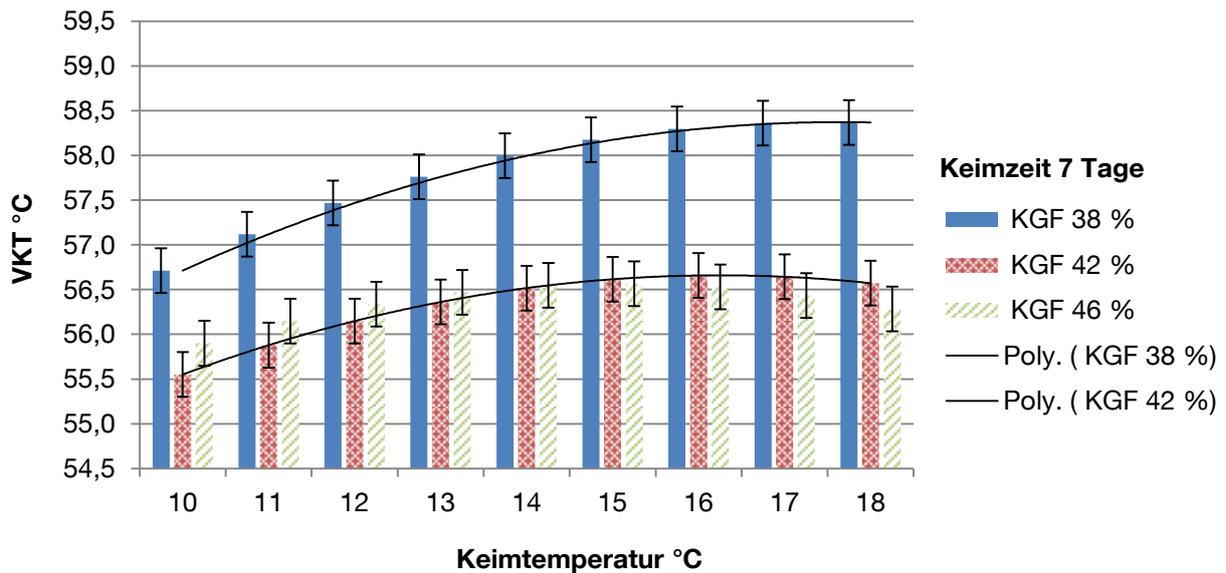


Abbildung 77: Einfluss der Keimguttemperatur auf die VKT (7 Tage)

4.2.2.2.2 Auswirkung des Trocknungsprozesses auf die VKT

Der bereits in Abschnitt 4.2.2.2 beschriebene Effekt des Annealing wurde in der folgenden Versuchsreihe detaillierter betrachtet. Sowohl länger anhaltende, hohe Temperaturen knapp unterhalb der VKT und hohe Wassergehalte als Voraussetzung für Annealing sind im Korn während des Schwel- und Darrprozesses gegeben.

4.2.2.2.1 Auswirkung unterschiedlicher Schwelktemperaturen auf die VKT

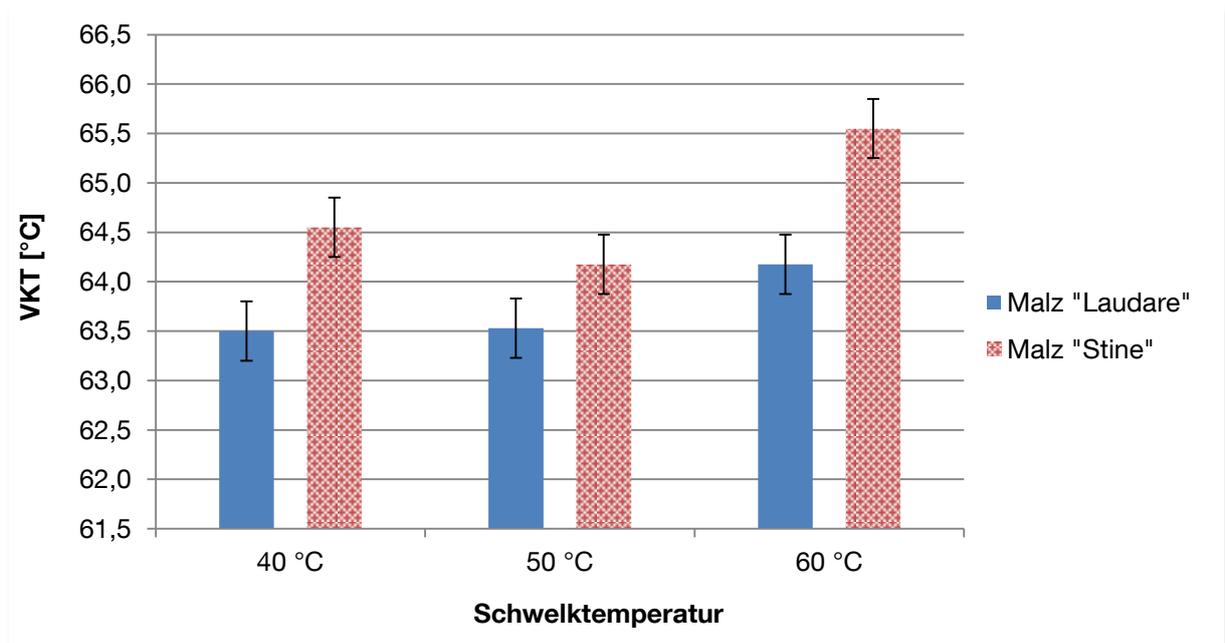


Abbildung 78: Abhängigkeit der VKT von der Schwelktemperatur (RVA)

Sowohl die Untersuchung des Verkleisterungsverhaltens mittels RVA (vgl. Abbildung 77), als auch die DSC- Analyse (vgl. Abbildung 79) der bei unterschiedlicher Temperatur geschwelkten Malze zeigt bei einer Schwelktemperatur von 60 °C tendenziell höhere Werte für die VKT als für die Versuche bei 40 und 50 °C.

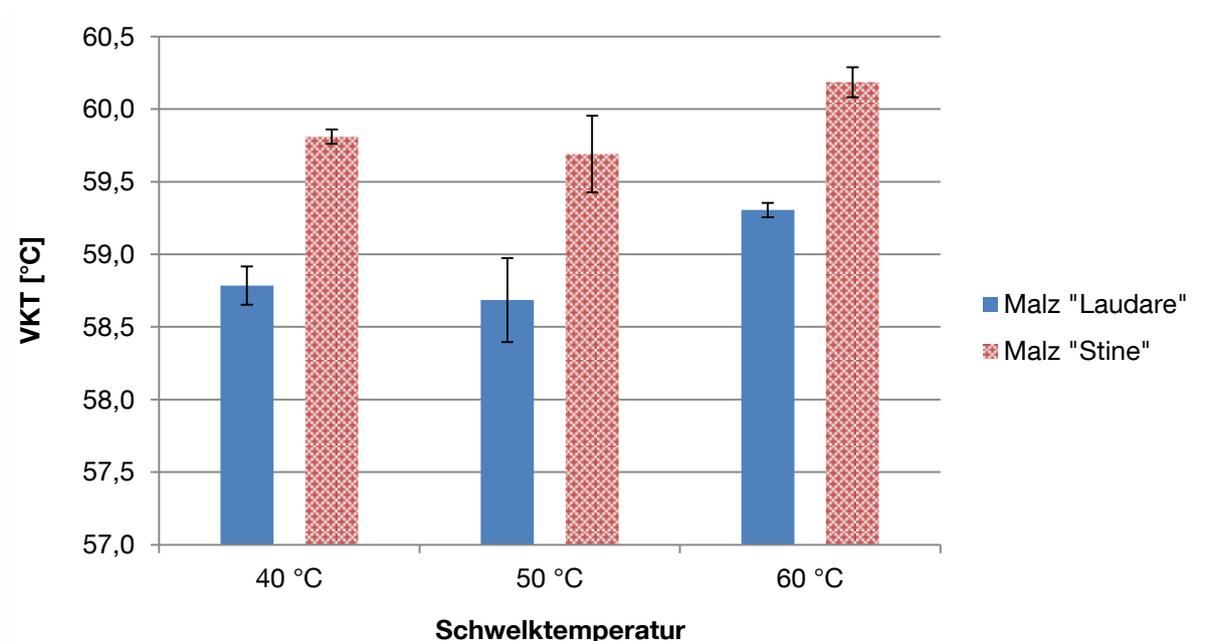


Abbildung 79: Abhängigkeit der VKT von der Schwelktemperatur (DSC)

Dieses Ergebnis deckt sich mit Erkenntnissen der Stärkechemie die besagen, dass Temperaturen knapp unterhalb der VKT der Stärke in Kombination mit hohen Wassergehalten, wie sie beim Schwelken des Grünmalzes im Korn vorliegen, Annealing

begünstigen [81, 90, 94, 103, 112, 225]. Wie bereits im Abschnitt „Einfluss der Keimgutfeuchte auf die Verkleisterungstemperatur“ beschrieben, bewirkt Annealing eine Perfektionierung der Stärkekristallite und führt dadurch unter anderem zu einer Erhöhung der VKT.

4.2.2.2.2 Auswirkung unterschiedlicher Darrtemperaturen auf die VKT

Der Vergleich differierender Darrtemperaturen zeigt deutliche Unterschiede bezüglich der VKT. Die VKT des untersuchten Malzmusters unterscheidet sich für die gewählten Trocknungstemperaturen von 65 und 95 °C um ca. 2 °C (vgl. Abbildung 80). Niedrige Trocknungstemperaturen führen zu einer Erhöhung der VKT.

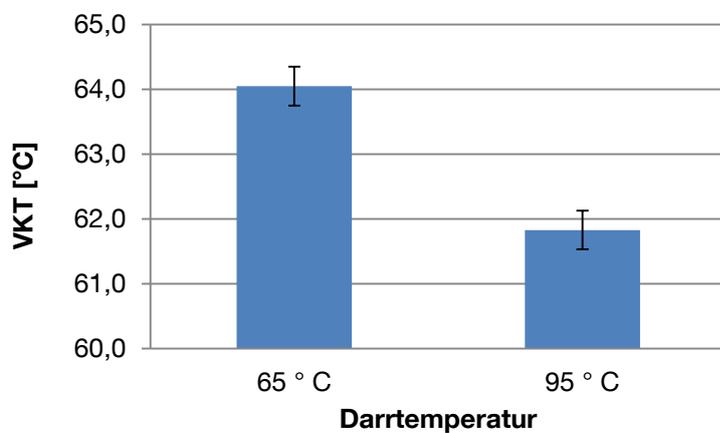


Abbildung 80: Abhängigkeit der VKT von der Darrtemperatur (RVA)

Bei der Interpretation der DSC Analyse (Abbildung 81) fällt zusätzlich zu der leicht erhöhten VKT auf, dass T_{End} , also die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung vollständig abgeschlossen ist, für niedrige Trocknungstemperaturen deutlich höher ausfällt. Beide Malzstärken fangen also bei etwa gleicher Temperatur an zu verkleistern, eine höhere Darrtemperatur begünstigt jedoch eine schnellere Verkleisterung der im Malz enthaltenen Stärkekörner.

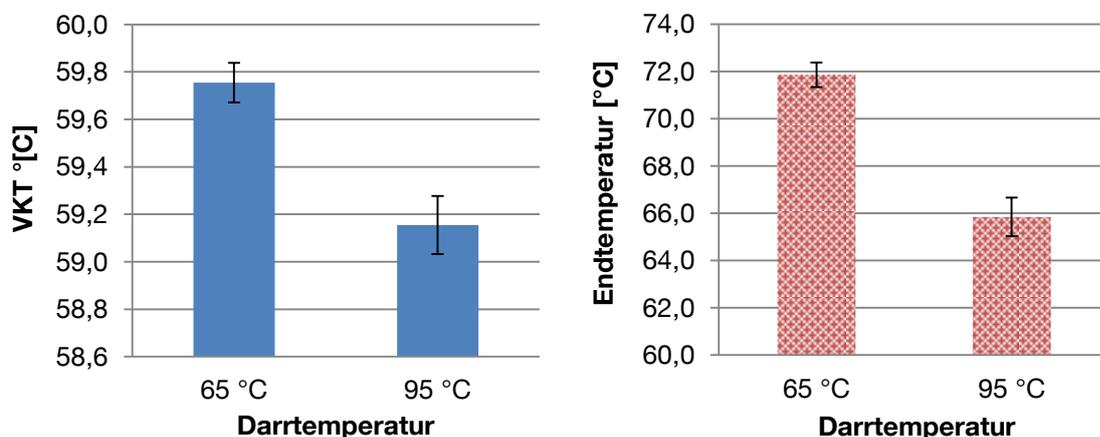


Abbildung 81: Abhängigkeit des Verkleisterungsprozesses von der Darrtemperatur (DSC)

4.2.2.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „Mälzungstechnologie“

Das Verkleisterungsverhalten von Gerstenstärke wird durch die Vermälzung deutlich beeinflusst. So ergaben frühere Studien, dass Stärke von Gerstenrohfrucht im Mittel bei 2 °C niedrigeren Temperaturen verkleistert, als Stärke von Gerstenmalz [101]. Die durchgeführte Versuchsreihe auf Basis eines statistischen Response-Surface-Methodology Designs belegt erstmals, dass die VKT hauptsächlich über die Keimgutfeuchte beeinflusst wird. Moderate Wassergehalte während der Keimung wirken sich im Sinne niedriger Verkleisterungstemperaturen positiv aus. Niedrige und sehr hohe Wassergehalte erhöhen die VKT tendenziell.

Tabelle 28 fasst die Mälzungsverfahren zusammen, welche die VKT in dieser Versuchsreihe minimiert oder maximiert haben. Mälzungsregime 1–3 sind für die tatsächliche Umsetzung in der Praxis auf Grund der Keimdauer wenig relevant. Moderate Mälzungsregime, wie beispielsweise Nummer 4 sind bei heutigen zum Teil hochlösenden Sorten üblich und notwendig. Neben der optimalen proteolytischen und cytolytischen Kornlösung und den damit verbundenen positiven Aspekten der Verarbeitungs- und Bierqualität resultieren aus solchen Verfahren als weiterer positiver Gesichtspunkt um bis zu 2 °C niedrigere Verkleisterungstemperaturen. Dies kann besonders in Jahrgängen mit hohen Verkleisterungstemperaturen relevant sein.

Tabelle 28: Min. und Max. der erzielbaren VKT durch Mälzungsvariation

Mälzungsregime für niedrige Verkleisterungstemperaturen					
Nummer	Wassergehalt	Temperatur	Dauer	VKT	Desirability
1	44	12	7	56.07	1.000
2	43	12	7	56.13	1.000
3	43	18	7	56.45	0.873
4	42	12	5	56.53	0.840
Mälzungsregime für hohe Verkleisterungstemperaturen					
Nummer	Wassergehalt	Temperatur	Dauer	VKT	Desirability
7	38	16	6	58.65	1.000
8	38	15	6	58.53	1.000
9	38	16	6	58.53	1.000
10	46	14	6	57.66	0.642

4.2.3 Verschnitt von Rohstoffen mit unterschiedlicher VKT

4.2.3.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Verschnitt von Rohstoffen“

Sowohl das DSC-, als auch das RVA-Messverfahren zur Bestimmung der VKT von Stärke, beruht darauf, die VKT aus dem durch die Verkleisterung bedingten Anstieg des Messsignals (Peakbeginn) zu ermitteln (vgl. Abschnitt 3.2.4). Grundlegende Fragestellung bei der Bestimmung der VKT von Malzmischungen ist aus diesem Grund, ob das Malz mit der niedrigsten VKT der Mischung die einsetzende Verkleisterung der übrigen beinhaltenden Muster bei der Analyse mittels DSC und RVA überdeckt. Für diesen Fall würde der Malzanteil mit der niedrigsten VKT die analytisch festgestellte VKT festlegen. Der Malzanteil mit der höheren VKT würde bei dieser Temperatur jedoch nicht verkleistern und wäre somit während des Maischens enzymatisch nicht optimal angreifbar (vgl. Abschnitt 4.2.5).

Ziel dieses Arbeitspunktes bestand darin zu ermitteln, inwieweit sich Malzmischungen auf Grund eines unterschiedlichen Verkleisterungsverhaltens der einzelnen beinhaltenden Muster mittels DSC und RVA erkennen lassen.

Hierzu wurde im ersten Schritt eine Malzpartie mit hoher VKT („VKT_H“) und eine Malzpartie mit relativ niedriger VKT („VKT_N“) in definierten Verhältnissen gemischt. Die Malze wurden einzeln mittels Hammermühle vermahlen und das Schrot in den Massenverhältnissen (VKT_H : VKT_N) 50:50, 70:30 und 90:10 eingewogen und mittels RVA gemessen. Unterschiede im Wassergehalt der Malze wurden insofern berücksichtigt, dass sich die Massenverhältnisse in der Einwaage auf die Trockensubstanz der Malze beziehen.

Für die analytische Bestimmung der Auswirkung von Malzmischungen auf die VKT mittels DSC wurde eine Mischung mit den Massenanteilen (VKT_H: VKT_N) 50:50 untersucht.

Alle Analysen wurden in Doppelbestimmung durchgeführt. Bei Abweichung der Werte größer dem ermittelten Vertrauensbereich der jeweiligen Analyse wurde das Ergebnis mit einem dritten Wert abgesichert. Die in den folgenden Grafiken eingetragenen Fehlerbalken entsprechen dem Konfidenzintervall der Analysenmethode.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Untersuchung reiner Gerstenmalzmischungen, wurde im zweiten Schritt Gerstenmalz und Maisschrot in definierten Massenanteilen gemischt und die VKT ebenfalls analytisch verfolgt. Hintergrund dieser Versuchsreihe war festzustellen, ab welchem Unterschied in der VKT der einzelnen an der Mischung beteiligten Rohstoffe eine sichtbare Auftrennung der Verkleisterungspeaks hervorgerufen

wird und somit eine Mischung aufgrund unterschiedlicher Verkleisterungscharakteristika der enthaltenen Rohstoffe identifiziert werden kann.

4.2.3.2 Ergebnisse der Versuchsreihe „Verschnitt von Rohstoffen“

4.2.3.2.1 Verschnitt von Gerstenmalz

Wie in Abbildung 82 ersichtlich, führt eine Beimischung von Malz mit niedrigerer VKT ab einem Massenanteil von 30 % zu einer Absenkung von 1 °C der mittels RVA gemessenen VKT. Ein Massenanteil von 50 % des Malzes mit der niedrigeren VKT bewirkt eine Erniedrigung der VKT um 1,5 °C auf 63,7 °C. Dieser Wert liegt nur minimal über dem Wert für die VKT des Probemalzes VKT_N.

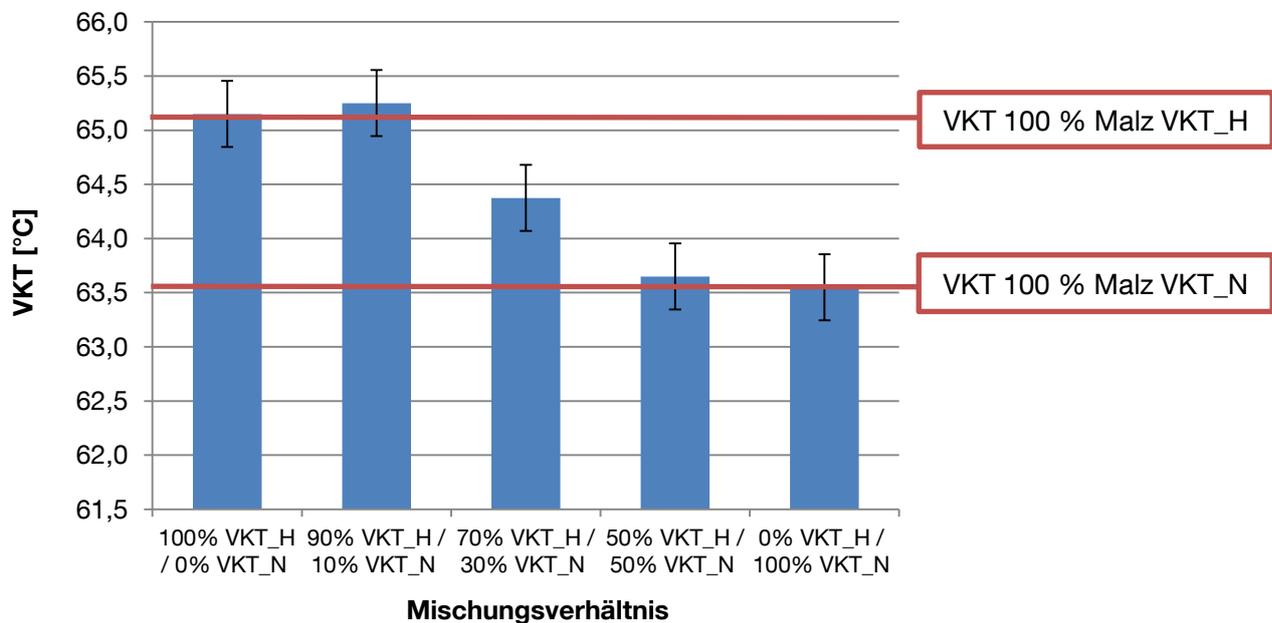


Abbildung 82: Beeinflussung der VKT durch Malzmischung (RVA)

Dies ist ein Beleg dafür, dass die Verkleisterung des Malzes mit der höheren VKT durch die früher einsetzende Verkleisterung des Malzes mit der niedrigen VKT überdeckt wird. Dieser Effekt ist anhand des Peak- bzw. Viskositätsverlaufes bei geringen Unterschieden in der VKT analytisch durch die RVA Messmethode nicht erkennbar. Der Kurvenverlauf der Mischung 50/50 gleicht dem der Messung 100 % VKT_N. Eine Detektion von Malzmischungen auf Grund unterschiedlichen Verkleisterungsverhaltens, der an der Mischung beteiligten Malze, ist mittels RVA nicht möglich. Die DSC-Analyse bestätigt das Ergebnis der RVA-Analyse, dass sich durch den Verschnitt von Malzen die gemessene VKT der Mischung auf das Niveau des Malzes mit der niedrigeren VKT absenken lässt. So liegt die Onset- Temperatur einer Mischung der Malze VKT_H und VKT_N mit den

Massenanteilen 50:50 durchschnittlich 1,5 °C unter der des reinen Probemalzes VKT_H auf dem Niveau des Malzes VKT_N mit der niedrigeren VKT (Abbildung 83).

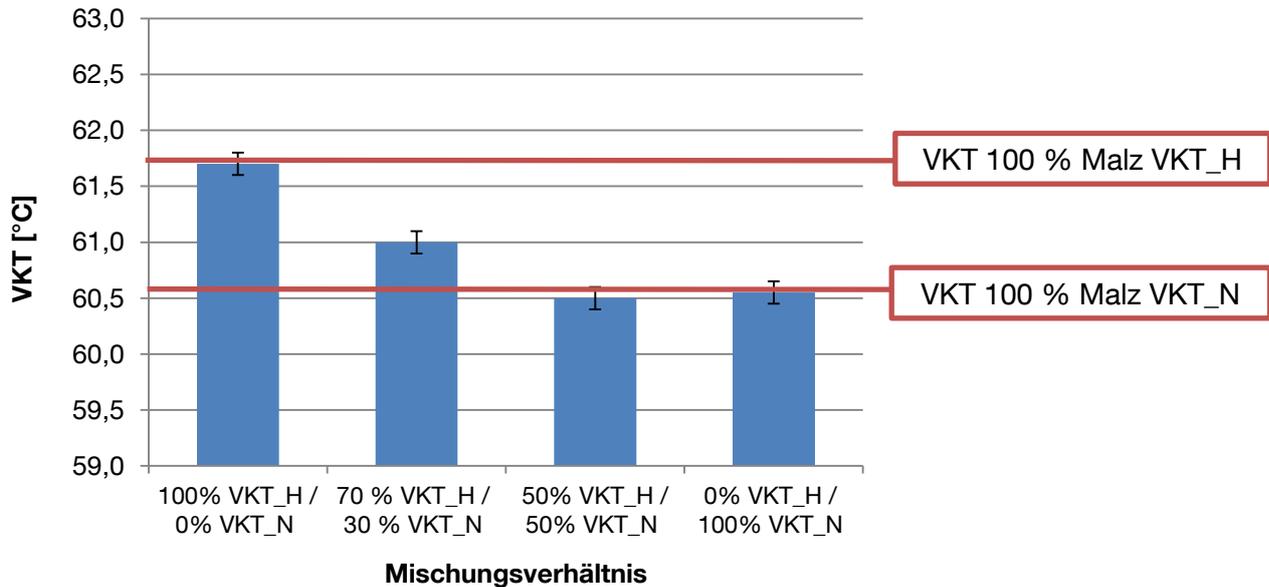


Abbildung 83: Beeinflussung der VKT durch Malzmischung (DSC)

Wie bei der Bestimmung der VKT mittels RVA, ist in dieser Versuchsreihe anhand des Peakverlaufes die Mischung von Malzmustern mit unterschiedlichem Verkleisterungsverhalten nicht detektierbar. Wie in Abbildung 84 dargestellt, verschiebt sich die gemessene VKT mit zunehmendem Mischungsanteil des Malzes mit der höheren VKT in Richtung dessen tatsächlicher VKT. Die Empfindlichkeit des DSC reicht für eine sichtbare Auftrennung in zwei einzelne Verkleisterungspeaks jedoch ebenfalls nicht aus.

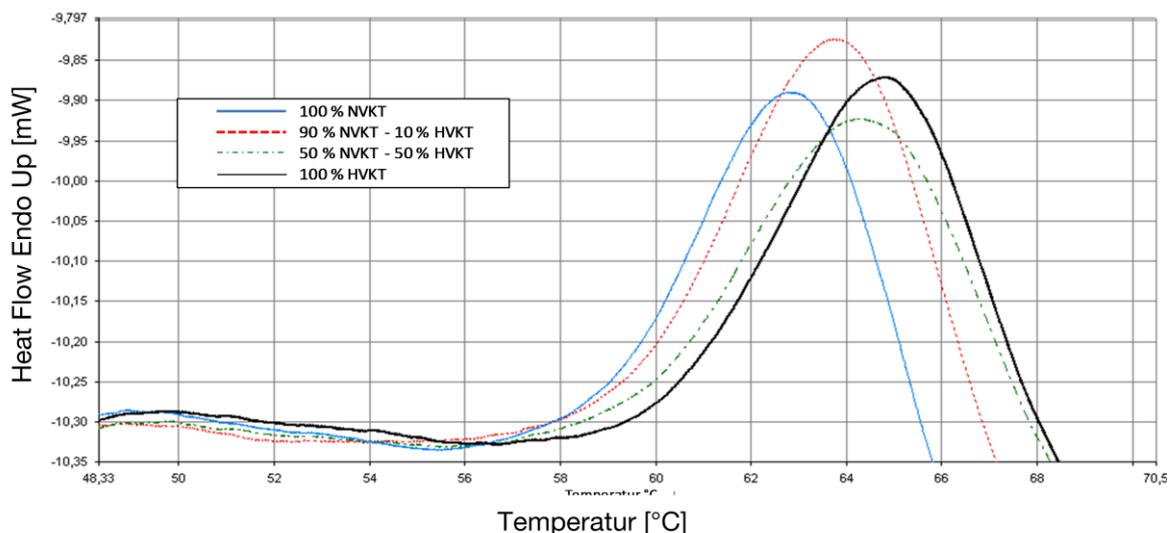


Abbildung 84: Analysendiagramm DSC für VKT_H/ VKT_N; Massenanteil 50:50

4.2.3.2 Verschnitt von Gerstenmalz und Rohfrucht (Mais)

In diesem Versuchsabschnitt wurden zwei Stärken mit deutlich größerem Unterschied der VKT gemischt. Für die VKT des Probemalzes VKT_H wurden 65,1 °C, für die des Maisschrots 72,8 °C gemessen. Somit betrug die Differenz der VKT der beiden Stärken 7,7 °C. Abbildung 85 zeigt die Ergebnisse der VKT- Bestimmung verschiedener Mischungsverhältnisse aus Malz und Maisschrot mittels RVA.

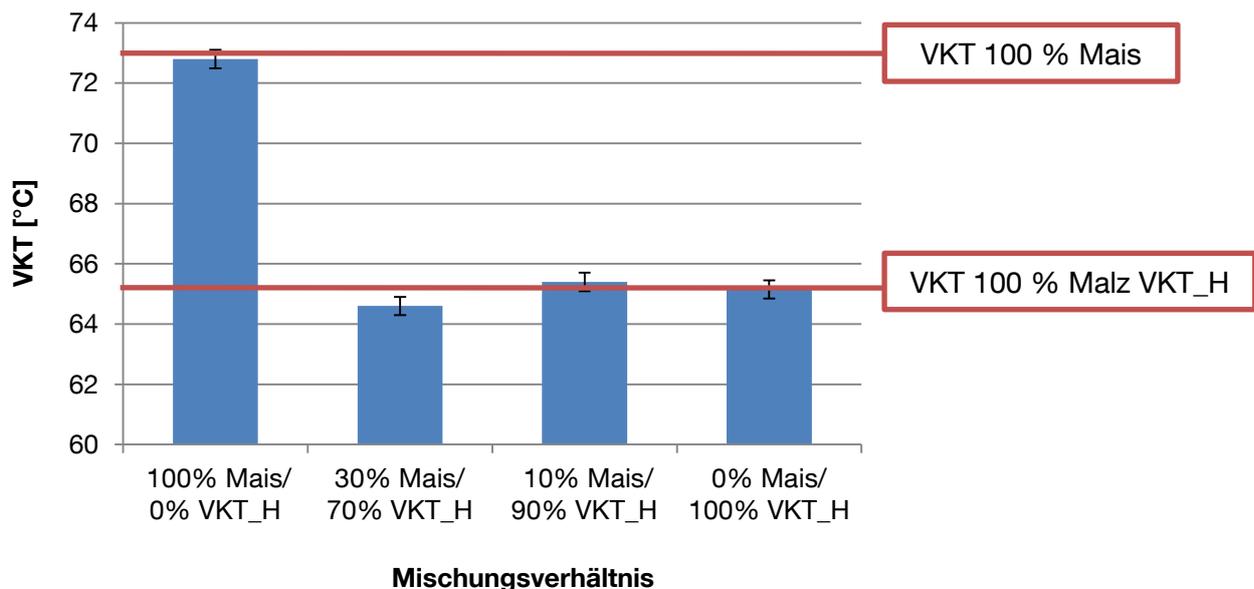


Abbildung 85: Abhängigkeit der VKT von Mischung Gerstenmalz und Mais (RVA)

Dieses Ergebnis verdeutlicht die Problematik des Verschnitts von Chargen mit unterschiedlicher VKT. Der Anteil der Mischung, der bei einer niedrigeren Temperatur verkleistert, legt die analytisch bestimmte VKT fest. Bei einer geringen Beimischung von Maisschrot, beispielsweise von 10 %, bleibt die gemessene VKT bei der Messung mittels RVA im Bereich des Standardprobemalzes VKT_H. Auch der Peakverlauf lässt keine Rückschlüsse auf die Beimischung eines Rohstoffes mit deutlich höherer VKT zu. Der zu erwartende Peak wird bei geringem Anteil an Maisschrot in der Mischung von der Verkleisterung des Malzes überdeckt.

Bei einer höheren Beimischung von Maisschrot ist die erwartete deutliche Auftrennung der jeweiligen Verkleisterung der beiden Stärken zu beobachten (vgl. Abbildung 86). Der erste Peak zeigt den Verkleisterungsprozess der Gerstenmalzstärke, der zweite Peak den des Maisschrotes. Dieses Ergebnis belegt zweierlei: Ist die Differenz der VKT der in der Mischung vorhandenen Stärken groß genug, kann ein Verschnitt detektiert werden. Voraussetzung hierfür ist jedoch ein entsprechender Massenanteil der Stärke mit der höheren VKT. Geringe Beimischungen werden bei der Messung der Verkleisterung von der Stärke mit der niedrigeren VKT analytisch überdeckt.

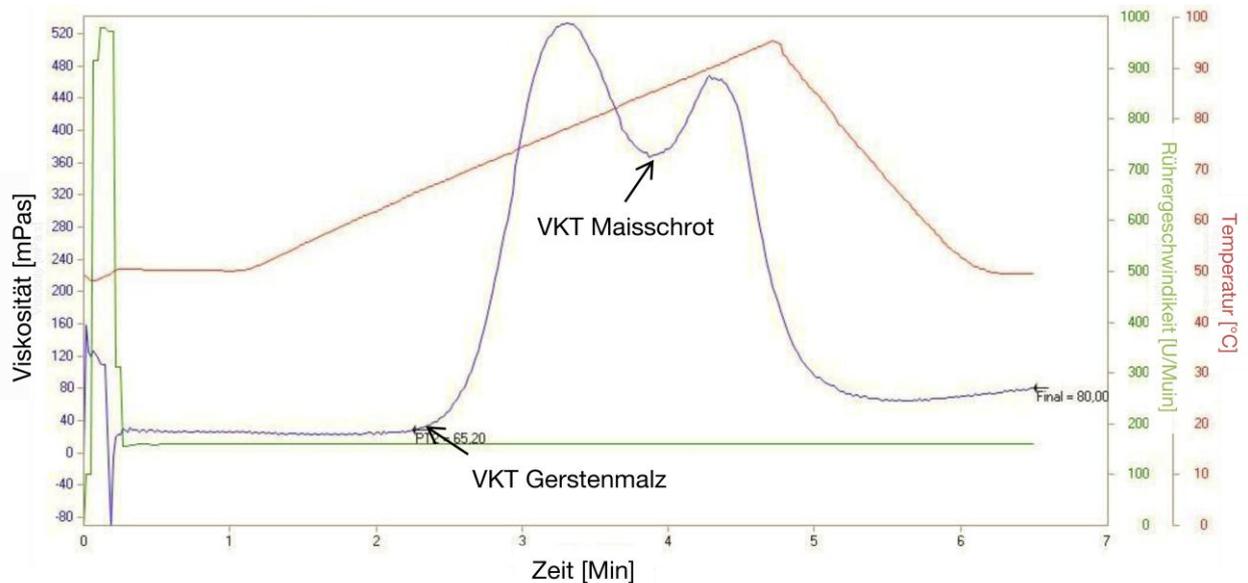


Abbildung 86: Analysendiagramm RVA für VKT_H/Maisschrot; Massenanteile 70:30; M1

Im zweiten Schritt wurde eine Mischung von VKT_H und Maisschrot bei einem Massenanteil von 50:50 mittels DSC analysiert. Ähnlich zu der Bestimmung der VKT mittels RVA, ist eine Auftrennung der Verkleisterung in zwei Bereiche sichtbar (vgl. Abbildung 87).

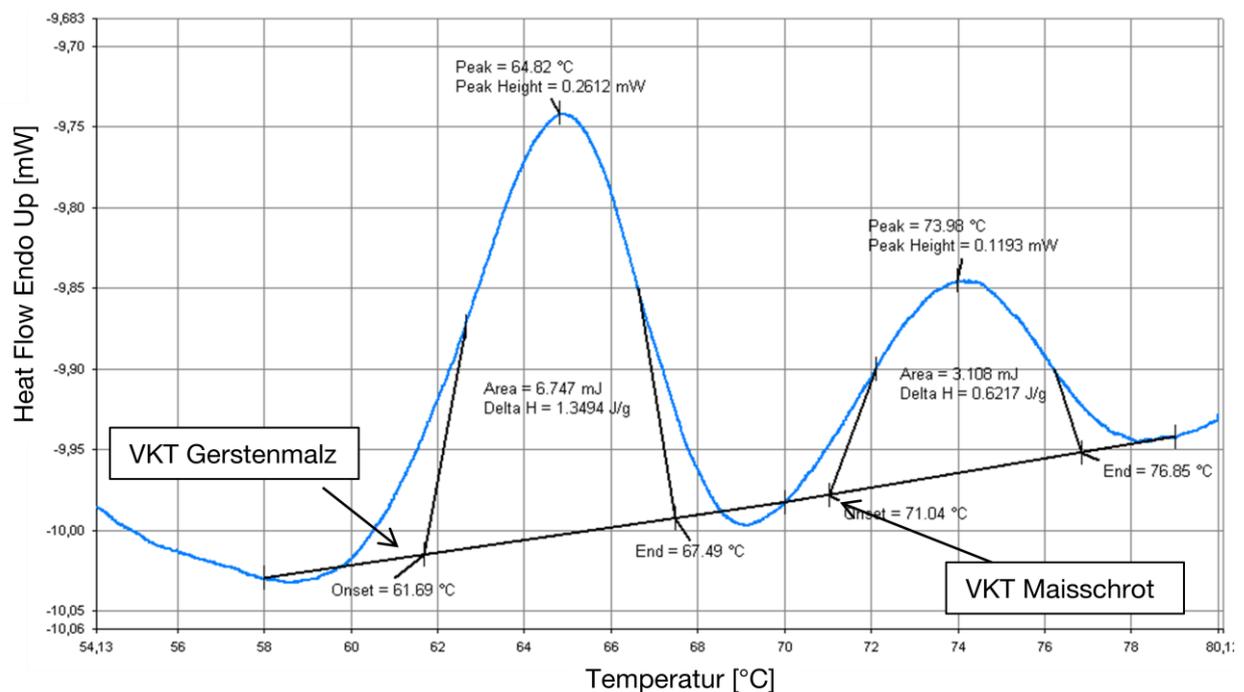


Abbildung 87: Analysendiagramm DSC für Mischung VKT_H/ Maisschrot

Deutlich sind die zwei aufeinanderfolgenden Peaks mit einer Peak-Temperatur von 64,82 °C bzw. 73,98 °C zu erkennen. Die VKT beträgt beim ersten Peak 61,69 °C, beim zweiten 71,04 °C. Die Verkleisterungstemperaturen der an der Mischung beteiligten Stärken, die aus dem jeweiligen Peak ermittelt werden können, entsprechen den Verkleisterungstemperaturen der Einzelmessung. Voraussetzung für die sichtbare

Auftrennung der Verkleisterung ist ein, wie in dieser Versuchsreihe, deutlicher Unterschied der VKT, von ca. 10 °C. Wie im Abschnitt „Verschnitt von Gerstenmalz“ dargestellt, ist dies bei Gerstenmalzen oftmals nur bedingt gegeben.

4.2.3.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „Verschnitt von Rohstoffen“

Der Verschnitt verschiedener Malzchargen wird in der Praxis bewußt eingesetzt, um Spezifikationen, die seitens der Brauerei an den Mälzer gestellt werden, zu erfüllen. In dieser Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich der Verschnitt zweier Getreidestärken mit unterschiedlicher VKT auf die gemessene VKT der Mischung auswirkt. Hierzu wurden zunächst zwei Malzpartien mit einer um 1,5 °C unterschiedlichen VKT in definierten Verhältnissen gemischt und die VKT der Mischung mittels DSC und RVA bestimmt. Derselbe Versuchsaufbau wurde im zweiten Schritt mit einer Malzprobe und Maisschrot, welche sich deutlich stärker in ihrer VKT unterschieden (7,7 °C), als Extremversuch wiederholt. Zusätzlich stand im Fokus dieser Untersuchung, inwieweit sich mit Hilfe der eingesetzten Analytik (RVA/DSC) Mischungen, auf Grund unterschiedlichem Verkleisterungsverhalten der einzelnen in der Mischung vorhandenen Malze, erkennen lassen.

Geringe Unterschiede in der VKT, der an der Mischung beteiligten Stärken, können analytisch nicht aufgelöst werden. Der Verkleisterungspeak des Mischmusters zeigt weder bei der Analyse mittels RVA noch mittels DSC eine Doppelspitze, welche eine Mischung belegen würde. Der Malzanteil mit der niedrigsten VKT der Mischung legt ab einem Massenanteil von ca. 30 % die analytisch festgestellte VKT fest. Der Malzanteil mit der höheren VKT verkleistert bei dieser Temperatur jedoch nicht und ist somit während des Maischens enzymatisch nicht optimal angreifbar (vgl. Abschnitt 4.2.5).

Lediglich große Unterschiede der VKT, wie der Verschnitt von Gerstenmalz mit Maisschrot belegt, sind analytisch sowohl mittels RVA als auch DSC detektierbar. Der Verlauf des Verkleisterungspeaks zeigt hier eine Doppelspitze, welche auf die unterschiedliche VKT der an der Mischung beteiligten Stärken zurückzuführen ist.

4.2.4 Schrotung

4.2.4.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Schrotung“

Ziel dieser Versuchsreihe war es für Gerstenmalz zu überprüfen, inwieweit sich Unterschiede in der, durch die Vermahlung bedingten, Stärkebeschädigung, auf die Stärkeverkleisterung auswirken. Hierzu wurde ein Malzmuster mit vier verschiedenen Mühlentypen vermahlen. Anschließend erfolgte eine analytische Evaluierung der Verkleisterungscharakteristik des gewonnenen Mehles und der daraus extrahierten Stärke. Alle Versuche wurden mit demselben Gerstenmalzmuster durchgeführt, welches aus der Gerstensorte Marthe nach dem Standardmälzungsverfahren nach MEBAK hergestellt wurde (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Im ersten Schritt wurden die Mehle der einzelnen Vermahlungen mittels RVA und DSC analysiert. Die Muster der Walzenmühle erforderten, auf Grund des groben Schrotes und des dadurch bedingten zu hohen Grundrauschens des Peaks, eine Abtrennung der Spelzenbestandteile durch Vorsortierung des Schrotes über einen Plansichter. Alle Proben wurden vierfach analysiert. Die Standardabweichung und das Konfidenzintervall der Mittelwerte wurden mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$ berechnet.

Im nächsten Schritt wurden die aus den Schroten und Mehlen extrahierten, reinen Stärken untersucht. Ziel der Versuchsreihe war einerseits die Entfernung störender Begleitsubstanzen durch die Aufreinigung der Stärke. Desweiteren sollten durch die, im Vergleich zum Schrot, höhere Stärke-Konzentration der analysierten Proben geringe Unterschiede im Verkleisterungsverhalten in Abhängigkeit der Schrotung aufgeklärt werden. Reine Stärke zeigt in der DSC Analyse deutlichere, schärfere Peaks. Die extrahierte Stärke wurde jeweils vierfach mittels DSC untersucht.

Die Stärkebeschädigung wurde amperometrisch anhand der Stromstärke-Abnahme durch Jodbindung der Stärke (AACC 76–33) gemessen. Die Untersuchung der Stärke wurde extern am Institut für Getreide und Fettanalytik (DIGeFA) durchgeführt. Zur Bestimmung des Analysenfehlers wurde die extrahierte Stärke des Hammermühlenschrotes dreifach bestimmt. Der aus diesen Daten ermittelte Fehler wurde für die übrigen Analysen übernommen.

Abhängig von der Wirkungsweise der entsprechenden Mühle wurde die Scherbelastung wie folgt angenommen:

Tabelle 29: Scherbelastung der eingesetzten Mühlentypen

Mühlentyp	Funktionsbeschreibung	Scherbelastung
Hammermühle Perten Laboratory Mill 3100; Fa. Perten Instruments Siebweite 0,8 mm	Korn wird im Mühlenraum von Hämmern zerschlagen und durch ein Sieb in den Auffangbehälter gepresst	+++
Scheibenmühle DLFU, Fa. Bühler Miag; Scheibenabstand 1,9 mm	Korn wird zwischen zwei Scheiben fein zerrieben	++
Handmühle Modell 562; Fa. Jupiter	Korn wird mittels handgetriebener schraubenförmig geriffelter Walze durch Mahlspace gepresst und fein vermahlen	+
Walzenmühle Fa. Miag; Walzenabstand 0,4 mm	Korn wird zwischen zwei geriffelten Walzen gebrochen. Keine Vermahlung sondern Schrotung	-

Aufbauend auf den Untersuchungen zum Einfluss der Vermahlung auf die VKT, war die Klärung des Zusammenhangs zwischen Art der Vermahlung und der Amylyolyse während des Maischens Gegenstand dieser Versuchsreihe.

Das mittels Hammer-, Scheiben-, Hand- und Walzenmühle vermahlene Malzschrot wurde zunächst nach Kongressmaisverfahren (KGV) und anschließend nach einem Hoch-Kurz-Maisch-Verfahren, einmal unterhalb (ET 62 °C) und einmal oberhalb der jeweiligen VKT (ET 65 °C), im Labormaßstab verarbeitet. Als Kennzahl für die Amylyolyse wurde der EVG (EVG) der hergestellten Würzen definiert.

Die Maischversuche und die Bestimmung des EVG wurden jeweils in Doppelbestimmung durchgeführt. Alle Würzen wurden am selben Tag mit derselben Hefe angestellt und unter identischen Bedingungen vergoren. Durch diese Versuchsanordnung kann ausgeschlossen werden, dass Unterschiede in der Vergärung der Würzen auf die Hefevitalität und Viabilität oder die Gärbedingungen zurückzuführen sind. Abweichungen des EVG der jeweiligen Proben basieren somit ausschließlich auf Unterschieden des Stärkeabbaus während des Maischens.

4.2.4.2 Ergebnisse der Versuchsreihe „Schrotung“

4.2.4.2.1 Zusammenhang zwischen dem Verkleisterungsverhalten von Malzmehl und der Vermahlungsmethode

Der Variationskoeffizient der RVA Analyse liegt laut MEBAK Methode bei $\pm 0,9\%$ [141], alle Messergebnisse dieser Versuchsreihe liegen somit innerhalb der zulässigen Streubreite (vgl. Tabelle 30).

Tabelle 30: Verkleisterungstemperatur Malz „STD“ bestimmt mittels RVA

		VKT [°C]
Hammermühle	Mittelwert	63,03
	Standardabweichung	0,32
	Konfidenzintervall	0,32
Scheibenmühle	Mittelwert	62,89
	Standardabweichung	0,34
	Konfidenzintervall	0,33
Handmühle	Mittelwert	63,05
	Standardabweichung	0,40
	Konfidenzintervall	0,39
Walzenmühle	Mittelwert	62,93
	Standardabweichung	0,45
	Konfidenzintervall	0,51

Wie aus Abbildung 88 zu entnehmen, hat der verwendete Mühlentyp in diesem Versuch keinen deutlichen Einfluss auf das Einsetzen der Verkleisterung der Stärkekörner.

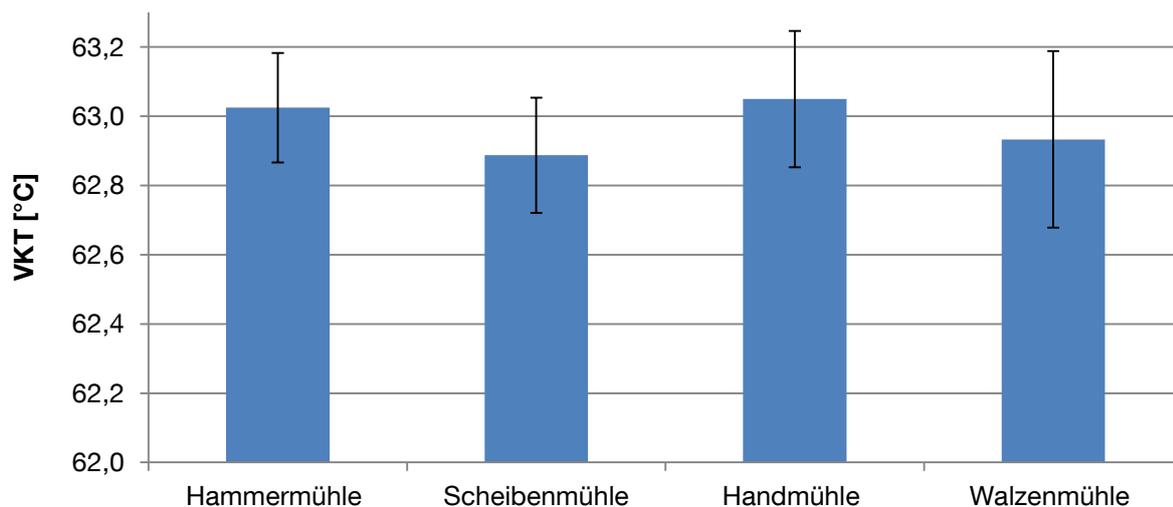


Abbildung 88: Verkleisterungstemperaturen verschiedener Vermahlungen gemessen mittels RVA

Die VKT der mittels Scheibenmühle vermahlenden Probe nimmt zwar tendenziell niedrigere Werte an, ein statistisch belegbarer Unterschied zu den anderen eingesetzten Mühlentypen besteht unter Berücksichtigung der jeweiligen Standardabweichungen

jedoch nicht. Eine klare Abhängigkeit zwischen der Vermahlungsart und der mittels RVA bestimmten VKT kann nicht hergestellt werden.

Tabelle 31: Verkleisterungsverhalten verschiedener Vermahlungen bestimmt mittels DSC

	$T_{\text{Onset}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Peak}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{End}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta H [\text{J/g}]$
Hammermühle	60,19	64,61	69,64	4,1549
Standardabweichung	0,92	0,97	1,15	0,3853
Konfidenzintervall	1,04	1,10	1,30	0,4360
Scheibenmühle	59,43	63,33	67,20	3,8095
Standardabweichung	0,42	0,31	0,12	0,3918
Konfidenzintervall	0,37	0,27	0,10	0,3434
Handmühle	59,31	63,45	67,22	3,5046
Standardabweichung	0,25	0,20	0,22	0,1908
Konfidenzintervall	0,28	0,23	0,25	0,2159
Walzenmühle	58,68	63,25	63,87	5,0073
Standardabweichung	0,35	0,23	6,11	0,2988
Konfidenzintervall	0,40	0,26	6,92	0,3382

Das Ergebnis der DSC Untersuchung zeigt einen geringen, aber signifikanten Unterschied für die VKT zwischen der Vermahlung mittels Walzenmühle und den übrigen Vermahlungen (vgl. Abbildung 89). Entgegen der Erwartung, dass Mühlentypen mit feiner Vermahlung und der daraus resultierenden hohen Scherbeanspruchung Stärkekörner mechanisch stärker angreifen und somit mit diesen Typen vermahlene Proben früher verkleistern, zeigen Hammer-, Scheiben-, und Handmühle tendenziell höhere Werte für die VKT, als die verwendete Walzenmühle. Ein Erklärungsansatz für dieses Phänomen kann anhand der vorliegenden Daten nicht gegeben werden.

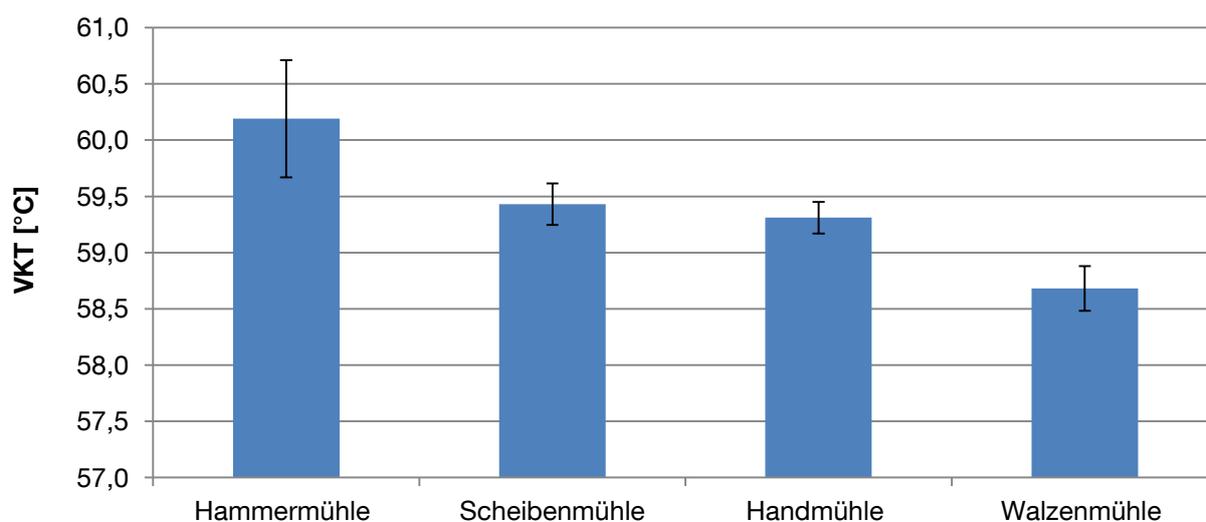


Abbildung 89: VKT verschiedener Vermahlungen gemessen mittels DSC

Die Reaktionsenthalpie ist ein Maß für die Schmelzwärme, die benötigt wird, um Stärke zu verkleistern. Anhand der Desintegrationswärme der Stärkekristallite kann unter anderem

auf die, durch den Mahlvorgang bedingte, Stärkebeschädigung geschlossen werden [211]. Die Reaktionsenthalpie des Walzenmühlenschrotes zeigt in dieser Versuchsreihe signifikant höhere Werte als die übrigen Vermahlungsarten. Der mittels Walzenmühle vermahlene Probe muss mehr Energie für eine vollständige Verkleisterung zugeführt werden. Dies wiederum ist ein Indiz dafür, dass die Stärke im Vergleich zu den anderen durchgeführten Vermahlungen am geringsten mechanisch angegriffen wurde. Dieses Ergebnis deckt sich mit der nach AACC 76–33 ermittelten Stärkebeschädigung (vgl. 4.2.4.2.4). Offensichtlich wirkt sich die Vermahlung sowie die durch den Mahlvorgang hervorgerufene Stärkebeschädigung nicht direkt auf die VKT aus, sondern auf die Energie, welche die Probe zur Verkleisterung benötigt.

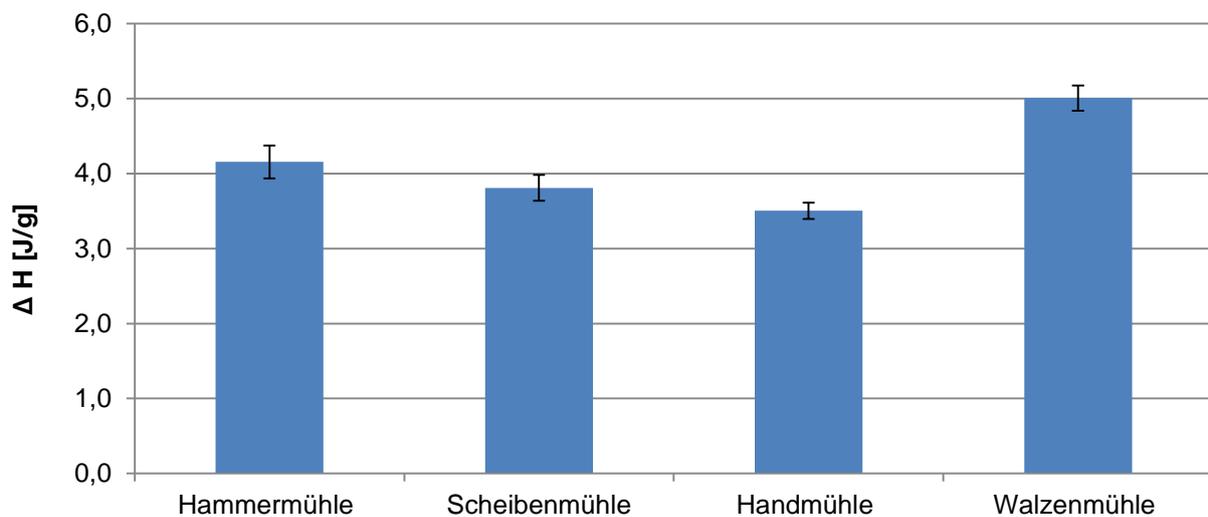


Abbildung 90: Reaktionsenthalpie verschiedener Vermahlungen von Malz mittels DSC

4.2.4.2.2 Zusammenhang zwischen Verkleisterungsverhalten der aus den Malzmehlen extrahierten Stärke und der Vermahlungsmethode

Durch die Stärkeextrahierung werden Kornbestandteile, wie Proteine und Zellwandsubstanzen von der Stärke separiert. Außerdem werden durch die Extrahierung Enzyme weitestgehend inaktiviert und enzymatische Einflüsse auf die Messung der VKT dadurch minimiert. Die untersuchten Effekte können somit ausschließlich auf funktionale Eigenschaften der Stärke bezogen werden. In Tabelle 32 sind die Ergebnisse der DSC-Untersuchung der extrahierten Stärken zusammengefasst. Auffallend hierbei ist, dass die Onset-, Peak-, und Endtemperaturen allgemein niedriger ausfallen, als bei den entsprechenden Malzmehlproben. Vermutlich bewirkt die Extraktion, obwohl sehr schonend durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.3), eine gewisse Erosion der Stärkekörner, welche das Eindringen von Wasser und damit die Verkleisterung der Körner beim Erhitzen

in wässriger Suspension erleichtert. Die Stärke aus der Vermahlung mittels Hammermühle zeigt die höchste VKT.

Tabelle 32: Ergebnisse der Untersuchung extrahierter Stärke mittels DSC

	$T_{\text{Onset}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Peak}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{End}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta H [\text{J/g}]$
Hammermühle	58,26	62,60	66,40	5,3456
Standardabweichung	0,03	0,06	0,08	0,1790
Konfidenzintervall	0,03	0,06	0,09	0,2026
Scheibenmühle	58,11	62,42	66,41	4,9580
Standardabweichung	0,06	0,13	0,07	0,5643
Konfidenzintervall	0,07	0,14	0,08	0,6385
Handmühle	58,07	62,52	66,58	5,5802
Standardabweichung	0,06	0,03	0,08	0,1952
Konfidenzintervall	0,07	0,04	0,09	0,2209
Walzenmühle	58,09	62,37	66,60	5,8843
Standardabweichung	0,10	0,26	0,07	0,4664
Konfidenzintervall	0,11	0,30	0,08	0,5278

Aus Abbildung 91 wird deutlich, dass sich die Temperaturniveaus der mittels Scheiben-, Hand-, und Walzenmühle trockentechnisch zerkleinerten Proben nicht signifikant voneinander unterscheiden. Alle Unterschiede liegen innerhalb der errechneten Konfidenzintervalle.

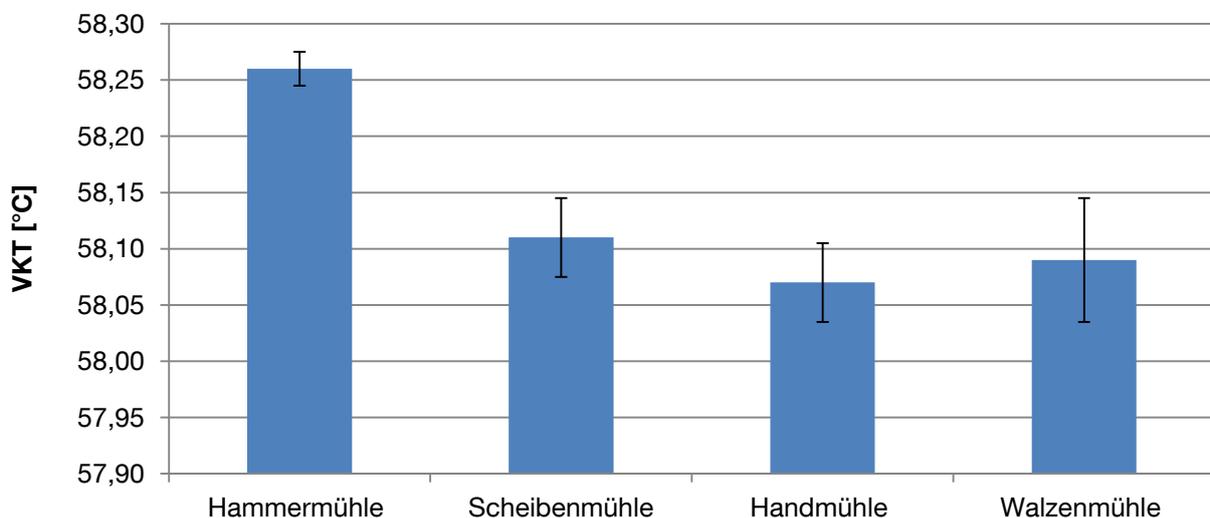


Abbildung 91: DSC Bestimmung der VKT extrahierter Stärke

Die VKT der Hammermühlen-Probe bestätigt den Verlauf der Mehlprobe. Wie das mit diesem Mühlentyp hergestellte Mehl, zeigt auch die extrahierte Stärke eine höhere VKT als die übrigen untersuchten Proben. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da die Vermahlung mittels Hammermühle die Stärke am weitestgehenden mechanisch beschädigt (vgl. 4.2.4.2.4) und somit eine früher einsetzende Verkleisterung dieser Probe zu erwarten wäre.

Die extrahierte Stärke des Walzenmühlenschrotes zeigt für die Reaktionsenthalpie, also die Energie, die notwendig ist die Probe vollständig zu verkleistern, tendenziell höhere Werte als die übrigen Vermahlungsarten (vgl. Abbildung 92).

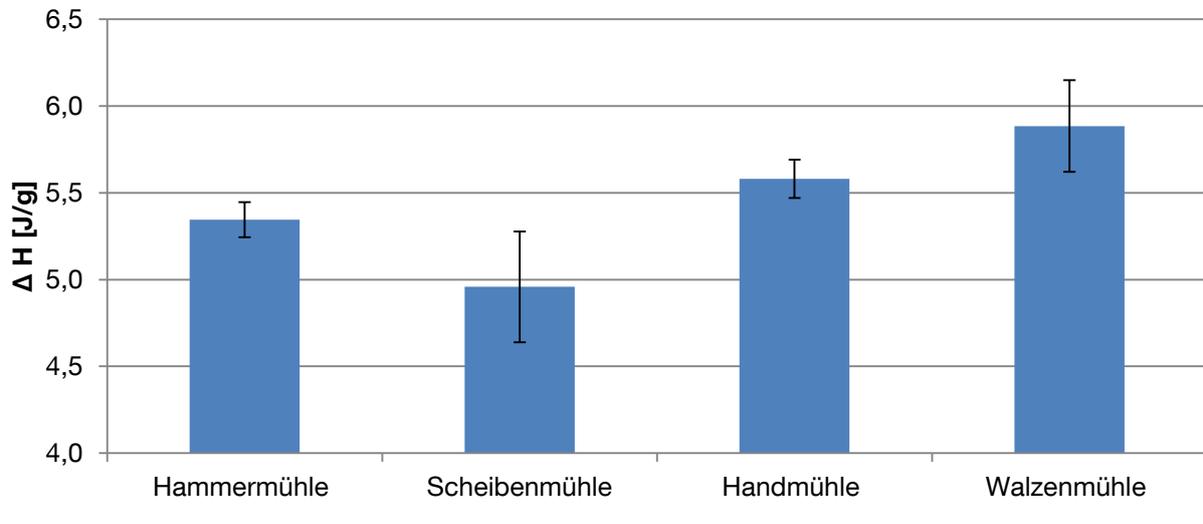


Abbildung 92: DSC Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Das Ergebnis fällt nicht so deutlich aus wie bei der Analyse der entsprechenden Mehle, der Verlauf bestätigt sich jedoch für die extrahierten Stärken.

4.2.4.2.3 Einfluss der Vermahlung auf die Amylyolyse während des Maischens

Ziel dieses Arbeitspunktes war zu klären, inwieweit sich die Art der Vermahlung auf den amylyolytischen Abbau der Stärke während des Maischens auswirkt. Dies wäre ein Hinweis darauf, dass neben der Enzymausstattung und der VKT des Malzes auch die Art der Vermahlung zu berücksichtigen ist, um etwaige Unterschiede im Vergärungsgrad zu beurteilen. Als Kennzahl für die Amylyolyse wurde der EVG der hergestellten Würzen definiert.

4.2.4.2.3.1 Extraktgehalt der Labormaischen

Der in Folge des Maischens aus dem Malz in Lösung gebrachte Extrakt der Würze schwankt in Abhängigkeit von Vermahlung und Maischverfahren zwischen 8,86 und 9,12 GG-% in der ET 62 °C-Würze und 8,84 und 9,12 GG-% in der ET 65 °C-Würze (vgl. Abbildung 93).

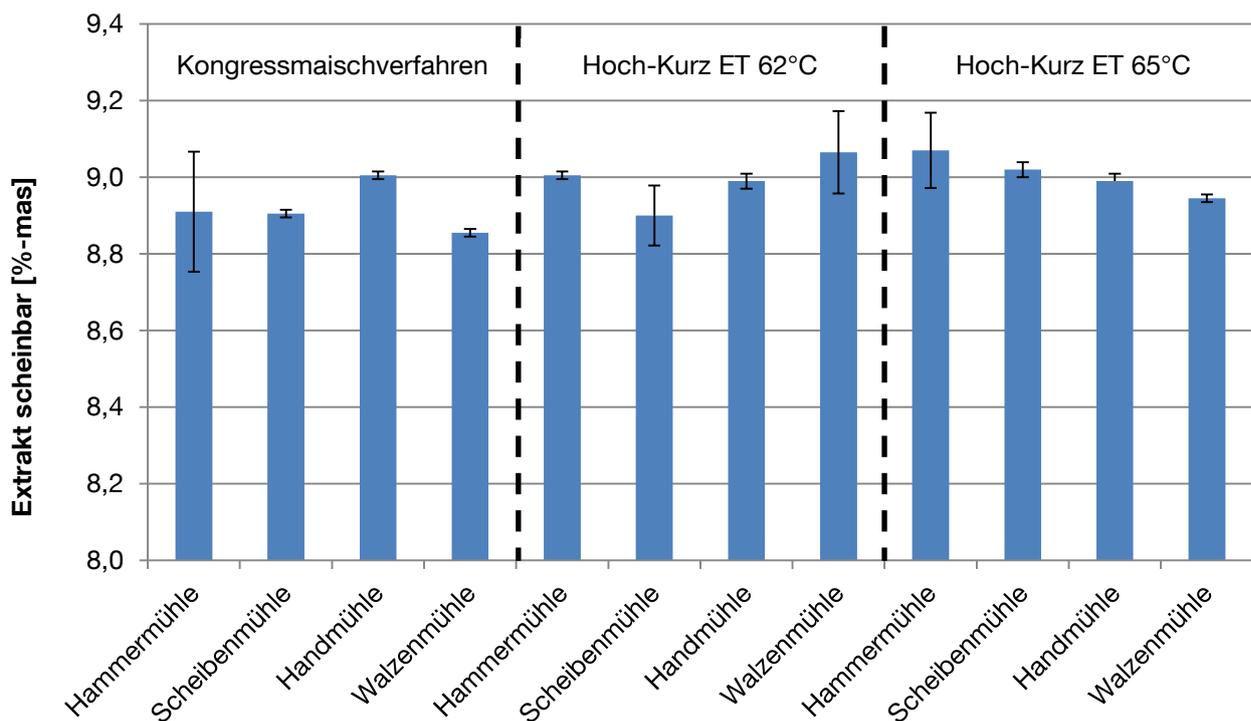


Abbildung 93: Gelöster Extrakt in Abhängigkeit von Vermahlung und Maischverfahren

Die Extraktwerte des Kongressmaisverfahrens (KGV) variieren von 8,66–9,04 GG-% stärker und waren insgesamt am niedrigsten. Innerhalb der einzelnen Reihen ist kein systematischer Zusammenhang zwischen gelöstem Extrakt und Vermahlung zu erkennen. Eine feinere Vermahlung führt in dieser Versuchsreihe somit nicht zu höheren Extraktgehalten der Würze.

4.2.4.2.3.2 Endvergärungsgrade der Labormaischen

In Abbildung 94 sind die erreichten Endvergärungsgrade in Abhängigkeit des jeweiligen Mühlentyps bei unterschiedlichen Maischverfahren abgebildet.

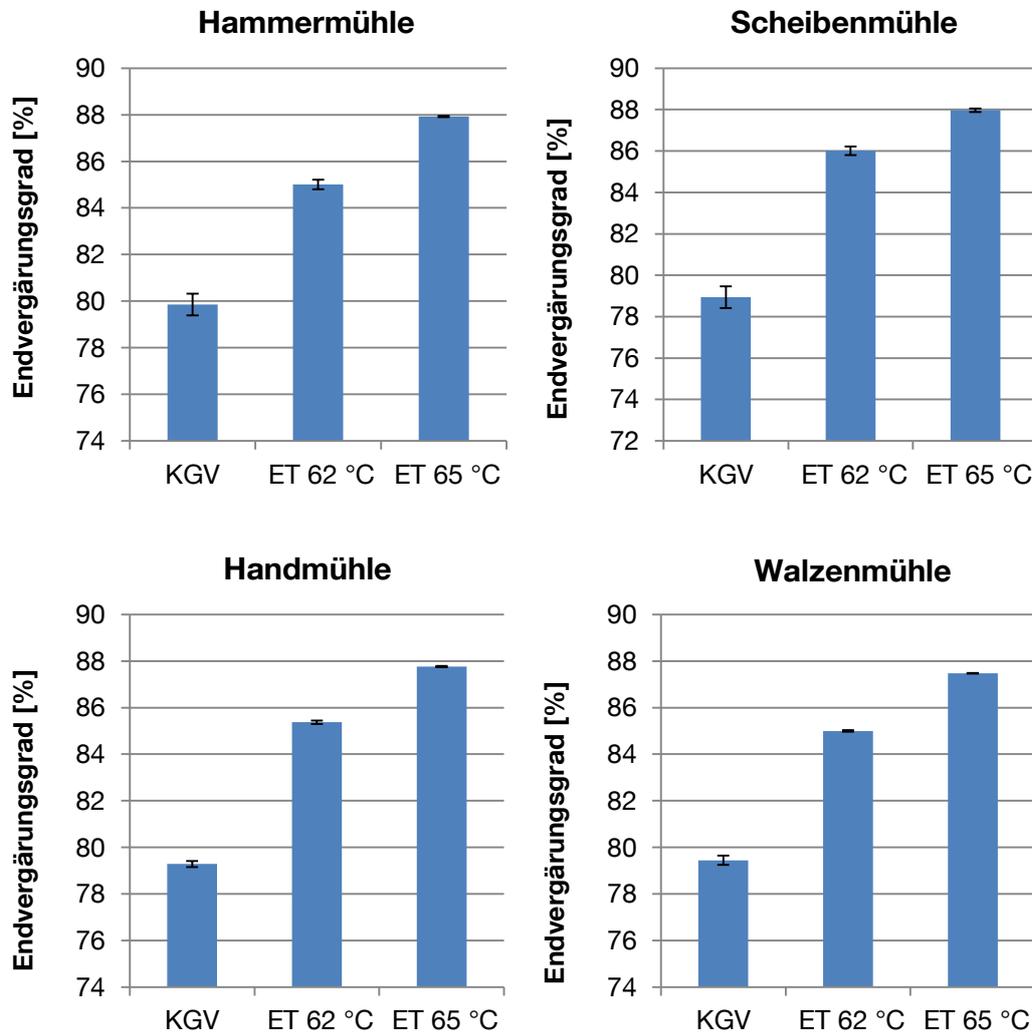


Abbildung 94: EVG in Abhängigkeit des jeweiligen Mühlentyps

Die Höhe des EVG ist stark abhängig vom gewählten Maischverfahren. Den höchsten EVG zeigte die Würze, welche bei 65 °C eingemaischt wurde, gefolgt von der Würze mit einer Einmischtemperatur von 62 °C. Den niedrigsten EVG erzielte die Würze des Kongressmaisverfahrens. Dieser Verlauf stützt die These, dass Stärke erst bei vollständiger Verkleisterung (65 °C) bestmöglich durch die im Korn vorhandenen amylolytischen Enzymkomplexe abgebaut werden kann. Die relativ tiefe Einmischtemperatur des Kongressmaisverfahrens und Rasten unterhalb der VKT haben zur Folge, dass mit Erreichen der VKT die amylolytischen Enzyme bereits geschwächt sind und die, erst ab dieser Temperatur bestmöglich angreifbare, Stärke nicht mehr dementsprechend vollständig abgebaut werden kann, wie bei einer Einmisch- und

Rasttemperatur größer der VKT. Abbildung 95 bis Abbildung 97 zeigen jeweils eine Übersicht der Vergärungsgrade in Abhängigkeit von Maischverfahren und eingesetztem Mühlentyp.

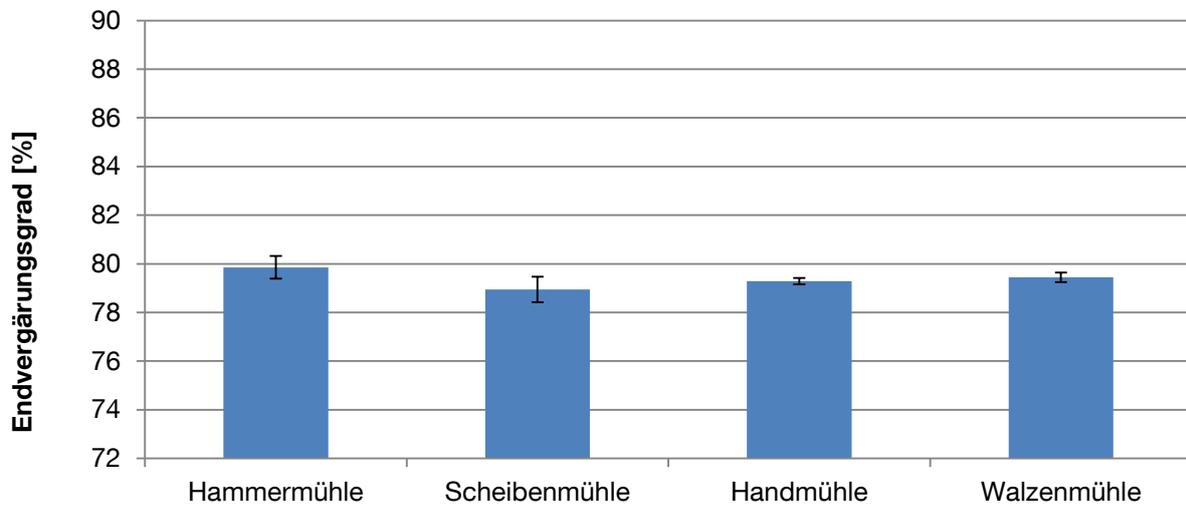


Abbildung 95: EVG der Kongress-Würze in Abhängigkeit der Vermahlung

Wird das Schrot nach klassischem Kongressmaisverfahren verarbeitet, führt die Vermahlung mittels Hammermühle zu tendenziell höheren Endvergärungsgraden. Die Unterschiede sind als gering einzustufen und auf Grund der Streuung nicht signifikant. Der Verlauf der Ergebnisse der einzelnen Mühlentypen zeigt, dass bei Anwendung eines Kongressmaisverfahrens eine feinere Vermahlung nicht zwangsläufig zu höheren Endvergärungsgraden führt.

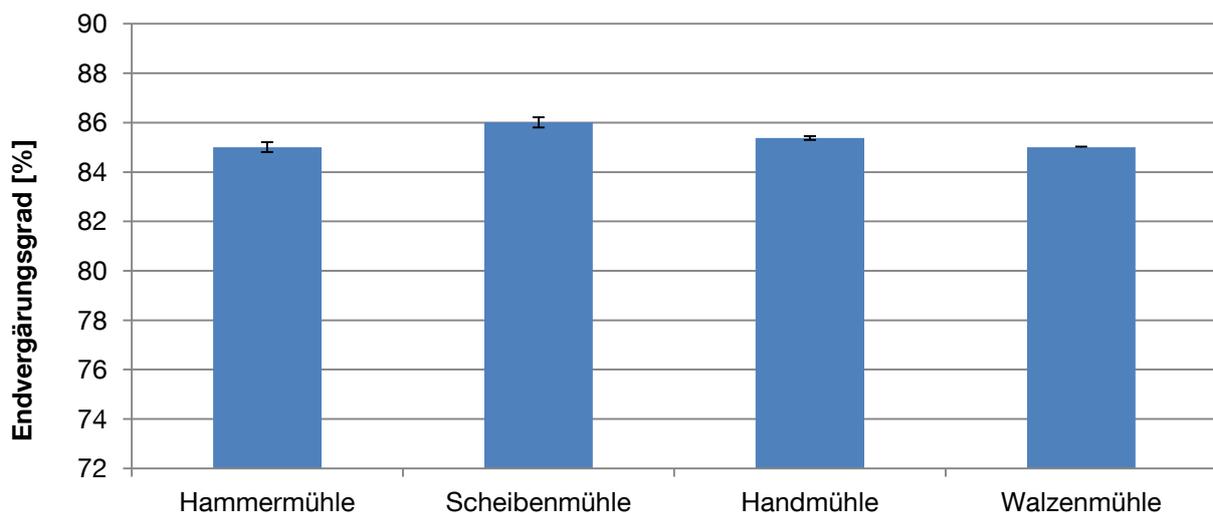


Abbildung 96: EVG der 62°C Maische in Abhängigkeit der Vermahlung

Im Mittel sind die Vergärungsgrade der Hoch-Kurz-Maischen bei einer Einmischtemperatur von 62 °C um 5 % höher als die der vergleichbaren Kongressmaischen. Das mit der Scheibenmühle zerkleinerte Malz erreicht in dieser

Versuchsreihe den höchsten Vergärungsgrad. Die übrigen Mühlensysteme unterscheiden sich nur geringfügig.

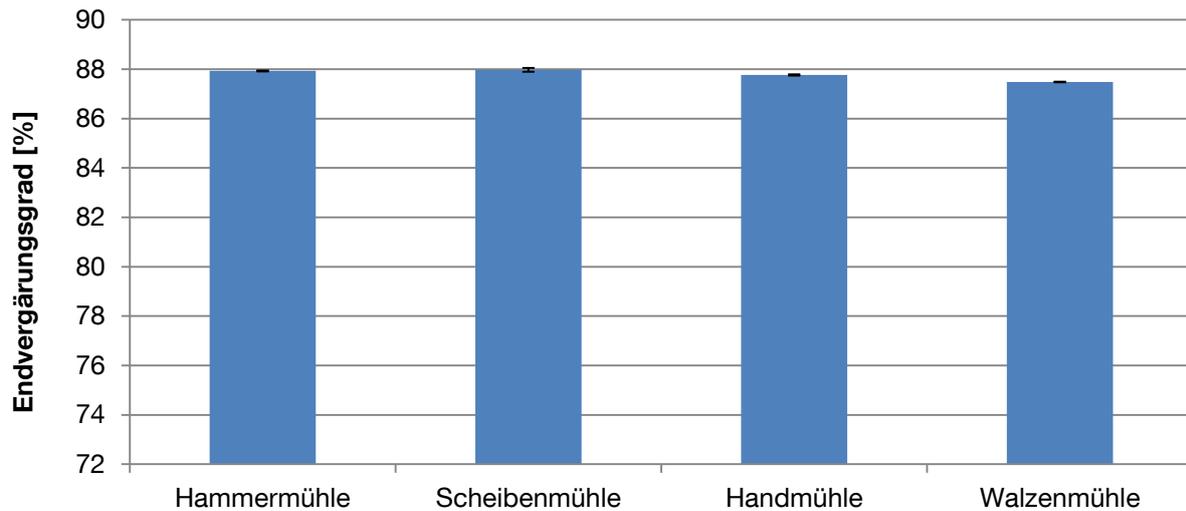


Abbildung 97: EVG der 65°C Maische in Abhängigkeit der Vermahlung

Eine Erhöhung der Einmischtemperatur größer der VKT bewirkt nochmals eine deutliche Zunahme des Vergärungsgrades. Der Verlauf des EVG entspricht in dieser Versuchsreihe der durch die einzelnen Mühlentypen erzeugten Schrotfeinheit. Ein hoher Vermahlungsgrad bewirkt in Verbindung mit vollständiger Verkleisterung der Proben den effizientesten Stärkeabbau durch Amylasen. Die verarbeiteten Proben der Walzenmühle erreichen im Mittel einen 0,5 % geringeren Vergärungsgrad. Auffallend ist die geringe Streuung innerhalb der Versuchsreihe. Die sofortige vollständige Verkleisterung der Stärke bei einer Einmischtemperatur von 65 °C scheint Schwankungen, die von der Schrotung herrühren, zu kompensieren.

4.2.4.2.4 Stärkebeschädigung

Abbildung 98 zeigt das Ergebnis der amperometrischen Untersuchung der Stärkebeschädigung. Hammer- und Handmühlenschrot weisen eine signifikant höhere Stärkebeschädigung auf, als die Schrote der Walzen- und Scheibenmühle. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Studien, welche den eingesetzten Mühlentyp als Ursache für unterschiedliche Grade der Stärkebeschädigung sehen [178], es entspricht jedoch nicht der vorab getroffenen Annahme bezüglich der zu erwartenden Scherbelastung und der daraus resultierenden Stärkebeschädigung der einzelnen Mühlentypen. Die Vermutung, dass die Handmühle aufgrund des geringeren mechanischen Energieeintrages das Korn schonender vermahlt, trifft nicht zu.

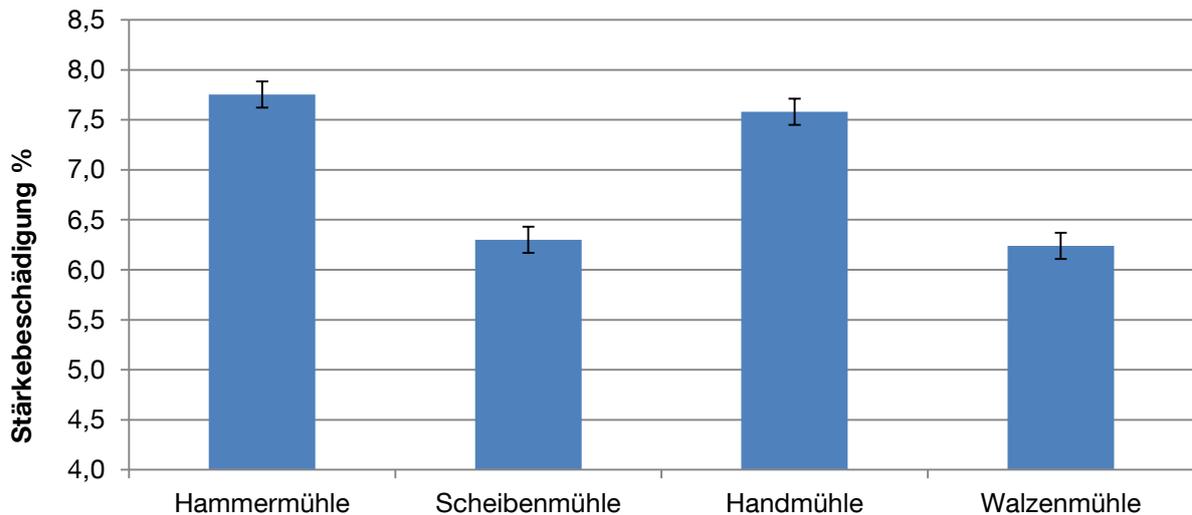


Abbildung 98: Stärkebeschädigung der extrahierten Stärken

Interessanterweise beschädigt die Scheibenmühle trotz intensiver und vollständiger Vermahlung die Stärke im gleichen Maße wie die Walzenmühle, welche die Malzkörner lediglich bricht.

4.2.4.2.4.1 Zusammenhang zwischen Stärkebeschädigung und Verkleisterung

Auch die Kenntnis der analytisch festgestellten Stärkebeschädigung lässt keinen deutlichen Rückschluss auf die zu erwartende Verkleisterungscharakteristik der Stärke zu. Sowohl die Onset- und Peaktemperatur als auch die für die Verkleisterung benötigte Reaktionsenthalpie zeigen lediglich eine schwache Korrelation zu der in Abbildung 98 dargestellten Stärkebeschädigung.

Tabelle 33: Korrelationsanalyse Stärkebeschädigung - Verkleisterungscharakteristik

	Korrelationskoeffizient R ²
Stärkebeschädigung - VKT	0,20
Stärkebeschädigung - Peaktemperatur	0,51
Stärkebeschädigung – Schmelzenthalpie ΔH	0,33

4.2.4.2.4.2 Zusammenhang zwischen Stärkebeschädigung und Amylolyse

Grundlegende Annahme dieser Versuchsreihe ist, dass durch eine höhere Beschädigung der Stärke Stärkekörner während des Maischens intensiver enzymatisch hydrolysiert werden. Dies müsste sich im Extraktgehalt und vor allem im EVG der Würzen widerspiegeln: Resultat wäre, dass diejenigen Stärken mit der höchsten prozentualen Stärkebeschädigung die höchsten Werte für Extrakt und Endvergärung zeigen sollten.

Tabelle 34: Korellationsanalyse Stärkebeschädigung - EVG

	Korrelationskoeffizient R ²
Stärkebeschädigung – EVG Kongressmaisverfahren	0,20
Stärkebeschädigung – EVG Einmaischttemp. 62 °C	0,22
Stärkebeschädigung – EVG Einmaischttemp. 62 °C	0,08

Die Probe mit der größten Stärkebeschädigung dieser Versuchsreihe ist die des Hammermühlenschrots (7,75 %). Für die Würzen des Kongressmaisverfahrens und des Verfahrens mit einer Einmaischttemperatur von 65 °C ergeben sich die höchsten Werte in der Vergärung. Allerdings zeigt der EVG der 62°C-Maische des Hammermühlenschrotes die geringsten Werte der vier Vermahlungen. Der Handmühlenschrot weist die zweithöchste Stärkebeschädigung auf (7,58 %). Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als der des Hammermühlenschrots. Im Hinblick auf den EVG erzielt der Handmühlenschrot allerdings keine vergleichbaren Werte zum Hammermühlenschrot. Die Schrotproben der Walzen- und Scheibenmühle liegen mit 6,24 und 6,30 % Stärkeschädigung ebenfalls auf ähnlichem Niveau. Auch für diese beiden Schrote streuen die Werte deutlich. Somit lassen sich zwischen der Stärkebeschädigung und dem Vergärungsgrad der Würzen keine nachvollziehbaren Zusammenhänge erkennen.

4.2.4.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „Schrotung“

Ziel dieser Versuchsreihe war es für Gerstenmalz zu überprüfen, inwieweit sich unterschiedliche Vermahlungsarten auf die für den Brauprozess wichtige funktionelle Eigenschaft der Stärkeverkleisterung auswirken.

Hierzu wurde Malz mit Systemen, welche differierende Scherbeanspruchung auf das Korn ausüben, auf verschiedene Art trockentechnisch zerkleinert und das Verkleisterungsverhalten der Mehle analytisch verfolgt. Für die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung der Stärke einsetzt, konnten abhängig vom eingesetzten Mühlentyp mittels RVA keine statistisch belegbaren Unterschiede festgestellt werden. Die DSC Untersuchung der Mehle und der daraus extrahierten Stärken ergab einen Zusammenhang zwischen der aus der Vermahlung resultierenden Stärkebeschädigung und der Reaktionsenthalpie, welche für den Verkleisterungsprozess aufgewendet werden muss. Der mittels Walzenmühle vermahlene Probe muss mehr Energie für eine vollständige Verkleisterung zugeführt werden. Die Stärke des Walzenmühlenschrotes wurde im Vergleich zu den anderen durchgeführten Vermahlungen am geringsten mechanisch angegriffen. Offensichtlich wirkt

sich die Vermahlung und die durch den Mahlvorgang bedingte Stärkebeschädigung kaum auf die VKT aus, sondern auf die Energie, welche die Probe zur Verkleisterung benötigt.

Die ursprüngliche Annahme, dass die Proben von Hammer- und Handmühle auf Grund einer höheren Stärkebeschädigung leichter, bzw. früher verkleistern als die Proben von Walzen- und Scheibenmühle, kann nicht belegt werden. Auch die Hypothese, dass eine stärkere Beschädigung der Stärke zu intensiverer enzymatischer Hydrolyse und somit zu höheren Vergärungsgraden der Würzen führt, lässt sich durch diese Versuchsreihe nicht bestätigen.

Für den Brauprozess bedeutet dies, dass durch die Art der Schrotung hohen Verkleisterungstemperaturen sowie den daraus resultierenden Problemen nur im geringen Maße entgegengewirkt werden kann. Die Vermahlung und somit auch die Stärkebeschädigung haben im Vergleich zur gewählten Einmischtemperatur einen deutlich geringeren Einfluss auf den erreichten EVG der Würzen. Die höchsten Vergärungsgrade, resultierend aus dem effizientesten Stärkeabbau, werden, unabhängig von der Art der Vermahlung, durch eine Einmischtemperatur oberhalb der VKT erreicht.

Für die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung der Stärke einsetzt, konnten abhängig vom eingesetzten Mühlentyp keine statistisch belegbaren Unterschiede festgestellt werden. Die ursprüngliche Annahme, dass die Proben, welche mittels Hammer- und Handmühle auf Grund einer höheren Stärkebeschädigung leichter bzw. früher verkleistern als die Proben von Walzen- und Scheibenmühle, kann nicht belegt werden. Auch die Hypothese, dass eine stärkere Beschädigung der Stärke zu intensiverer enzymatischer Hydrolyse und somit zu höheren Vergärungsgraden der Würzen führt, lässt sich durch diese Versuchsreihe nicht bestätigen. Für den Brauprozess bedeutet dies, dass durch die Art der Schrotung hohen Verkleisterungstemperaturen sowie den daraus resultierenden Problemen kaum entgegengewirkt werden kann. Die Vermahlung und somit auch die Stärkebeschädigung haben, im Vergleich zur gewählten Einmischtemperatur, einen deutlich geringeren Einfluss auf den erreichten Vergärungsgrad der Würzen. Die höchsten Vergärungsgrade, resultierend aus dem effizientesten Stärkeabbau, werden, unabhängig von der Art der Vermahlung, durch eine Einmischtemperatur im Bereich der VKT erreicht.

4.2.5 Maischen

4.2.5.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Maischen“

Ziel dieses Versuchspunktes war zu untersuchen, welche Faktoren innerhalb des Maischprozesses auf die Verkleisterung von Gerstenmalzstärke Einfluss nehmen können.

4.2.5.1.1 Brauwasserzusammensetzung

Es ist bekannt, dass das Verkleisterungsverhalten, insbesondere die VKT reiner Stärke, durch Zugabe verschiedener Ionen beeinflusst werden kann [25, 40, 63, 91, 97, 142, 186, 189]. Ziel dieses Arbeitspunktes war zu klären, inwiefern sich unterschiedliche Konzentrationen von typischerweise in Brauwasser vorkommenden oder nach Reinheitsgebot zusetzbaren Ionen, auf die VKT von Malzmehl und reine Gerstenstärke auswirken.

Hierzu wurde praxisnah der Einfluss der Härtebildner Calcium und Magnesium sowie des in den meisten Wässern, darunter vor allem in sodaalkalischen Wässern, vorliegenden Natriums, auf die VKT von Malzschrot untersucht. Das nach Analysenvorschrift geforderte destillierte und somit ionenfreie Wasser zur Analyse mittels RVA (vgl. Abschnitt 3.2.4.1) wurde durch Lösungen mit unterschiedlicher Ionenzusammensetzung und Konzentration ersetzt. Die Ionen wurden als Chlorsalze in die hergestellten Lösungen eingebracht. In Tabelle 35 sind die untersuchten Konzentrationen der Härtebildner in Grad deutscher Härte umgerechnet dargestellt.

Tabelle 35: Umrechnung der Ionen- Konzentration in °dH

	Ca²⁺				Mg²⁺	
mg/l	10 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	200 mg/l	10 mg/l	50 mg/l
Faktor	0,14	0,14	0,14	0,14	0,23	0,23
°dH	1,4 °dH	7 °dH	14 °dH	28 °dH	2,3 °dH	11,5 °dH

In einem Vorversuch wurde der Vertrauensbereich der Standardmethode mit dest. Wasser und Malzmehl ermittelt (Konfidenzintervall=0,61 °C; $\alpha=0,05$). Die in den Grafiken dieses Arbeitspunktes abgebildeten Fehlerbalken beziehen sich auf diesen Vertrauensbereich.

Der zweite Versuchsabschnitt hatte das Ziel, den Einfluss der bereits an Malzmehl überprüften Salze zu verifizieren. Hierzu wurde ein breiterer Konzentrationsbereich und neben den Chloridsalzen der Härtebildner Calcium und Magnesium auch der Einfluss von Calciumcarbonat und Magnesiumsulfat sowie Natriumchlorid auf die VKT reiner Stärke

berücksichtigt. Die Verwendung reiner Stärke verhindert die mögliche Einflussnahme von Kornbestandteilen, wie Protein und Zellwandsubstanzen auf die Messung der VKT. Außerdem werden durch die Extrahierung Enzyme weitestgehend inaktiviert und enzymatische Einflüsse auf die Messung der VKT dadurch minimiert. Die untersuchten Effekte können somit ausschließlich auf funktionale Eigenschaften der Stärke bezogen werden. Da reine Stärke nach der Verkleisterung, aufgrund der im Verhältnis zum Malzmehl höheren Stärkekonzentration, eine wesentlich höhere Viskosität besitzt als Malzschorot, wurde das nach RVA-Analysenvorschrift geforderte Verhältnis aus Einwaage Stärke und Wasser von 1+2 auf 1+6 geändert. Das applizierte Temperaturprogramm blieb unverändert.

4.2.5.1.2 Schüttungsverhältnis

Ein weiterer Faktor, der während des Maischens variiert werden kann, ist das Schüttungsverhältnis von Wasser zu Malz. Ziel dieses Arbeitspunktes war den Einfluss dieses Verhältnisses auf das Verkleisterungsverhalten von Stärke zu beurteilen. Hierzu wurde Malzmehl in verschiedenen Massenverhältnissen mit dest. Wasser („1+2“ bis „1+6“) versetzt und die VKT mittels RVA bestimmt.

4.2.5.1.3 pH-Wert

Eine in der Praxis häufig eingesetzte Technologie ist die Maischesäuerung mit technischer oder, innerhalb des Reinheitsgebotes, mit biologischer Milchsäure. Es ist bekannt, dass sich der Einsatz von Milchsäure positiv auf den EVG auswirkt [2]. Dies wird vor allem auf die positive Wirkung der pH-Verschiebung auf amylolytische (außer α -Amylase) und proteolytische Enzyme zurückgeführt. Ob die Erhöhung des EVG auch mit einem durch die pH-Verschiebung veränderten Verkleisterungsverhalten der Stärke zusammenhängt, ist nicht geklärt. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurde die VKT eines Malzschorotes ohne und mit definierten Milchsäuregaben unterschiedlicher Konzentration mittels RVA analysiert. Basis der Berechnung der Milchsäuregabe war die praxisübliche Dosage von 4 Litern 5 %-iger Milchsäurelösung auf 100 kg Malz. Dies entspricht bei einer Probemenge von 7,5 g Malz und einer Gesamtwassermenge von 15 ml für die RVA-Analyse einer Zugabe von 0,3 ml. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte direkt im Anschluss an die VKT Messung im RVA-Probebecher.

4.2.5.2 Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „Maischen“

4.2.5.2.1 Brauwasserzusammensetzung

4.2.5.2.1.1 Einfluss ausgewählter Ionen auf die VKT von Malzmehl

Abbildung 99 zeigt das Ergebnis der RVA-Analyse zur Abhängigkeit der VKT von der CaCl_2 Konzentration. Analysen mit Ionenzugabe sind der mit dest. Wasser ermittelten VKT gegenübergestellt.

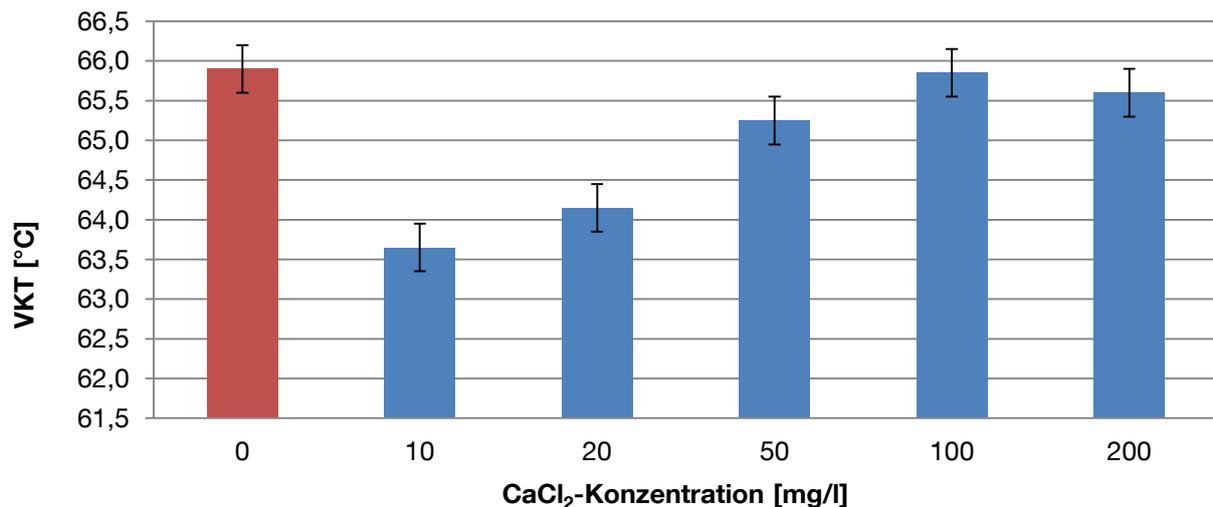


Abbildung 99: Einfluss der CaCl_2 -Konzentration auf die VKT von Malzmehl

Für die Zugabe von CaCl_2 ist bei niedrigen Konzentrationen eine deutliche Absenkung der VKT von circa 2 °C zu beobachten. Bei höherer Dosage steigt diese wieder an, allerdings nicht über das Ausgangsniveau hinaus.

Die grundsätzliche Problematik bei der Interpretation dieses Ergebnisses ist der Umstand, dass mit der Zugabe von CaCl_2 sowohl Anionen als auch Kationen in Reaktion mit der Stärke treten. Eine Aussage zu treffen, welcher der Reaktionspartner den stärkeren Einfluss auf die Stärkeverkleisterung hat, ist somit schwierig. In der Literatur wird Anionen mit niedriger Ladungsdichte, wie bspw. Cl^- und SO_4^{2-} Ionen, eine destabilisierende Wirkung auf Stärkekörner zugeschrieben, da sie auf die Wasserstruktur strukturbrechend wirken und außerdem die Tendenz zeigen, helikale Komplexe mit Stärkemolekülen auszubilden, welche zur Destabilisierung der Stärkekörner führen [38]. Die Stärke des Effektes von Salzen auf die VKT folgt der HOFMEISTER-Serie.

In der Folge $\text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$ können diese Anionen die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einsetzt, senken [91, 142] (vgl. Abschnitt 2.5.2.6). Der Verlauf der VKT in Abhängigkeit der CaCl_2 -Gabe, in Abbildung 99, folgt dieser Feststellung. Im Vergleich zur Probe mit destilliertem Wasser sinkt die VKT für

eine geringe CaCl_2 -Gabe zunächst ab. Ein Erklärungsansatz für den erneuten Anstieg, liefert JANE. Eine höhere Ladungsdichte von Anionen wirkt in Wasser strukturaufbauend, zusätzlich bewirkt eine höhere Ladungsdichte, dass OH-Gruppen von Stärkemolekülen stärker abgestoßen werden. Beide Effekte stabilisieren Stärkekörner und führen dadurch mit zunehmender Ladungsdichte und Konzentration zu einer erneuten Erhöhung der VKT [91].

Wie Abbildung 100 und Abbildung 101 verdeutlichen, kann der Einfluss von Ionen auf die VKT nicht ausschließlich auf Anionen zurückgeführt werden. Obwohl ebenfalls Chloridsalze zugegeben wurden, unterscheidet sich der Verlauf der VKT für steigende MgCl_2 - und NaCl -Konzentrationen deutlich von dem Versuch zur Klärung der Einflussnahme von CaCl_2 . Kationen in geringen Konzentrationen wirken nach GOUGH stabilisierend auf Stärkekörner [63]. Bei höheren Konzentrationen kehrt sich dieser Effekt jedoch um. Auf Grund der Anziehung zu OH-Gruppen der Stärke werden Stärkekörner destabilisiert. Die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einsetzt, sinkt dadurch [63]. Dieser Effekt lässt sich besonders für die Zugabe von MgCl_2 beobachten (vgl. Abbildung 100).

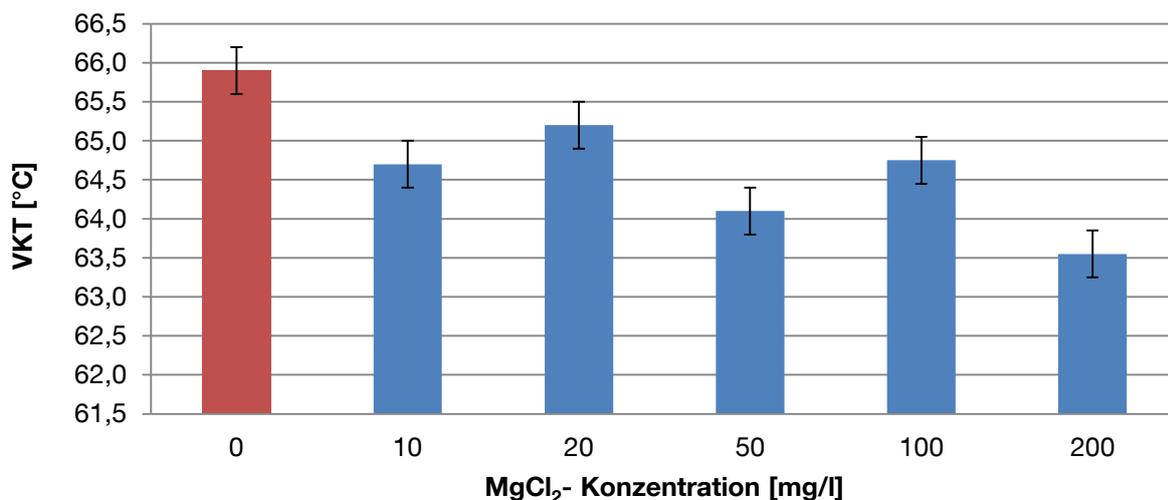


Abbildung 100: Einfluss der MgCl_2 -Konzentration auf die VKT von Malzmehl

Die Zugabe von Kochsalz im niedrigen Konzentrationsbereich führte ebenso zu einer Reduzierung der VKT, wie bei den anderen Salzen (vgl. Abbildung 101).

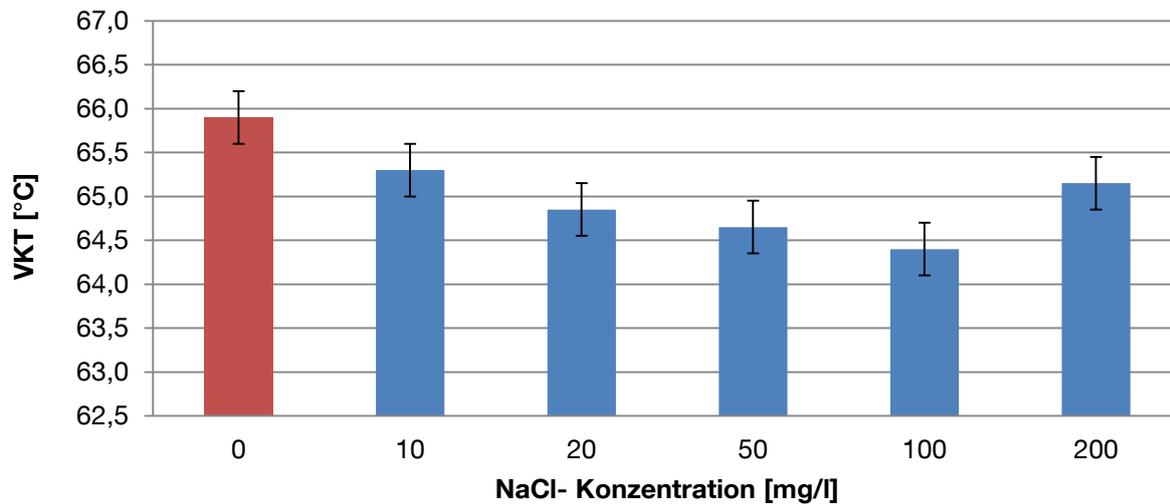


Abbildung 101: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die VKT von Malzmehl

Interessanterweise trat ein deutlicher Effekt jedoch erst bei höheren Konzentrationen im Bereich von 100 mg/l auf. Eine konzentrationsabhängige Reihe der Wirksamkeit zur Absenkung der VKT innerhalb dieser Versuchsreihe folgt dem Verlauf: $\text{NaCl} < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2$. Die Gabe von Calciumchlorid ist in der Brauereitechnologie bereits unter dem Gesichtspunkt der Gushingprävention gängige Praxis. ZEPF empfiehlt hierfür eine Gabe von CaCl_2 oder CaSO_4 in das Brauwasser, um in untergärigen Würzen die geforderte Zielkonzentration von 45-55 mg Ca/l zu erhalten [244]. Eine Gabe in dieser Größenordnung hätte, neben dem Aspekt der Gushing-Prävention, besonders bei Malzen mit hoher VKT, den weiteren Vorteil einer leicht senkenden Wirkung auf die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung einsetzt (vgl. Abbildung 99). Für eine deutliche Absenkung der VKT sind geringere Konzentrationen im Bereich von 10-30 mg/l vorteilhaft. Für den Transfer in die Praxis bedeutet dieses Ergebnis, dass der Problematik von erhöhten Verkleisterungstemperaturen mit einer gezielten CaCl_2 Gabe während des Maischens entgegengewirkt werden kann. CaCl_2 besitzt zusätzlich eine enzymstabilisierende Wirkung [15]. Die Symbiose aus Enzymstabilisierung und gleichzeitiger Senkung der VKT stellt ein wirksames Mittel dar, um auf hohe Verkleisterungstemperaturen und der damit verbundenen Problematik zu reagieren. Zu beachten ist hierbei die dosierte Konzentration an CaCl_2 . Eine Dosierung größer 50 mg/l senkt die VKT nicht, vielmehr erhöht sie sogar tendenziell.

4.2.5.2.1.2 Einfluss ausgewählter Ionen auf die VKT von reiner Stärke

In diesem Versuchspunkt wurde aufbauend auf den Untersuchungen aus Abschnitt 4.2.5.2.1.1 an reiner Gerstenstärke der Einfluss der bereits an Malzmehl überprüften Salze

verifiziert. Zusätzlich wurden weitere Salzverbindungen in das Versuchsprogramm aufgenommen, um den Einfluss von Anionen und Kationen auf die VKT weiter einzugrenzen. Der Einfluss der CaCl_2 -Konzentration auf die VKT reiner Gerstenstärke ist in Abbildung 102 dargestellt.

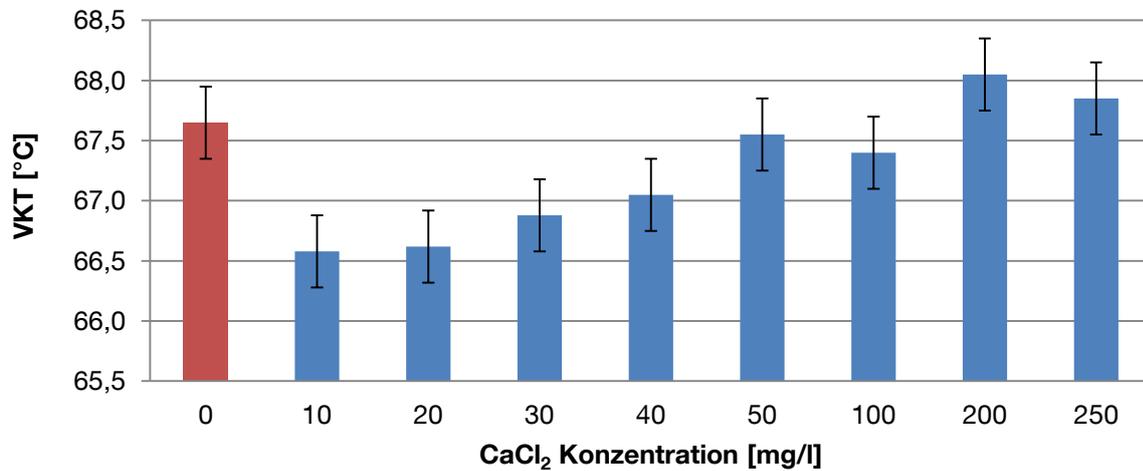


Abbildung 102: Einfluss der CaCl_2 -Konzentration auf die VKT reiner Stärke

Der Verlauf für die VKT reiner Stärke ist vergleichbar zur Analyse des im Abschnitt zuvor untersuchten Malzmehls. Im niedrigen Konzentrationsbereich fällt die VKT zunächst um ca. 1 °C ab, um bei Erhöhung der Konzentration über das Ausgangsniveau der Messung mit destilliertem Wasser anzusteigen. Um den Einfluss unterschiedlicher Anionen detaillierter zu betrachten, wurde in einer weiteren Analysenreihe die Veränderung der VKT der verwendeten reinen Stärke nach Zugabe von Calciumcarbonat verfolgt (vgl. Abbildung 103).

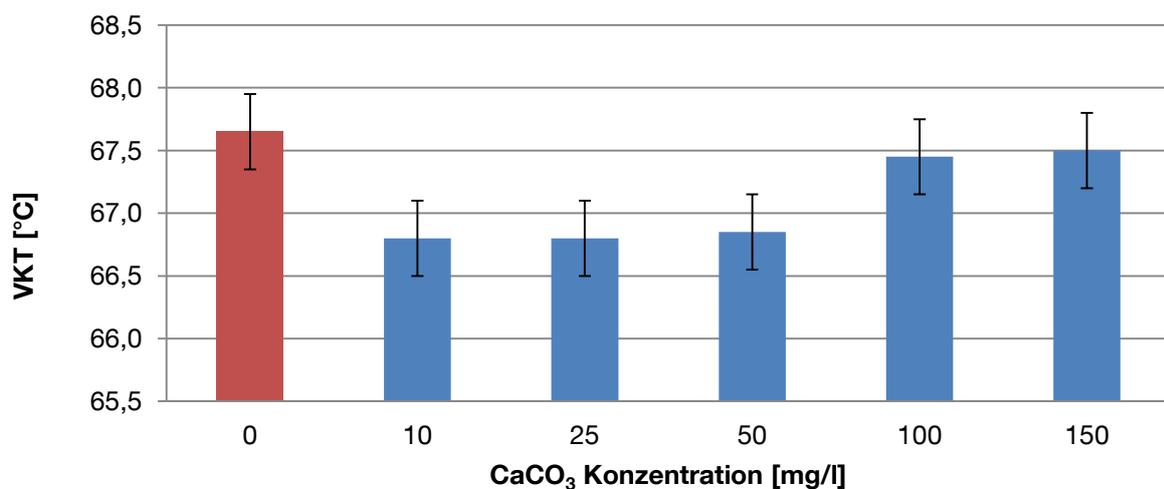


Abbildung 103: Einfluss der CaCO_3 Konzentration auf die VKT reiner Stärke

Die Ergebnisse sind nahezu deckungsgleich mit dem in Abbildung 102 dargestellten Verlauf für CaCl_2 . In niedrigen Konzentrationen wirken sowohl CaCl_2 als auch CaCO_3

senkend auf die VKT, ab Konzentrationen von 50 mg/l wird der Ausgangswert der VKT erreicht.

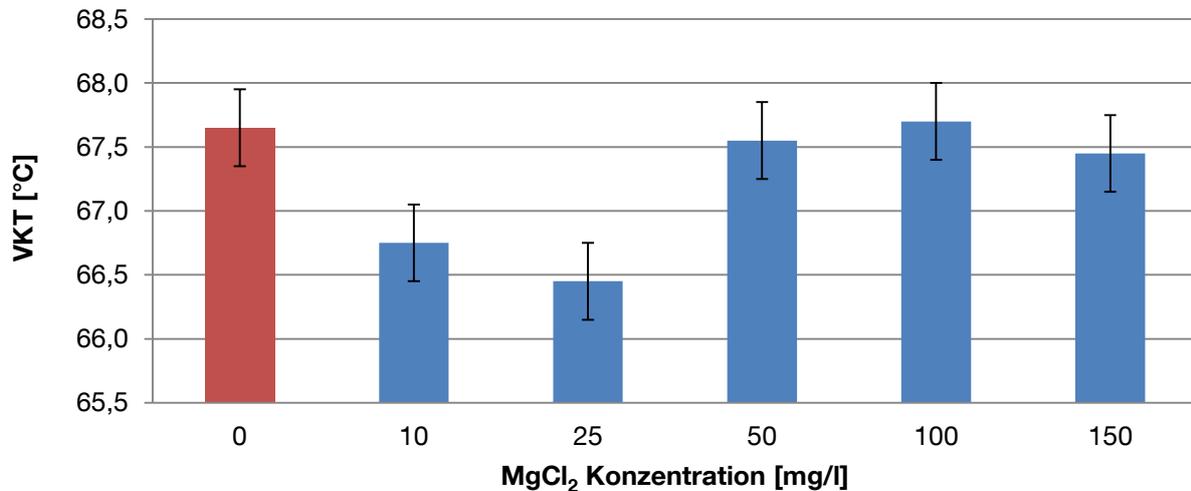


Abbildung 104: Abhängigkeit der VKT reiner Stärke von der Mg-Ionenkonzentration (MgCl₂)

Der Zusatz von MgCl₂ in das für die RVA Analyse der Stärke verwendete Wasser führt zu einem ähnlichen Verlauf der VKT, wie bei Dosage von CaCl₂. Das Ergebnis der reinen Stärke für die Zugabe von MgCl₂ deckt sich zudem mit dem der Voruntersuchung des Malzmehls. Für eine MgCl₂-Massenkonzentration von 25 mg/l bzw. ca. 5,8 °dH nimmt die VKT den niedrigsten Wert ein, bei höheren Konzentrationen steigt die VKT auf das Ausgangsniveau an (vgl. Abbildung 105).

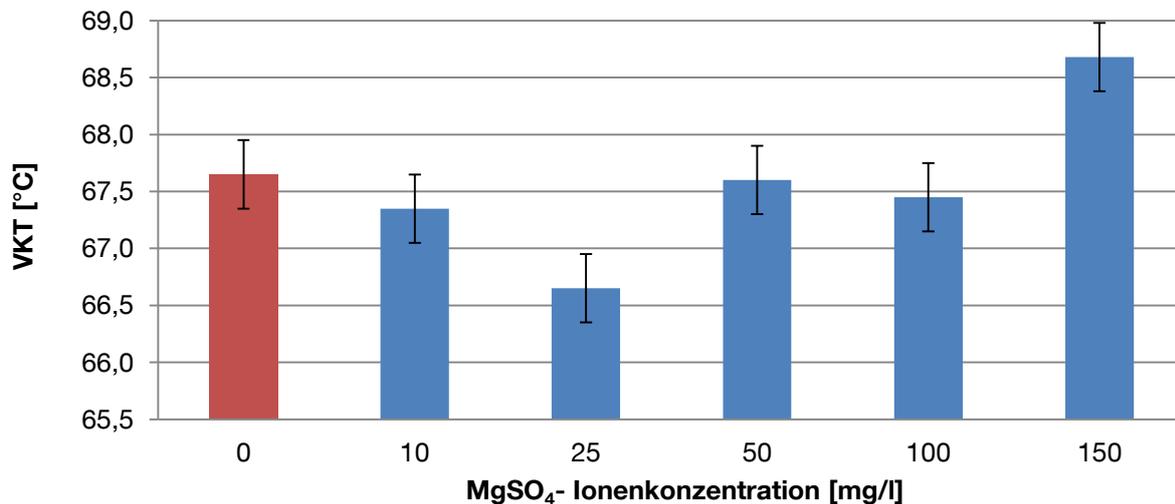


Abbildung 105: Abhängigkeit der VKT reiner Stärke von der Mg-Ionenkonzentration (MgSO₄)

Auch bei der Zugabe von Mg-Ionen in Form von Magnesiumsulfat stellt sich für die VKT bei einer Mg-Massenkonzentration von 25 mg/l der geringste Wert ein.

Der Verlauf der VKT in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration für reine Stärke (vgl. Abbildung 106) unterscheidet sich deutlich von dem in Abschnitt 4.2.5.2.1.1 untersuchten Malzmehl (vgl. Abbildung 101).

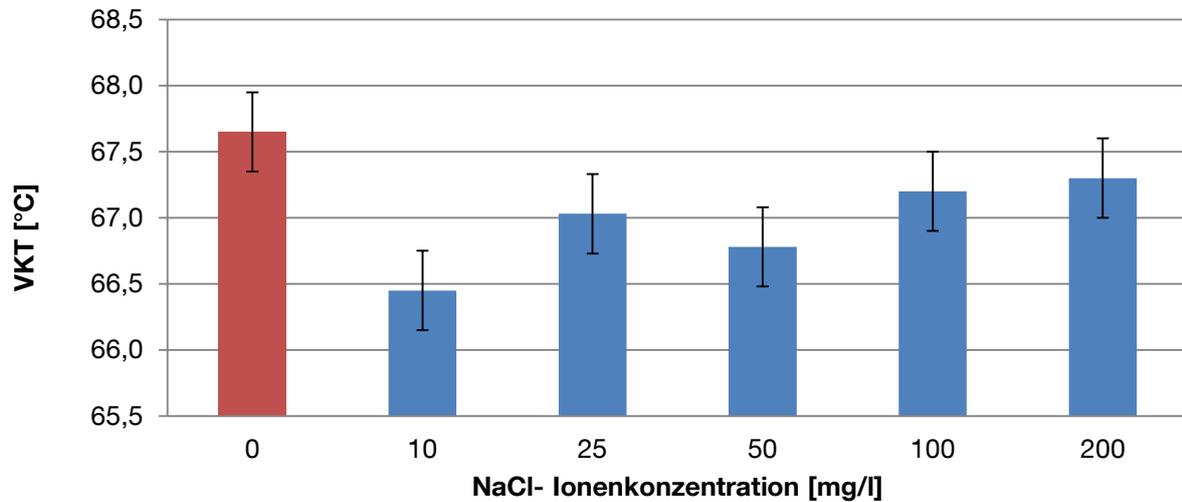


Abbildung 106: Abhängigkeit der VKT reiner Stärke von der Na-Ionenkonzentration (NaCl)

Bereits die Zugabe von 10 mg/l Natriumchlorid führt zu einer deutlichen Abnahme der VKT. Mit zunehmender Konzentration steigt die VKT wieder an, erreicht aber selbst bei einer Na-Konzentration von 200 mg/l nicht das Ausgangsniveau der Messung mit destilliertem Wasser.

4.2.5.2.2 Schüttung

Abbildung 107 zeigt die Abhängigkeit der VKT Messung von der Stärkekonzentration in der Suspension. Je höher der Malzmehl- und somit der Stärkeanteil ist, umso niedriger ist die Temperatur, bei der der erste messbare Anstieg der Viskosität festgestellt werden kann.

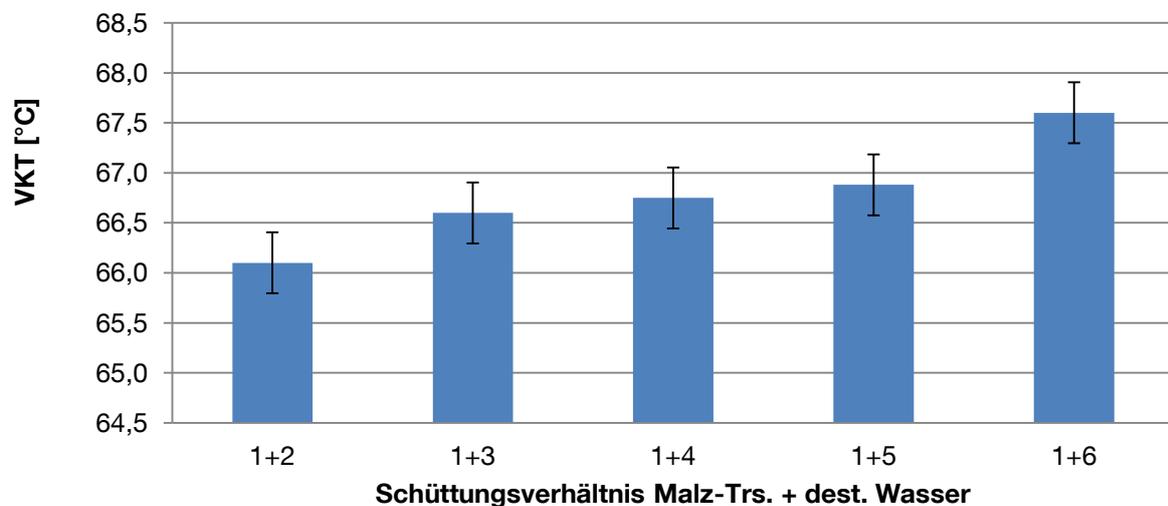


Abbildung 107: Abhängigkeit der VKT von der Schüttung

Dieses Ergebnis deckt sich nicht mit Angaben aus der Literatur, welche geringen Wassergehalten in der Stärkesuspension eine limitierende Eigenschaft hinsichtlich des Quellverhaltens und dadurch eine Erhöhung der VKT (gemessen mittels DSC) zuschreiben [35]. Eine Erklärung hierfür liegt in der Analysenmethode begründet. Um den als VKT definierten Viskositätsanstieg der Maische zu erreichen, muss ein gewisser Anteil an Stärkekörner verkleistern. Bei geringen Stärkekonzentrationen erfolgt dieser messbare Viskositätsanstieg erst, wenn die Körner bereits weitestgehend verkleistert und somit vollständig gequollen sind. Die gemessene VKT beschreibt für diesen Fall nicht die Temperatur, bei der die Stärkeverkleisterung einsetzt, sondern vielmehr die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung weitestgehend abgeschlossen ist. Der Verlauf der VKT, dargestellt in Abbildung 107, ist auf die Auflösung der RVA-Analytik zurückzuführen, welche bei geringen Stärkekonzentrationen den durch die Verkleisterung bedingten Viskositätsanstieg nicht darstellen kann.

Zu beachten ist in Zusammenhang mit dem gewählten Schüttungsverhältnis, dass besonders bei hohen Stärkekonzentrationen in Mischungen ein Wettstreit um das frei verfügbare Wasser, das zur Verkleisterung benötigt wird, auftritt. Die Stärke, welche bei niedrigeren Temperaturen verkleistert, hat mehr freies Wasser zur Verfügung und verkleistert dementsprechend bei ihrer originären VKT. Das von dieser Stärke absorbierte Wasser steht der Stärke mit der höheren VKT nicht mehr zur Verfügung, was wiederum zu einer verzögerten und im schlimmsten Fall unvollständigen Verkleisterung der Stärke mit der höheren VKT führen kann [125]. Die Tatsache, dass bei hohen Stärkekonzentrationen in der Suspension nicht genügend Wasser zur Verfügung steht, um alle Stärkekörner vollständig zu verkleistern [35, 230] und geringe Wassergehalte zusätzlich das Quellen der Stärkekörner limitieren [220], ist besonders für Brauverfahren mit hoher Stammwürze (High Gravity Brewing) als kritisch zu beurteilen. Dies wäre über die bekannte Annahme hinaus, dass in dicken Maischen amylolytische Enzyme kompetitiv gehemmt werden und Transferasen verstärkt wirken [162], eine Erklärung für langsamere Verzuckerung, geringere Ausbeuten und Vergärungsgrade von High Gravity Maischen.

4.2.5.2.3 Auswirkung einer Maischesäuerung auf das Verkleisterungsverhalten

Der in der Regel in der Praxis angestrebte Maische-pH liegt im Bereich von 5,6 bis 5,2. In Abbildung 108 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Säuerung bzw. abnehmenden pH-Wert in der Maische die mittels RVA gemessene VKT deutlich zunimmt.

So steigt die VKT für eine praxisübliche Zugabe von 4 ml 5 %-iger Milchsäure zu 100 g Malz (resultierender Maische pH: 5,22) um 1 °C über das Ausgangsniveau für die Messung mit dest. Wasser an. Die weitere Erhöhung der Milchsäuredosage und die daraus resultierende Erniedrigung des pH-Wertes zeigen den deutlichen Einfluss des pH-Wertes auf die Verkleisterung von Malzstärke. Ab pH-Werten < 5,0 ist eine Erhöhung der VKT um bis zu 3°C im Vergleich zum Ausgangswert zu beobachten. Niedrige pH-Werte in Maische führen dazu, dass Malzstärke bei höheren Temperaturen verkleistert.

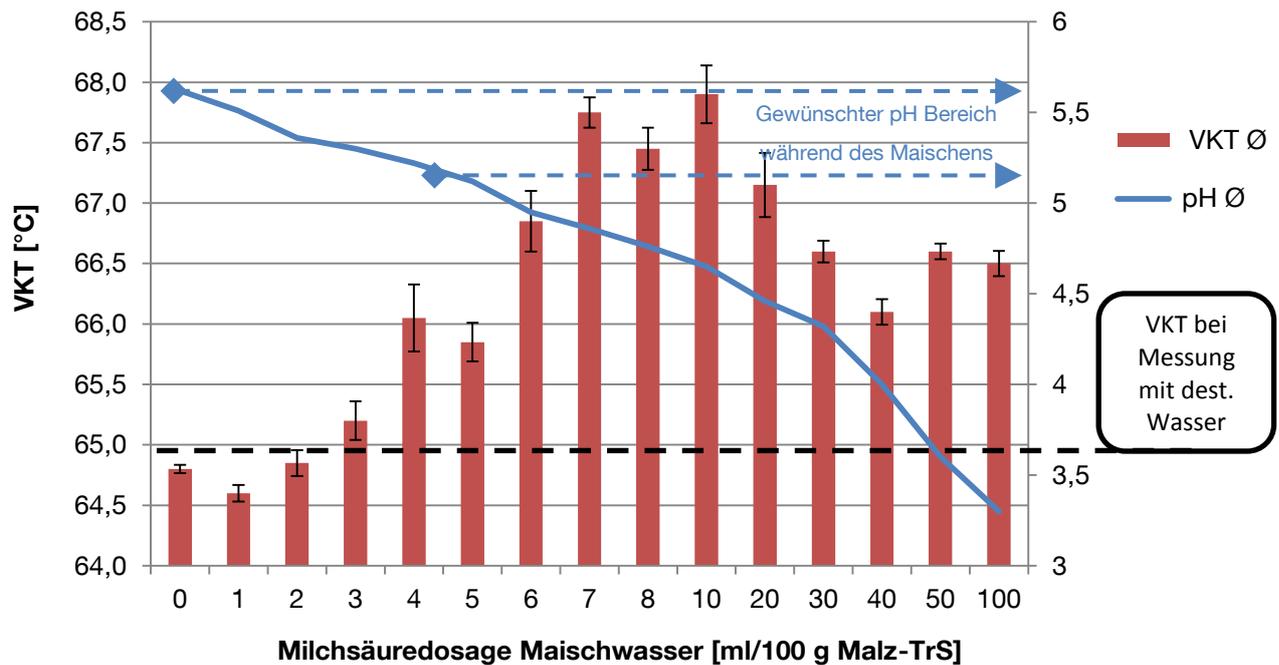


Abbildung 108: Einfluss des pH-Wertes in Maische auf das Messergebnis der VKT

Eine Erklärung für diesen Effekt sieht YAMADA in der durch die Säuregabe bedingten Entfernung von Calciumionen, welche in der Stärke an Phosphat gebunden sind [232]. DONOVAN führt die, für säurebehandelte Stärke, festgestellten höheren Verkleisterungstemperaturen auf eine erhöhte mizellare Ordnung innerhalb der Stärkekörner zurück. Er vertritt die These, dass die säurehydrolytische Spaltung in amorphen Bereichen der Stärkekörner den destabilisierenden Effekt des Aufquellens der Stärkekristalle reduziert und somit das Einsetzen der Verkleisterung verzögert [35]. Der erneute Abfall ab pH-Werten < 4,5 kann auf die verstärkte Auslaugung von Amylose- und Amylopektinketten während des Verkleisterungsprozesses zurückzuführen sein. HIRASHIMA schreibt dieser Auslaugung eine Erhöhung der Viskosität der verkleisterten Stärke zu [74]. Die Erhöhung der Viskosität wiederum ist eine Erklärung für die sinkende VKT bei niedrigen pH-Werten < 4,5, da die Messung der VKT mittels RVA auf der Erfassung des temperaturinduzierten Viskositätsanstieges beruht.

Um zu klären, inwieweit sich die durch einen niedrigeren pH bedingte Erhöhung der VKT auf den EVG der Würze auswirkt, wurde ein Malz (VKT 64,8 °C) im Kongressmaßstab mit unterschiedlicher Einmischtemperatur und Milchsäuredosage gemischt und anschließend der pH und EVG der Würzen bestimmt (vgl. Abbildung 109).

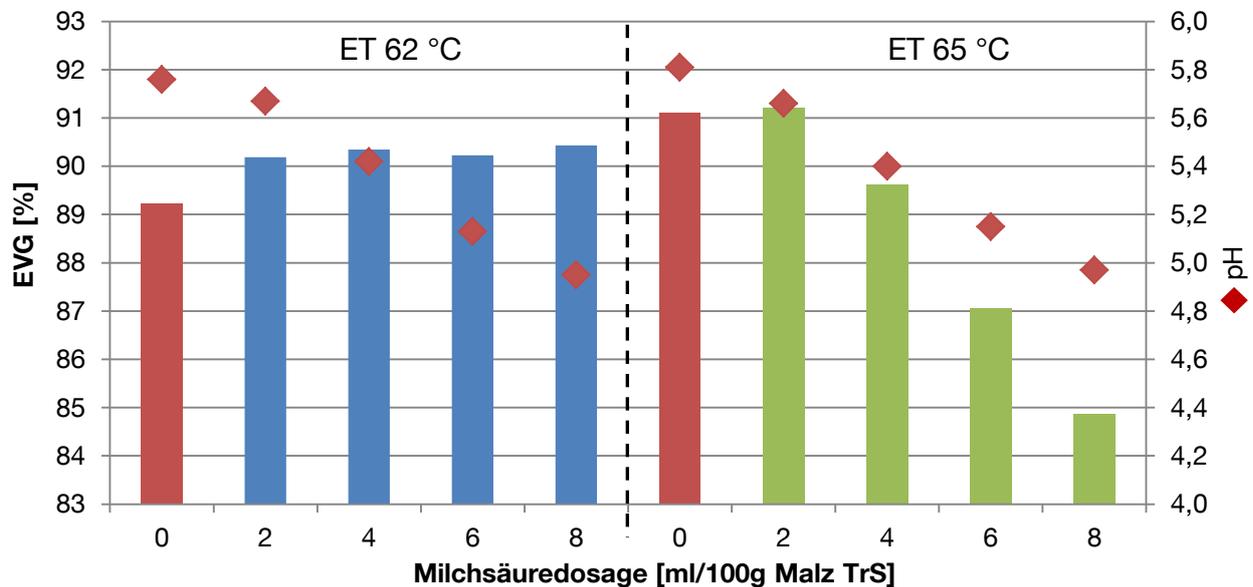


Abbildung 109: Einfluss des Maische-pH unter Berücksichtigung der VKT auf den EVG

Ohne Säurezugabe wird bei einer Einmischtemperatur von 62 °C (unterhalb der VKT) nicht die intensive Amylyse erreicht, wie bei vollständiger Verkleisterung der Stärke im Bereich von 65 °C. Die beiden Nullversuche unterscheiden sich aus diesem Grund im EVG um ca. 2 %. Die leichte Erhöhung des EVG bei einer Einmisch- und Rasttemperatur von 62 °C und durchgeführter Maischesäuerung ist auf die erhöhte Wirksamkeit der β -Amylase zurückzuführen, welche ihr Optima im Bereich von pH 5,4 aufweist [2]. Eine Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT in Kombination mit einer Erniedrigung des pH-Wertes der Maische führt zu dem in Abbildung 109 dargestellten Ergebnis. Der Vorteil einer an die VKT angepassten Einmischtemperatur wird im Hinblick auf den späteren Vergärungsgrad der Würze durch eine intensive Maischesäuerung auf pH-Werte < 5,4 revidiert. Die Erhöhung der Einmischtemperatur auf die zuvor mittels RVA bestimmte VKT von 65°C in Kombination mit einer Maischesäuerung führt bei intensiver Säuerung zu einer Erniedrigung des EVG um bis zu 6 %. Zum einen schwächen Rasttemperaturen im Bereich von 65°C in Verbindung mit niedrigen pH-Werten die, für den Vergärungsgrad entscheidenden, amylytischen Enzyme offenbar deutlich stärker, als dies bei 62 °C der Fall ist. Zum anderen kommt verstärkend hinzu, dass niedrige Maische-pH-Werte die VKT weiter erhöhen, die Stärke also nicht bei der ursprünglich gemessenen Temperatur von 65 °C verkleistert ist (vgl. Abbildung 108). Beide Effekte in Kombination, also

nichtverkleisterte Stärke und geschwächte Enzyme, führen bei hohen Einmisch-temperaturen zu dem in Abbildung 109 dargestellten Verlauf. Eine Möglichkeit diese Problematik zu umgehen, ist die Gabe der Milchsäure erst nach erfolgter Verkleisterung. Abbildung 110 zeigt das Ergebnis zweier Versuchsreihen, bei welchen die Säuregabe in die jeweilige Maische zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgte. Wie daraus zu entnehmen ist, bleibt die pH- und temperaturinduzierte Schwächung der amylolytischen Enzyme von einer zeitversetzten Milchsäuregabe unberührt. Der EVG sinkt bei einer Gabe von 6 ml Milchsäure (pH 5,2) im Vergleich zum Nullversuch ohne Gabe (pH 5,74) und der Dosage von 4 ml (pH 5,35) eindeutig ab. Deutlich zu sehen ist aber der positive Effekt auf die Verkleisterung.

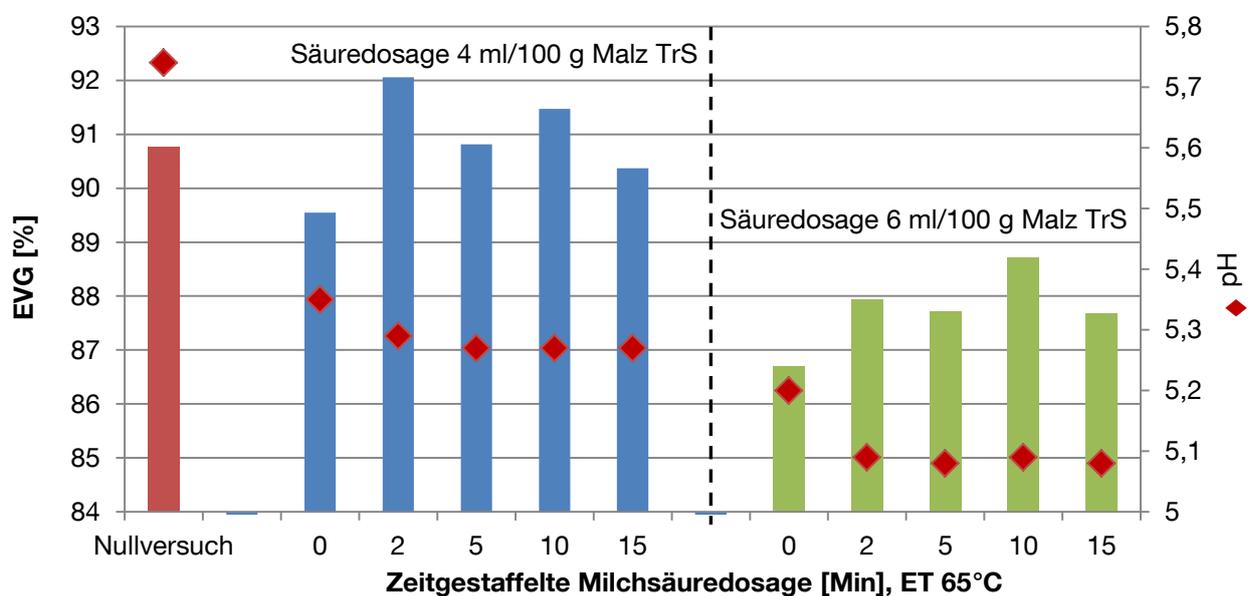


Abbildung 110: Einfluss des Säuredosagezeitpunktes auf den EVG

Bei Dosage der Säure erst nach vollständiger Verkleisterung (Versuch „2 Min“) werden ca. 2 % höhere Vergärungsgrade erreicht, als bei Dosage ins Einmischwasser. Die Milchsäuregabe direkt ins Maischwasser bewirkt eine Erhöhung der VKT, die Stärke ist also bei der ursprünglich gemessenen VKT von 64,8 °C nicht verkleistert. Die daraus resultierende schlechtere enzymatische Angreifbarkeit zeigt sich in einem im Vergleich zum Nullversuch niedrigeren EVG. Bei Dosage der Säure erst nach vollständiger Verkleisterung, kann dieser Effekt vermieden werden und durch die bessere Wirksamkeit der stärkeabbauenden Amylasen bei pH-Werten im Bereich pH 5,4-5,6 der EVG im Vergleich zum Nullversuch weiter erhöht werden. Im Umkehrschluss bietet diese Erkenntnis die Möglichkeit für bestimmte Biertypen, bei welchen moderate Vergärungsgrade gewünscht sind, bei bekannter VKT, durch gezielte Anpassung des pH-Wertes, den EVG zu senken.

4.2.5.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „Maischen“

Die Ionenzusammensetzung, resultierend aus Ioneneintrag von Malz und Brauwasser, nimmt direkten Einfluss auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenstärke. Wie erstmals belegt werden konnte, ist in diesem Zusammenhang die Konzentration der vorliegenden Ionen entscheidend. Der höchste Gehalt der untersuchten Ionen bewirkt nicht zwingend die stärkste Erniedrigung der VKT. Vielmehr gibt es für die isolierte Betrachtung einzelner Ionen ein Optimum im niedrigen Konzentrationsbereich. Für CaCl_2 liegt dieses Optimum im Bereich $< 50 \text{ mg/l}$. Für den Transfer in die Praxis bedeutet dieses Ergebnis, dass der Problematik von erhöhten Verkleisterungstemperaturen beispielsweise mit einer gezielten, angepassten CaCl_2 -Gabe während des Maischens entgegengewirkt werden kann. CaCl_2 besitzt zusätzlich eine gushingpräventive [244] und enzymstabilisierende Wirkung [15]. Die Symbiose aus Enzymstabilisierung und gleichzeitiger Senkung der VKT kann ein wirksames Mittel sein, um auf hohe Verkleisterungstemperaturen und der damit verbundenen Problematik zu reagieren. Zu beachten ist hierbei die dosierte Konzentration. Eine Dosierung größer 50 mg/l CaCl_2 senkt die VKT nicht, vielmehr wird diese sogar tendenziell erhöht.

Ein weiterer Faktor, der in dieser Versuchsreihe untersucht wurde, ist die Abhängigkeit der VKT von der Stärkekonzentration in der Suspension. Je höher der Stärkeanteil ist, umso niedriger ist die Temperatur, bei welcher der erste mittels RVA messbare Anstieg der Viskosität festgestellt werden kann.

Anhand der Untersuchung des pH-Wert-Einflusses der Maische auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenmalzstärke konnten neue, praxisrelevante Erkenntnisse in Bezug auf den optimalen Zeitpunkt der Säuredosage erarbeitet werden. Milchsäuregaben $> 5 \text{ ml/100g}$ Malz-TrS und daraus resultierende pH-Werte im Bereich $< \text{pH } 5,0$ führten in dieser Versuchsreihe dazu, dass Malzstärke bei höheren Temperaturen als der ursprünglich gemessenen VKT des Malzes verkleisterte. Wie belegt werden konnte, ist eine einfache, aber wirkungsvolle Möglichkeit, dieser Problematik zu begegnen, die Säuerung erst nach weitgehender Verkleisterung der Malzstärke durchzuführen.

4.3 Auswirkung hoher Verkleisterungstemperaturen auf die Bierqualität

4.3.1 Zielsetzung und Versuchsaufbau der Versuchsreihe „Bierqualität“

Ziel dieses Arbeitspunktes war zu ermitteln, auf welche, für die Bierqualität als kritisch einzustufenden, Faktoren sich die Verarbeitung von Malzmustern mit hoher VKT, auswirken kann.

Die Untersuchung wurde im klassischen „scale-up“ Verfahren angelegt. Es wurden hierzu Versuchsreihen im Kongressmaßstab (400 ml), Kleinsudmaßstab (10 Liter) und in der Großtechnik durchgeführt. Durch diese Versuchsanordnung kann sichergestellt werden, dass diskutierte Effekte, die auf das Verkleisterungsverhalten der Stärke zurückgeführt werden, sich bis in den Praxismaßstab auswirken.

Die für die Brauereitechnologie wichtigste Kennzahl zur Beurteilung der Amylyolyse ist der EVG. Um Einflüsse der Hefe und der Umgebungsbedingungen während der Gärung zu minimieren, wurden innerhalb der einzelnen Versuchsreihen alle Fermentationen zur EVG-Bestimmung zum gleichen Zeitpunkt mit abgenutzter Hefe des gleichen Batches angestellt und unter identischen Bedingungen vergoren. Damit wird gewährleistet, dass Unterschiede im EVG der einzelnen Proben vollständig dem Maischprozess zugeschrieben werden können. Alle Analysen wurden nach MEBAK, oder wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, durchgeführt. Die in den Grafiken des Jodwertes angegebenen Konfidenzintervalle entsprechen dem ermittelten Variationskoeffizient von ± 3 %.

Kongressmaßstab

Für diese Versuchsreihe wurde ein sortenreines Malz mit relativ hoher VKT (VKT_H/64,9 °C) verwendet. Neben der Einmaisch- und Rasttemperatur wurde die Rastdauer variiert, um zu untersuchen, welchen Einfluss diese Parameter auf die Amylyolyse während des Maischens bei Malzen mit hoher VKT nehmen. Die Einmaisch- und erste Rasttemperatur wurde mit 60 und 65 °C so gewählt, dass auf und deutlich unter der zuvor bestimmten VKT von 64,9 °C gemaischt wurde. Die Probenahme während des Maischens erfolgte nach 1, 5, 10, 20, 40 und 60 Minuten. Zusätzlich wurden die Maischreihen mit und ohne 72 °C Rast durchgeführt. Die Bewertung der Amylyolyse erfolgte anhand:

- Endvergärungsgrad der Würze
- Extraktlösung über die Maischdauer

Kleinsudmaßstab (10 Liter)

Wie im Kongressmaßstab wurde ein Malz mit hoher VKT (VKT_H/64,9 °C) und zusätzlich ein Malz mit niedriger VKT (VKT_N/62,1 °C) im Kleinsudmaßstab verarbeitet. Die Würzen

wurden bis zum fertigen Bier geführt. Ziel war es, die wichtigsten Qualitätskriterien von Würze und Bier, welche durch die Amylyolyse beeinflusst werden, unter besonderer Berücksichtigung der Stärkeverkleisterung zu beurteilen. Folgende Variationen des Maischregimes wurden umgesetzt:

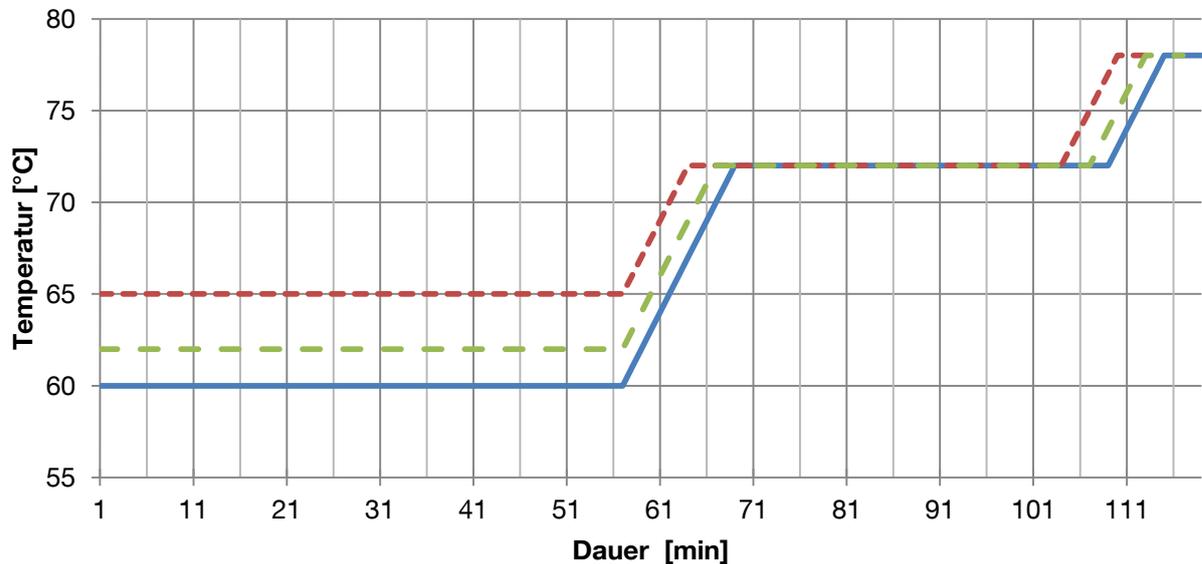


Abbildung 111: Maischverfahren mit Variation der Einmischtemperatur

Die Malze wurden durch diese Wahl der Einmischtemperaturen jeweils unterhalb und auf der jeweiligen VKT gemischt.

Die Bewertung der Amylyolyse erfolgte anhand:

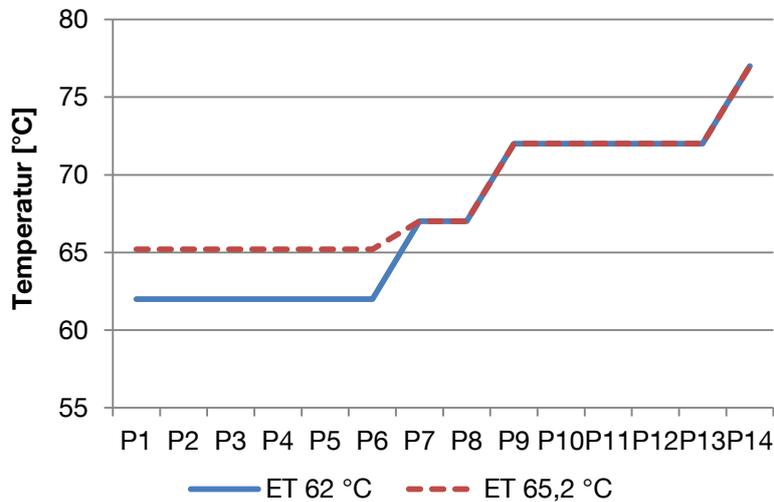
- Endvergärungsgrad der Würze
- Zuckerzusammensetzung der Würze
- Jodwert von Würze und Bier
- Trübung (Streulichtmessung 90° und 25°)
- Sudhausausbeute
- Treberanalyse

Großtechnik

In Zusammenarbeit mit einer mittelständischen Brauerei wurden Teile der Versuche, die im Kleinsudmaßstab durchgeführt wurden, auf die Großtechnik übertragen. Das für diese Versuchsreihen verwendete Malz hatte eine VKT von 65,2 °C. Die Maischversuche erfolgten in Doppelbestimmung, eine getrennte Vergärung der Versuchswürzen war aus produktionstechnischen Gründen nicht möglich. Die dargestellten, gemittelten Ergebnisse beziehen sich daher ausschließlich auf Würze.

Ziel dieser Versuchsreihen war es zu ermitteln, ob und inwieweit die Ergebnisse aus den Kongress- und Kleinsudversuchen auf den großtechnischen Maßstab übertragen werden

können. Hierzu wurde, wie in den Kleinsuden, lediglich die Einmisch- und erste Rasttemperatur unter spezieller Berücksichtigung der VKT des Malzes variiert. Die restlichen Prozessschritte waren für alle Versuchsreihen identisch. Die Probenahme erfolgte nach folgendem Zeitplan:



Einmischen 62/65,2 °C	P 01
5 Min	P 02
10 Min	P 03
20 Min	P 04
30 Min	P 05
40 Min	P 06
Start Rast 67 °C	P 07
10 Min	P 08
Start Rast 72 °C	P 09
10 Min	P 10
20 Min	P 11
30 Min	P 12
40 Min	P 13
Abmischen 76 °C	P 14

Abbildung 112: Angepasstes Maischverfahren Großtechnik

Die Bewertung der Amylolyse erfolgte anhand:

- Extraktlösung über die Maischdauer
- Endvergärungsgrad der Würze
- Zuckerszusammensetzung der Würze
- Verlauf des Jodwertes über die Maischdauer von Würze und Bier
- α -Glucan Gehalt der Würze mittels

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion der Versuchsreihe „Bierqualität“

4.3.2.1 Maischversuche im Kongressmaßstab

4.3.2.1.1 Auswirkung hoher Verkleisterungstemperaturen auf den Extraktgehalt

Abbildung 113 zeigt das Ergebnis einer Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT des Malzes.

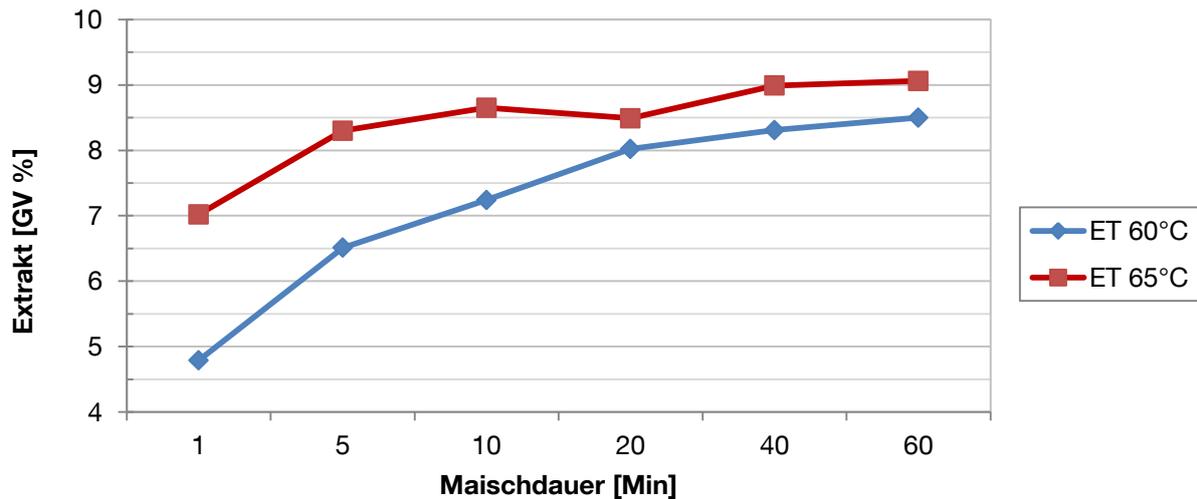


Abbildung 113: Isothermes Maischen, Verlauf Extraktlösung für Malz mit VKT 64,9 °C

Unabhängig von der Einmisch- und Rasttemperatur steigt der gelöste Extrakt mit zunehmender Maischdauer an. Das Extraktniveau liegt bei einer isothermen Maischtemperatur von 60 °C, also ca. 5 °C unterhalb der VKT des eingesetzten Malzes, jedoch unter dem Niveau einer Maischtemperatur von 65 °C (vgl. Abbildung 113). Der größte Unterschied zeigt sich bei einer Maischzeit von 1 Minute, die Extrakt Differenz beträgt hier ca. 2,5 GV-%. Nach 60 minütigem Maischen differieren die Extraktkurven etwa um 0,5 GV-%. Diese Versuchsreihe zeigt deutlich, dass die Verkleisterung Einfluss auf den enzymatischen Abbau der Stärke nimmt. Bei einer Einmischtemperatur von 65 °C verkleistert die Stärke sofort und ist in vollem Maße durch die noch vollständig aktiven Amylasen abbaubar. Der Extrakt steigt dabei innerhalb weniger Minuten sprunghaft an. Die stärkere Extraktlösung bei 65 °C wird bei isothermer Maischführung auch nicht durch die Rastdauer ausgeglichen. Bei 60 °C-Einmischtemperatur, also unterhalb der VKT, kann die Stärke enzymatisch nicht im selben Umfang angegriffen und somit gelöst werden wie bei einer Einmischtemperatur von 65 °C. Durch eine zusätzliche 72 °C Rast nähert sich der in Lösung gebrachte Extrakt des Maischversuches ET 62 °C an den des Versuches ET 65,2 °C an (vgl. Abbildung 114).

Die Wirkung der α -Amylase während dieser Rast egalisiert die geringere Extraktlösung während der Verzuckerungsrast des Versuches ET 62 °C. Der Verlauf der Extraktlösung lässt den entscheidenden Einfluss der Stärkeverkleisterung auf den amyolytischen Abbau während des Maischens erkennen. Besonders innerhalb der ersten 20 Minuten ist der Unterschied zwischen verkleisterter und nicht verkleisterter Stärke im Hinblick auf die Extraktlösung sehr deutlich. Die Probe ET 65 °C, welche auf ihrer VKT eingemaischt wurde, erreicht innerhalb einer Minute eine Extraktlösung von ca. 76 % des finalen Extraktes, innerhalb von 10 Minuten sind 96 % des Endextraktes gelöst. Die Extraktlösung der nicht verkleisterten Stärke findet im Vergleich langsamer statt und erreicht während der ersten Rast nicht das Niveau des Versuches ET 65 °C. Mit Erreichen der VKT von 65 °C steigt der gelöste Extrakt der bis dahin nicht verkleisterten Probe ET 62°C deutlich an. Der Unterschied im finalen Extraktgehalt der Würzen zwischen der Einmischtemperatur ET 65 °C, welche die Verkleisterung von Beginn an berücksichtigt, und ET 62 °C ist bei Einhaltung einer Rast im Bereich 72 °C somit minimal. Anders verhält es sich für den im folgenden Abschnitt 4.3.2.1.2 beschriebenen Zusammenhang zwischen hoher VKT, Einmischtemperatur und EVG.

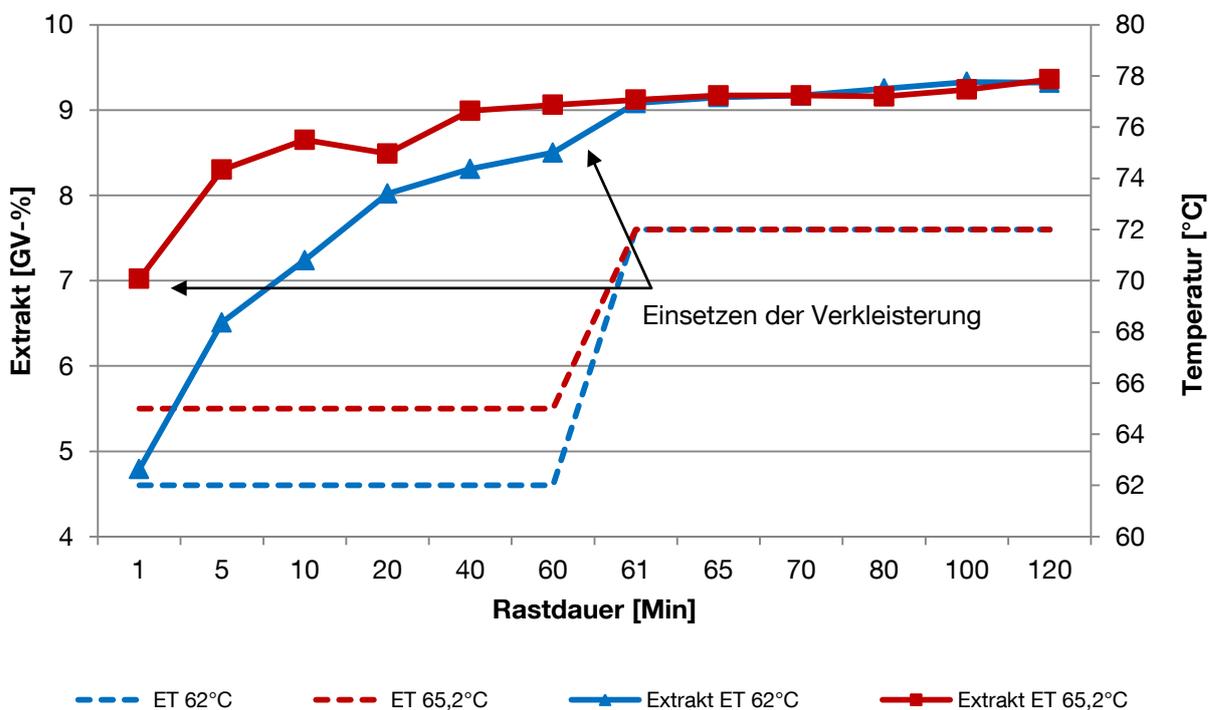


Abbildung 114: Isothermes Maischen mit zusätzlicher 72 °C Rast, Verlauf Extraktlösung für Malz mit VKT 64,9 °C bei unterschiedlichen Einmischtemperaturen

4.3.2.1.2 Auswirkung hoher Verkleisterungstemperaturen auf den EVG

In Abbildung 115 ist das Ergebnis der Gärungen, des in Abschnitt 4.3.2.1.1 beschriebenen Maischversuches, dargestellt.

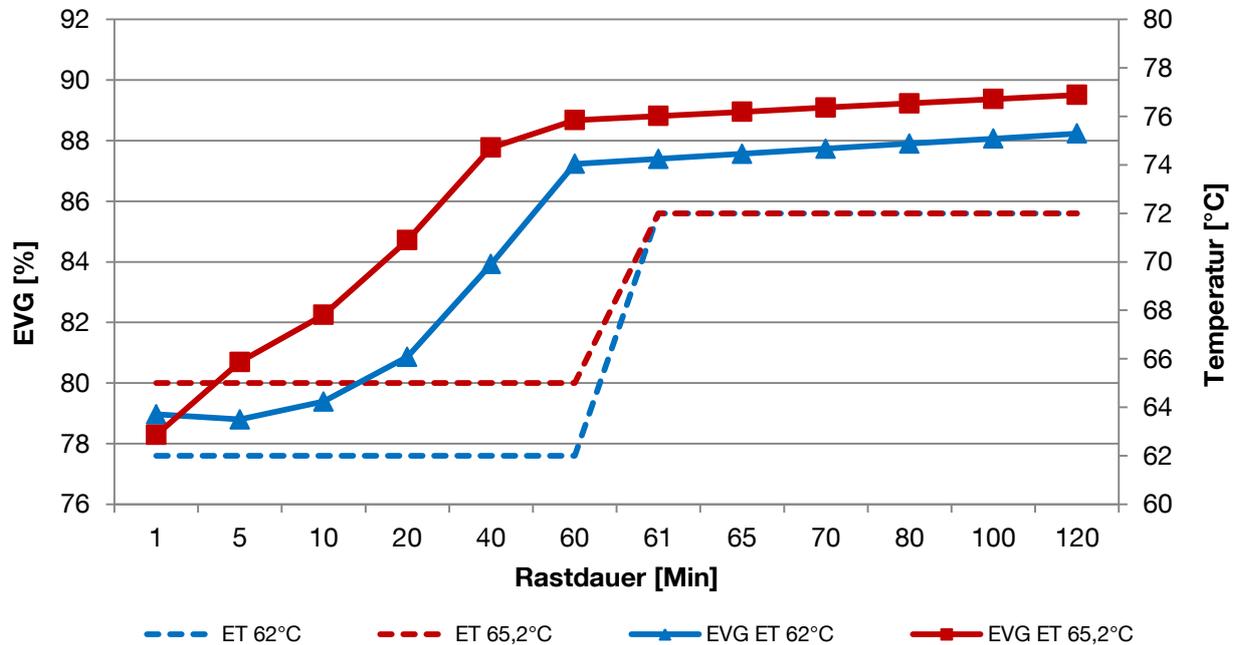


Abbildung 115: Isothermes Maischen mit zusätzlicher 72 °C Rast, Verlauf EVG für Malz mit VKT 64,9 °C bei unterschiedlichen Einmischtemperaturen

Der EVG zeigt für die erste Rast ein ähnliches Bild wie die Extraktlösung. Ohne Berücksichtigung der VKT läuft die Amylyolyse weniger effizient ab. Mit einer Anhebung der Einmischtemperatur auf VKT (Versuch ET 65 °C) kann eine deutlich bessere Wirksamkeit der Amylasen, besonders der β -Amylase, erzielt werden. Dadurch erhöht sich im Vergleich zu Versuch ET 62 °C der Vergärungsgrad. Dieser Unterschied lässt sich aber nicht wie die Extraktlösung über eine Rast im Bereich von 72 °C ausgleichen. So steigt der Vergärungsgrad während der 72 °C-Rast zwar leicht an, da aber β -Amylase in diesem Temperaturbereich bereits weitestgehend inaktiviert ist, erfolgt der Anstieg für beide Versuchsreihen nahezu parallel.

Nicht ausgeglichen werden kann der geringere Anteil an vergärbaren Zuckern. Die Phase, in der die amylytischen Enzyme durch die vollständige Stärkeverkleisterung optimal wirken könnten, wird bei Rasten unterhalb der VKT während des Aufheizens auf die 72 °C-Rast nahezu übersprungen. Das Enzym β -Amylase, welches ab 65 °C inaktiviert wird, kann somit nicht optimal wirken. Zusätzlich wird die Wirkung der β -Amylase durch das bereits entstandene Substrat gehemmt. Dies führt bei Rasten unterhalb der VKT unter anderem zu einem niedrigeren Vergärungsgrad der Würze.

4.3.2.2 Maischversuche im Kleinsudmaßstab

4.3.2.2.1 EVG der Würze

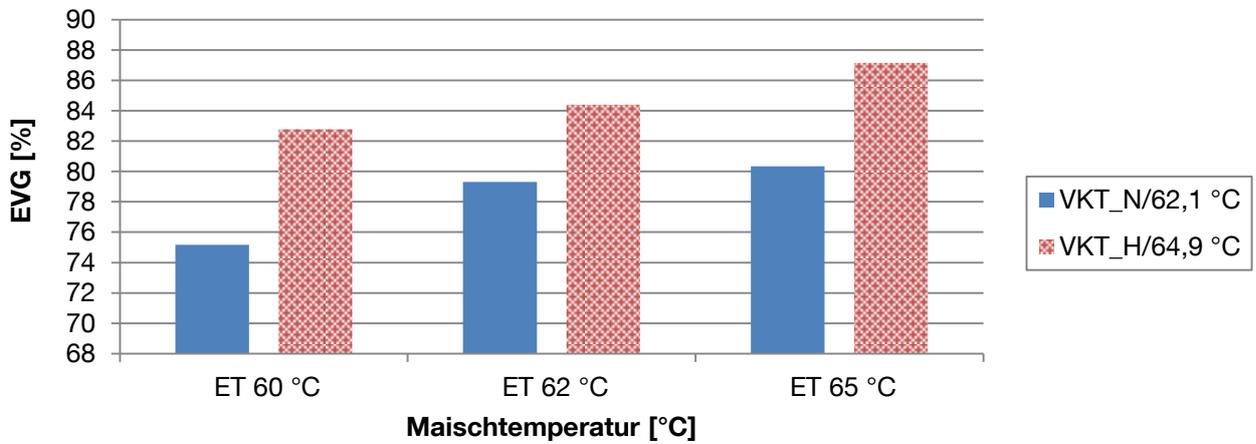


Abbildung 116: Überblick EVG; Malz VKT_H und VKT_N bei unterschiedlichen Einmischtemp.

Die Vergärungsgrade zeigen den, auf Grund der Kongressmais- Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.2.1.2, erwarteten Verlauf. Mit Erreichen, bzw. Überschreiten der VKT des jeweiligen Malzes steigt der EVG der Würzen an. Abbildung 117 veranschaulicht dieses Ergebnis. Für Malz VKT_N, welches bei 62,1 °C verkleistert, ist der Unterschied zwischen der Einmischtemperatur von 60 und 62 °C deutlich zu erkennen. Erst ab 62 °C ist die Stärke verkleistert, somit voll angreifbar und amylolytisch abbaubar. Für Malz VKT_H zeigt sich dieser Unterschied zwischen den Temperaturstufen 62 und 65 °C. Aufgrund der schnellen Inaktivierung der β - Amylase bei 65 °C ist die Differenz zwischen 62 und 65 °C Einmischtemperatur, jedoch nicht so groß wie bei Malz VKT_N zwischen 60 und 62 °C.

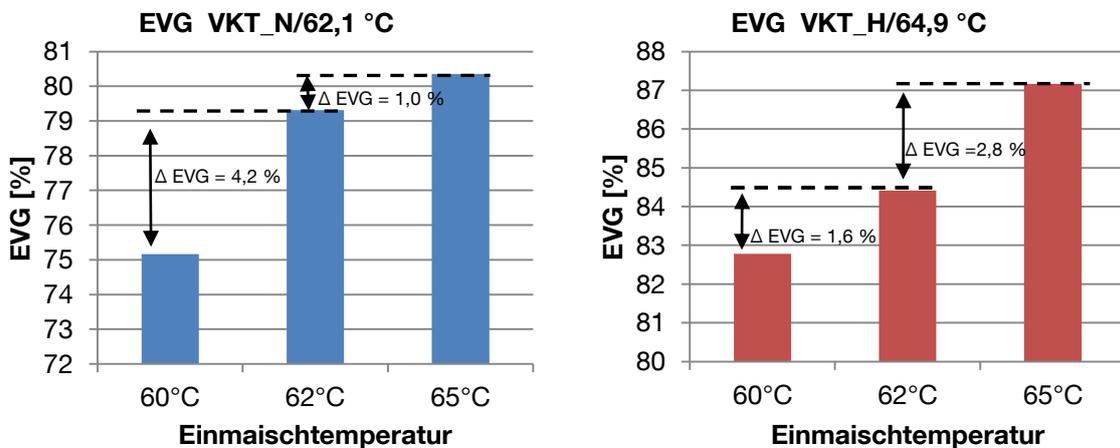


Abbildung 117: Unterschiede EVG in Abhängigkeit der Einmischtemperatur von Malz VKT_N und VKT_H

4.3.2.2 Zuckerzusammensetzung der Würze

Um zu überprüfen, ob sich eine Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT neben dem Absolutgehalt an vergärbaren Zuckern (EVG) auf die prozentuale Zusammensetzung dieser auswirkt, wurden mittels HPLC/IC zusätzlich die für die Gärung wichtigen Mono-, Di- und Trisaccharide Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose und Maltotriose bestimmt (vgl. Abbildung 119). Die Summe aller vergärbaren Zucker zeigt einen identischen Verlauf wie der Vergärungsgrad der Würzen (vgl. Abbildung 117, Abbildung 118). Mit Erreichen, bzw. Überschreiten der VKT des jeweiligen Malzes steigt der Gehalt an vergärbaren Zuckern und somit der EVG der Würzen an.

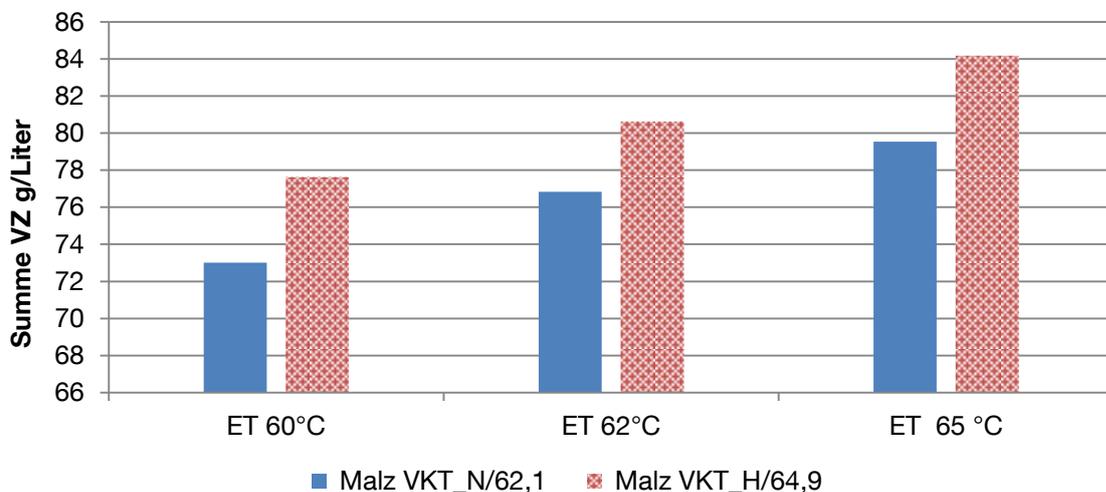


Abbildung 118: Summe vergärbarer Zucker (VZ) berechnet auf 12 °Plato (HPLC/IC)

Interessanterweise ändert sich durch die Variation der Einmischtemperatur nicht nur der absolute Gehalt an vergärbaren Zuckern, sondern auch deren prozentuale Zusammensetzung. So bildet sich mit steigender Einmischtemperatur im Verhältnis mehr Maltose und Saccharose, der prozentuale Fructose- und Glucosegehalt fällt hingegen (vgl. Abbildung 119). Diese Verschiebung kann sich auf das Gärverhalten und damit auf das Geschmacksprofil auswirken. Die Veränderung der Zuckerzusammensetzung tritt in beiden Malzen offensichtlich unabhängig von der VKT auf. Die veränderte Zuckerzusammensetzung ist somit nicht durch die, auf Grund der Verkleisterung, verbesserte Angreifbarkeit der Stärkekörner zu erklären, sondern auf die, aufgrund der höheren Temperatur, veränderten enzymatischen Wirkungsmechanismen zurückzuführen. Die Erhöhung der Einmischtemperatur auf die VKT von 65 °C bewirkt eine Verringerung der Invertaseaktivität (Optimum 50 °C) und damit eine Reduktion der glycolytischen Spaltung von Saccharose zu Glucose und Fructose [162]. Dies zeigt sich

in einer niedrigeren relativen Glucose- und Fructosekonzentration, gleichzeitig erhöht sich der prozentuale Gehalt an Saccharose. Die bessere Angreifbarkeit der Stärke bei vollständiger Verkleisterung führt zu einer verstärkten Bildung von Maltose bei der Einmischtemperatur von 65 °C. Der Anteil an Maltotriose bleibt von der Veränderung der Einmischtemperatur weitgehend unberührt. Ob sich die Veränderung der Zusammensetzung an vergärbaren Zuckern auf Gärverhalten und Geschmacksprofil auswirkt, bleibt zu klären.

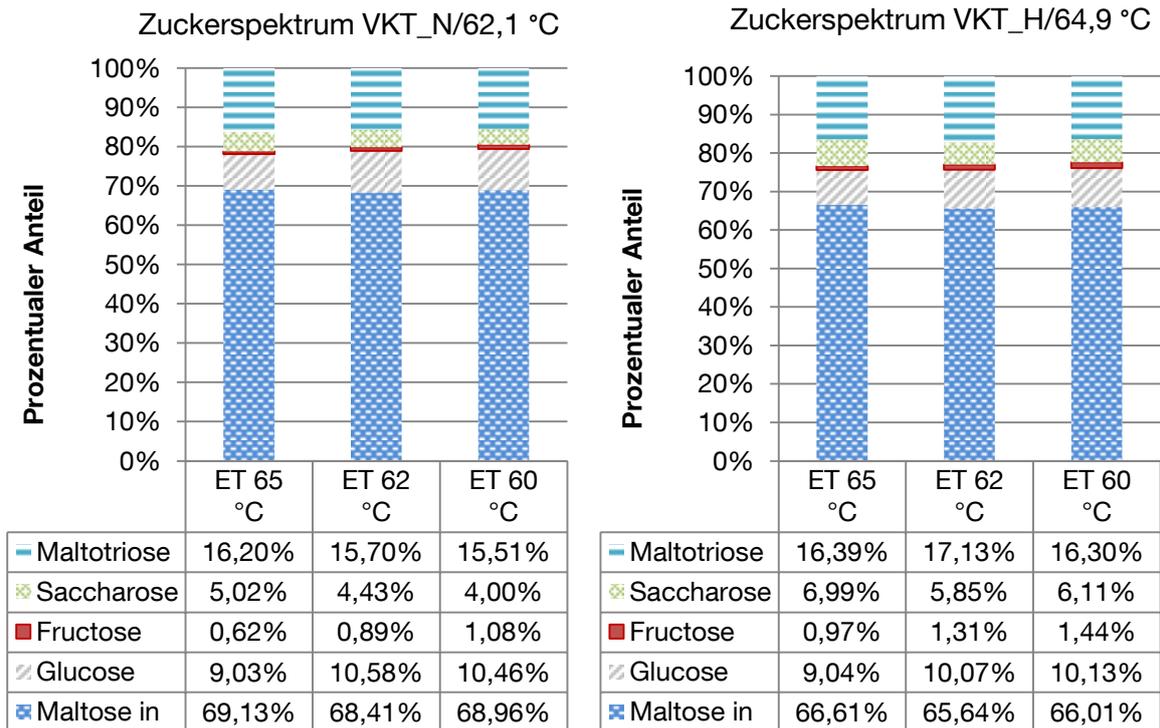


Abbildung 119: Zuckerspektren der Kleinsudwürzen aus Malz VKT_N und VKT_H (HPLC/IC)

4.3.2.2.3 Trübung

4.3.2.2.3.1 Jodwert Würze und Bier

In Abbildung 120 sind die Jodwerte der Ausschlagwürze und des daraus hergestellten Bieres in Abhängigkeit der Einmischtemperatur dargestellt. Der Grenzwert für Würze liegt nach MEBAK bei 0,45 [141]. Die Bestimmung des photometrischen Jodwertes erfasst jodaktive Stärkeabbauprodukte und Stärke. Stärke wird mit zunehmender Maischdauer durch die Wirkung der malzendogenen, amylolytischen Enzyme zu immer kleineren Produkten abgebaut, der Jodwert nimmt dadurch ab. Die Grenze der Nachweisbarkeit von Stärkeabbauprodukten mittels Jodfärbung liegt bei linearen Dextrinen bei Bruchstücken mit weniger als 9 Glucoseeinheiten (G 9), verzweigte Dextrine reagieren mit Jod bis ca. G 60.

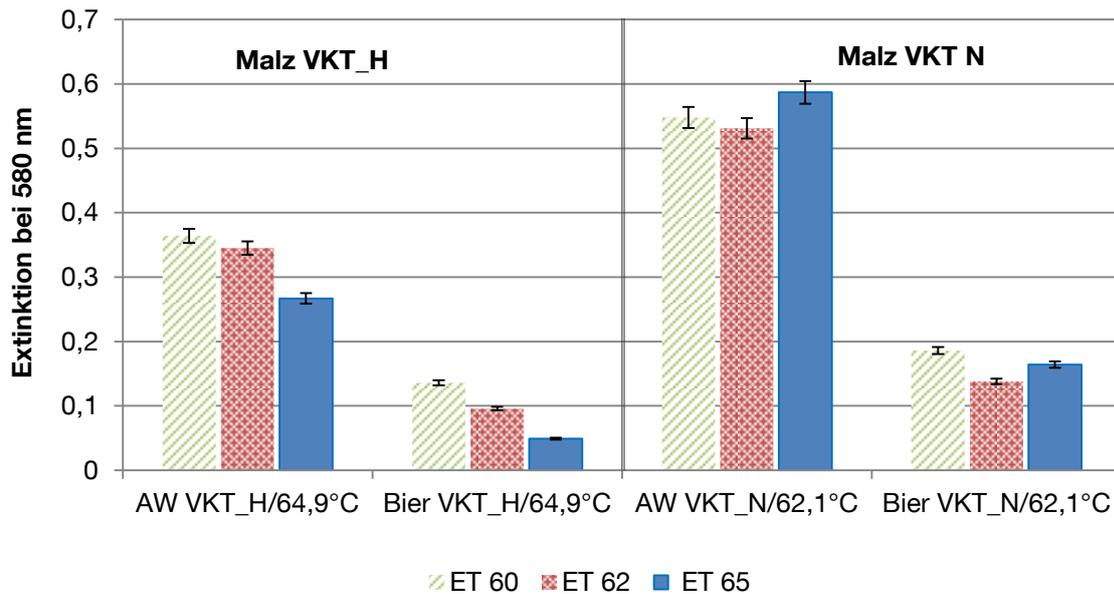


Abbildung 120: Photometrischer Jodwert Würze und Bier

Für das Malz VKT_H zeigt sich, dass mit einer an die VKT angepassten Einmischtemperatur der Stärkeabbau vollständiger stattfindet. Die Jodwerte in Würze und Bier des bei 65 °C eingemischten Sudes sind im Vergleich zu den bei 60 und 62 °C gemischten Suden niedriger. Die relativ schnelle Inaktivierung der β -Amylase bei 65 °C ist eine Erklärung für den Verlauf der Jodwerte des Malzes VKT_N. Dieses Malz ist bei 62 °C, dem Temperaturoptimum der β -Amylase, bereits verkleistert und somit bestmöglich angreifbar. Bei 62 °C wird im Vergleich zu 65 °C (β -Amylase Inaktivierung) und 60 °C (noch keine Verkleisterung) demnach Stärke am effektivsten abgebaut. Dies äußert sich in einem tendenziell niedrigeren Jodwert in Würze und Bier. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.3.2.2.1 und 4.3.2.2.2. Dort konnte belegt werden, dass sich eine Anpassung der Maischtemperatur an die VKT nicht auf die gelöste Extraktmenge, aber sehr wohl auf den Anteil vergärbare Zucker des gelösten Malzextraktes auswirkt. Enthält eine Würze bei gleichem Extrakt weniger vergärbare Zucker muss sie zwangsläufig mehr nicht vergärbare Dextrine enthalten, was sich unter anderem in einem erhöhten Jodwert widerspiegelt. Im nächsten Abschnitt wird aufbauend auf diesem Ergebnis geklärt, ob sich die bei hohen VKT des Malzes gewählte Einmischtemperatur auf die Trübung des fertigen Bieres auswirken kann.

4.3.2.2.3.2 Streulicht Winkelmessung

Am Verlauf der 90 ° Trübungsmessung ist deutlich der Einfluss der VKT auf die zu erwartende Trübung im fertigen Bier zu erkennen (vgl. Abbildung 121). Das 90°-

Streulicht gibt vorwiegend den Anteil an kleinen Partikeln oder kolloidaler Trübung an. Partikel in dieser Größenordnung sind zum Beispiel größere Dextrine, die während des Maischens nicht vollständig abgebaut wurden. Das Vorwärtsstreulicht (25°-Streulicht) wird hauptsächlich durch größere Teilchen, wie Hefezellen oder Kieselgurpartikel, verursacht.

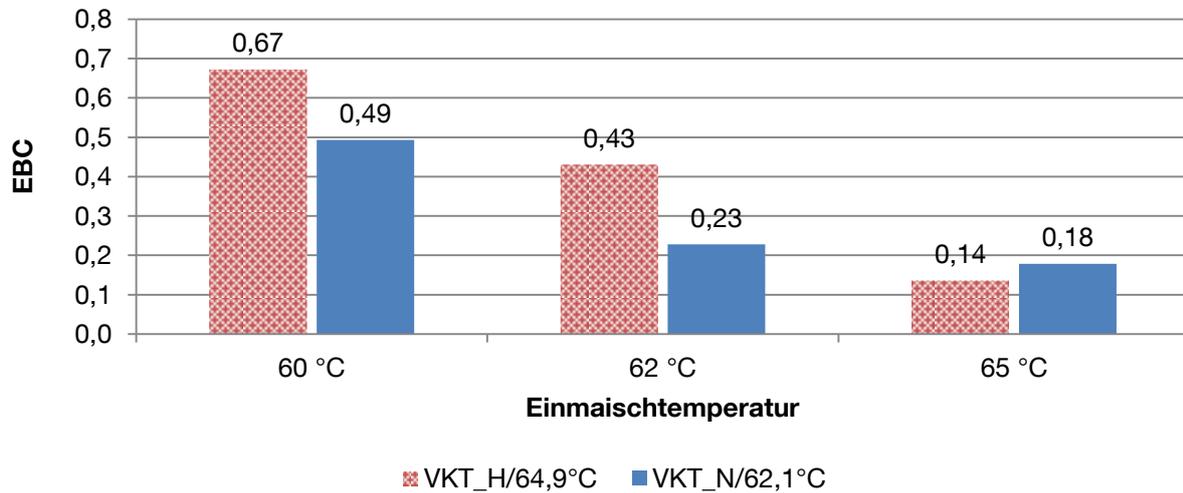


Abbildung 121: Trübung in Bier hergestellt aus Malz VKT_H und VKT_N, Streulichtwinkel 90 °

Für das aus Malz VKT_N hergestellte Bier ist die Trübung bei einer Einmisch- und Rasttemperatur unterhalb dessen VKT höher als für den Versuch ET_62 °C, bei welchem die Stärke von Beginn an verkleistert ist. Die Biere ET_62 °C und ET_65 °C sind hinsichtlich der gemessenen Trübung fast identisch. Bei beiden Versuchen liegt die Einmischtemperatur auf, bzw. oberhalb der VKT des Malzes. Gleiches gilt für das Malz VKT_H. Liegt die Einmisch- und Rasttemperatur im Bereich der VKT des Malzes, werden also deutlich niedrigere Trübungswerte im fertigen Bier erreicht. Ziel der im nächsten Abschnitt beschriebenen Messung der Partikelgrößenverteilung bestand darin, durch einen Überblick über die Größenverteilung der im filtrierten Bier enthaltenen, kolloidal gelösten Partikel, das Ergebnis der Streulicht Messung zu präzisieren.

4.3.2.2.3.3 Partikelgrößenverteilung

Wie die Messung der Partikelgrößenverteilung mittels statischer Lichtstreuung ergibt, bewirkt die Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT (ET_65 °C) im Vergleich zu den Versuchsbieren, welche unterhalb der VKT eingemaischt wurden (ET_62 °C, ET_60 °C), bei Malz VKT_H eine tendenzielle Verschiebung der Verteilung hin zu kleineren Partikeln (vgl. Abbildung 122). Besonders deutlich wird der Unterschied für den Versuch ET_60 °C, der nahezu keine Partikel im Bereich < 100 nm aufweist. Da sich

die Versuche lediglich durch ihre Einmischtemperatur unterscheiden, können diese Unterschiede auf den Stärkeabbau und somit auf den jeweiligen Gehalt an enzymatisch nicht abgebauten und damit nicht vergärbaren Dextrinen zurückgeführt werden. Für vollständig verkleisterte Stärke findet der amylolytische Abbau am effizientesten statt, was wiederum in einem höheren Anteil an kleinen Partikeln resultiert. Dieser Zusammenhang deckt sich mit den Ergebnissen der vorherigen Abschnitte, in welchen gezeigt werden konnte, dass eine vollständige Verkleisterung der Stärke zu höheren Vergärungsgraden und dadurch bedingt, zur geringeren Konzentrationen an jodaktiven Dextrinen führt.

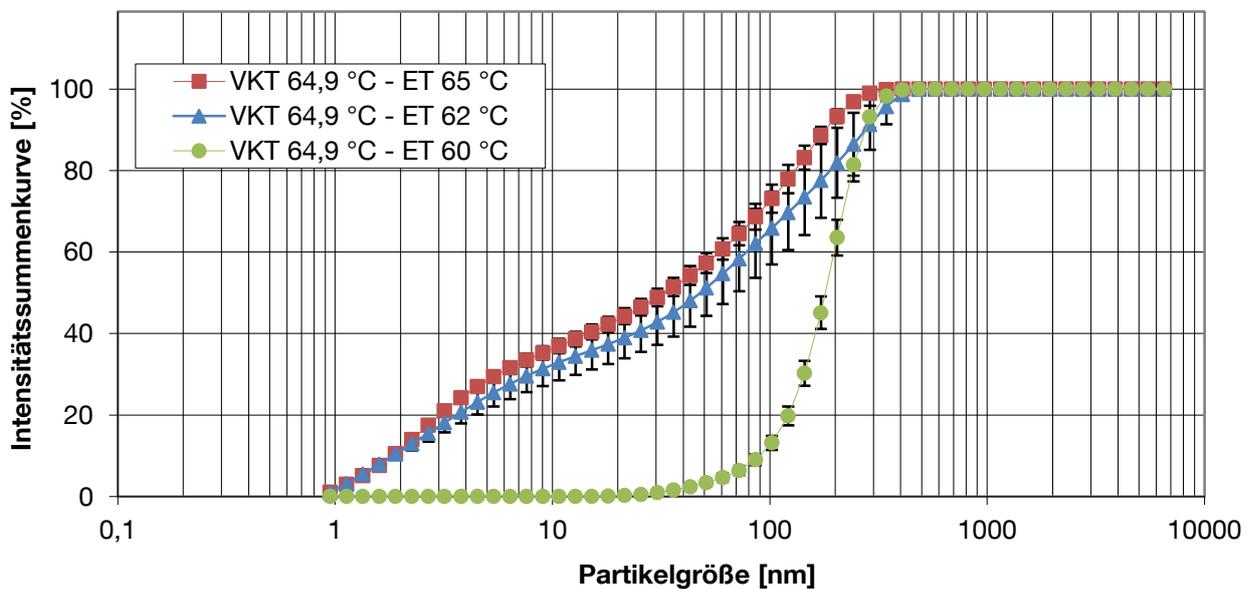


Abbildung 122: Partikelgrößenverteilung der Biere hergestellt aus Malz VKT_H/64,9 °C mit unterschiedlicher Einmischtemperatur

Das Ergebnis der Partikelgrößenverteilung in Bier der Versuche mit Malzmuster VKT_N/62,1 °C belegt ebenfalls den Einfluss der Berücksichtigung der VKT während des Maischens auf die in diesem Prozess ablaufende Amylolyse (vgl. Abbildung 123). Die Versuche ET_65 °C und ET_62 °C, bei welchen das Malz zu Maischbeginn verkleistert war, weisen keinen Unterschied hinsichtlich der Größenverteilung der kolloidal gelösten Partikel auf. Wie bei Malz VKT_H hat das Versuchsbier ET_60 °C, welches unterhalb der VKT und außerhalb des Optimums der β -Amylase gemaischt wurde, einen signifikant höheren Anteil an großen Partikeln, die aus unzureichendem Stärkeabbau herrühren.

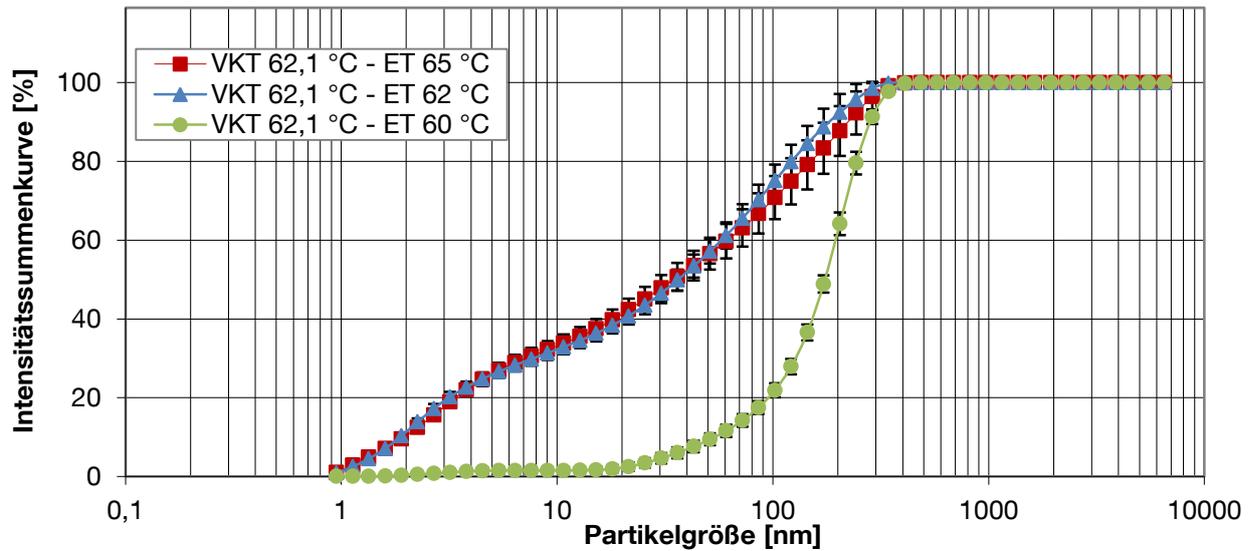


Abbildung 123: Partikelgrößenverteilung der Biere hergestellt aus Malz VKT_N/62,1 °C mit unterschiedlicher Einmischtemperatur

4.3.2.2.3.4 α -Glucane

Um trübungsrelevante Substanzen näher zu untersuchen, wurde als weiterer Faktor, welcher in direktem Zusammenhang mit ungenügendem Stärkeabbau während des Maischens und damit potentieller Trübung in Bier steht, der α -Glucan Gehalt der, aus Malz VKT_H bei unterschiedlicher Einmischtemperatur, hergestellten Biere bestimmt. Die modifizierte Jodwerte der GPC-Fractionen bestätigen das Ergebnis der 90 °-Streulichtwinkelmessung (vgl. Abbildung 124).

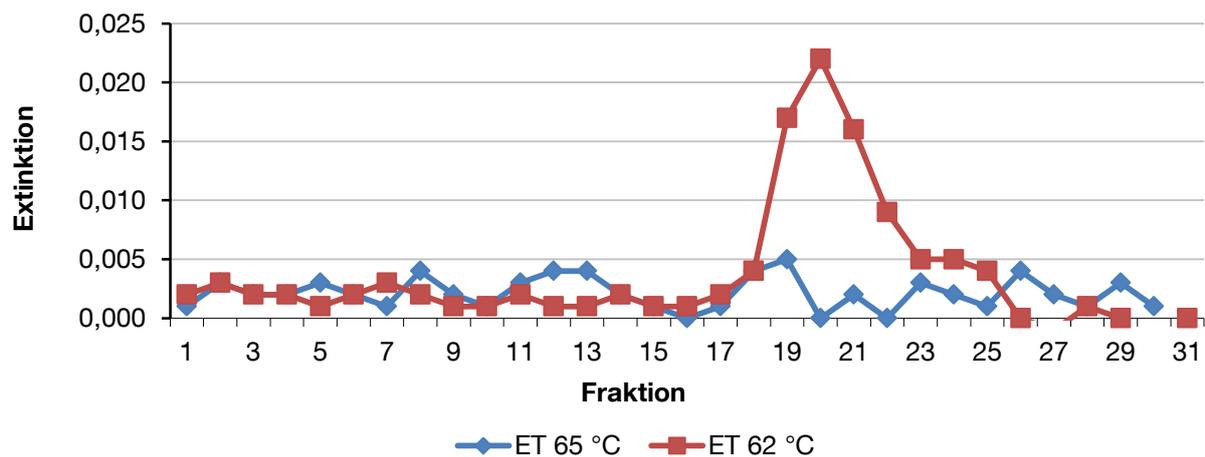


Abbildung 124: Bier aus Malz VKT_H/64,9°C, Nachweis trübungsrelevanter Stärkefraktionen mittels GPC

Der Gehalt an trübungsrelevanten Stärkeabbauprodukten in Bier ist für beide Einmischtemperaturen als gering einzustufen, eine Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT führt allerdings zu tendenziell niedrigeren Werten. Wie aus dem

Peak zwischen Probennummer 18 und 23 ersichtlich, hat das Nichterreichen der VKT während der ersten Rast einen weniger intensiven Stärkeabbau zur Folge. Durch den unzureichenden Stärkeabbau bleiben jodaktive Dextrine in der Maische bestehen, die bis in das fertige Bier mitgeführt werden.

4.3.2.2.4 Sudhausausbeute

Die Sudhausausbeute ist ein Maß für die Effektivität der Arbeit im Sudhaus. Sie beschreibt, welcher Anteil des Malzes während des Maischens in Lösung gegangen ist. Da für die Extraktlösung die Berücksichtigung der VKT durch das angewandte Maischverfahren keine entscheidende Rolle spielt (vgl. Abschnitt 4.3.2.1.1) wird die Extraktausbeute lediglich im geringen Maße durch die Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT beeinflusst. Wie aus Abbildung 125 zu entnehmen, liefert Malz VKT_N unabhängig von der Einmischtemperatur eine geringere Ausbeute als Malz VKT_H. Für Malz VKT_N ist in dieser Versuchsreihe zu erkennen, dass bei Einmischen auf VKT (62 °C), die Sudhausausbeute minimal höher ist. Die Ausbeute bei Verarbeitung von Malz VKT_H (VKT 65 °C) zeigt dieselbe Tendenz.

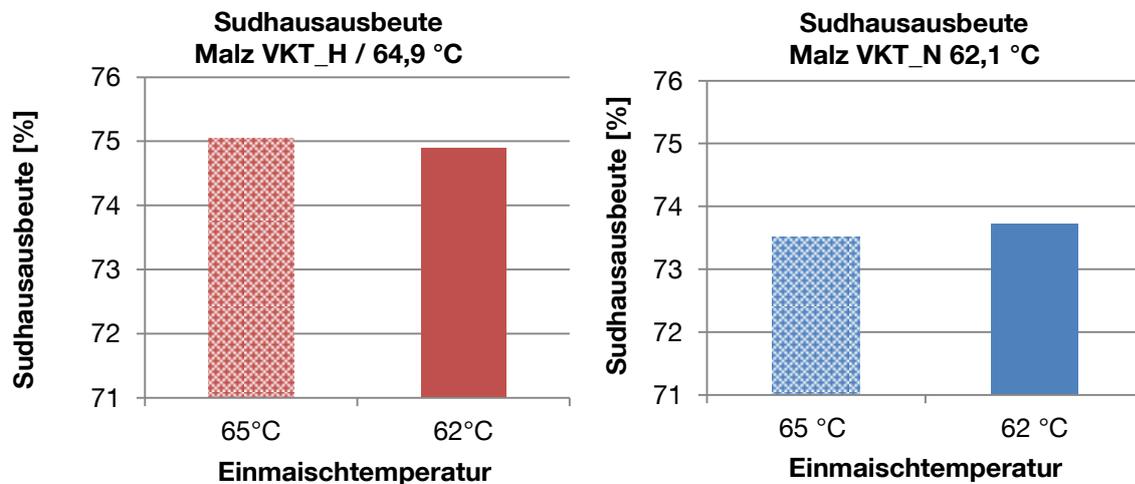


Abbildung 125: Sudhausausbeute in Abhängigkeit von Einmischtemperatur und VKT

4.3.2.2.5 Treberanalyse

Wie die in Abschnitt 4.3.2.1.1 festgestellten minimalen Unterschiede der Extraktlösung erwarten lassen, sind die Auswirkungen, eines an die VKT angepassten Maischverfahrens, auf den Restextrakt der Treber gering (vgl. Abbildung 126).

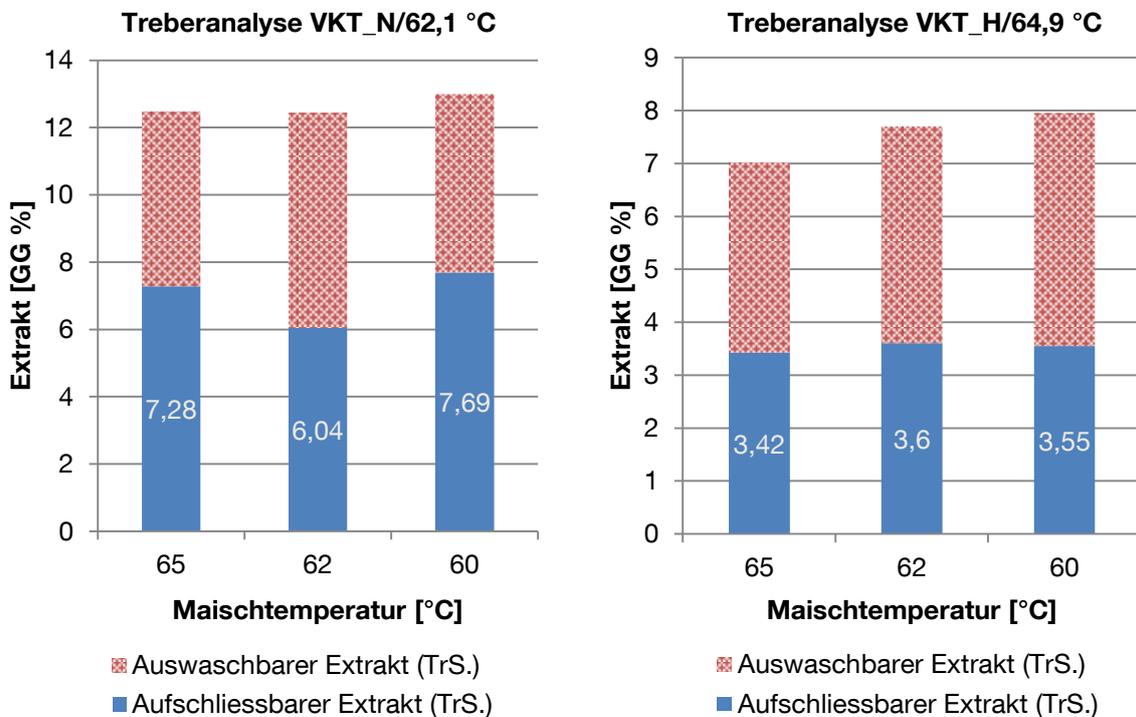


Abbildung 126: Treberanalyse der Sude VKT_N/62,1°C und VKT_H/64,9°C

Trotzdem sind Tendenzen zu erkennen. Der aufschließbare Extrakt, welcher maßgeblich durch Schrotung und Maischarbeit beeinflusst wird, erreicht jeweils für die Einmischtemperatur den niedrigsten Wert, bei welcher das Malz auf VKT eingemaischt wurde. So zeigt der aufschließbare Extrakt des Trebers aus Versuchsreihe VKT_H/64,9 °C des bei 65 °C eingemaischten Sudes im Vergleich zu den bei 60 und 62 °C gemaischten Suden niedrigere Werte.

Malz VKT_N/62,1°C wird bei 62 °C Einmisch- und Rasttemperatur im Vergleich zu 65 °C (β -Amylase Inaktivierung) und 60 °C (noch keine Verkleisterung) am effektivsten abgebaut. Dies äußert sich in einem niedrigeren aufschließbaren Extrakt der Treber.

4.3.2.3 Maischversuche im großtechnischen Maßstab

4.3.2.3.1 Extraktlösung

Abbildung 127 zeigt den Verlauf des gelösten Extraktes über die Dauer des Maischprozesses, einmal für eine an die VKT des Malzes von 65,2 °C angepasste

Einmisch- und Rasttemperatur und einmal für eine Einmisch- und Rasttemperatur 3°C unterhalb der vorab bestimmten VKT des Malzes.

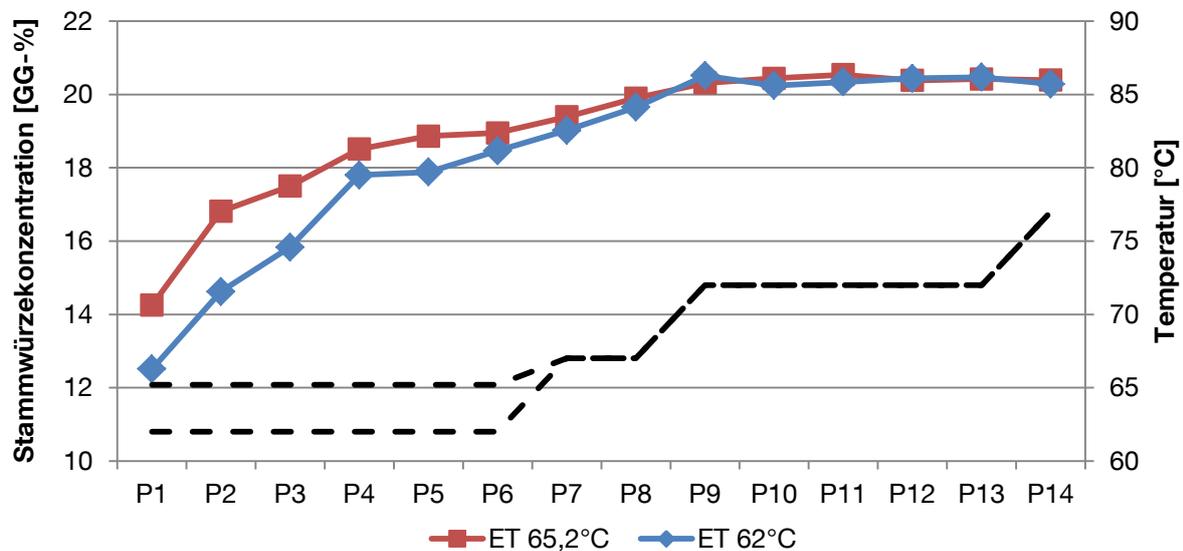


Abbildung 127: Extraktlösung über die Maischdauer

Die Lösung des Extraktes erfolgt unter Berücksichtigung der VKT des Malzes zunächst schneller und intensiver. Für die Probenahme P1 nach fünf Minuten beträgt der Unterschied in der Stammwürzekonzentration ca. 2 GG-%. Wie bereits im Kongressmaßstab belegt werden konnte (vgl. Abschnitt 4.3.2.1.1), können durch die bessere Angreifbarkeit der verkleisterten Malzstärke offensichtlich sämtliche an der Extraktlösung beteiligten Enzymgruppen optimiert wirken. Über die Rastdauer der ersten Rast egalisiert sich der Unterschied des gelösten Extraktes weitgehend. Mit Erreichen der Verzuckerungsrast bei 72 °C ist die Menge an gelöstem Extrakt nahezu identisch. Für die vollständige Lösung des Extraktes ist die Wirkung der α -Amylase entscheidender, als eine Rast nach erfolgter Verkleisterung im Bereich des Optimums der β -Amylase.

4.3.2.3.2 EVG der Würze

Der Vergärungsgrad der Würze, als wichtigstes Merkmal der Amylyolyse, ist für die Bierqualität ein entscheidendes Kriterium. Neben dem sensorischen Einfluss wirkt sich der EVG indirekt auf biologische Stabilität, Ausbeute und Trübung aus. Eine gezielte Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT führt wie im Kongressmaßstab (vgl. Abschnitt 4.3.2.1.2) auch in der Großtechnik zu dem in Abbildung 128 dargestellten Resultat.

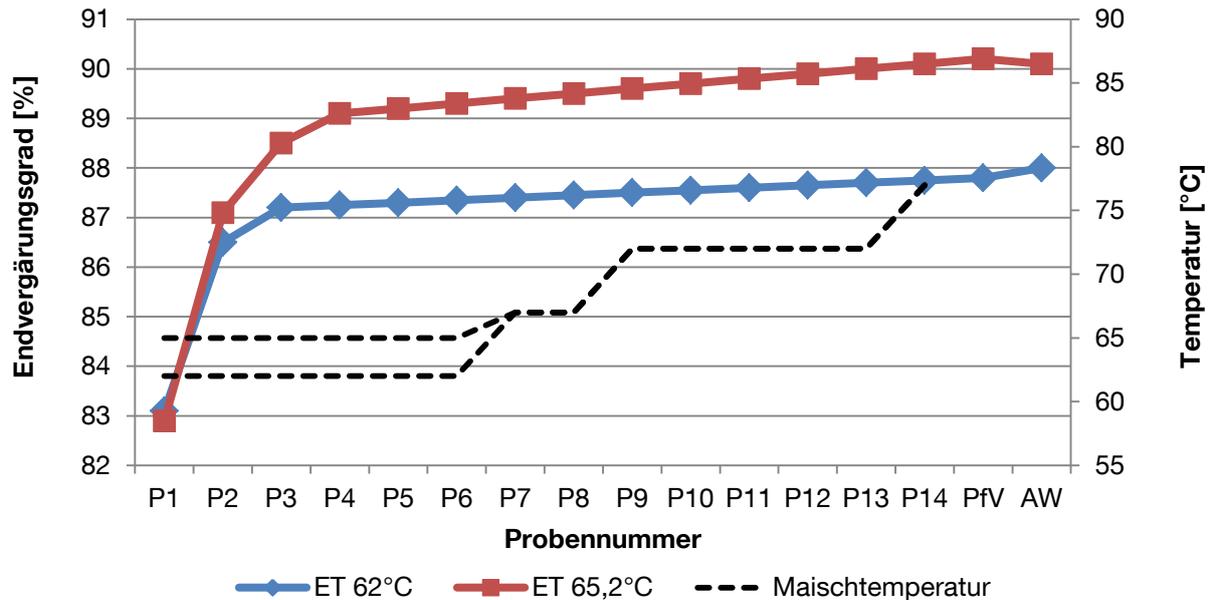


Abbildung 128: Verlauf EVG über die Maischdauer

Der EVG erhöht sich bei einer Einmischtemperatur von 65 °C im Vergleich zu der Einmischtemperatur von 62 °C um 2 % (Abbildung 128). Der unterschiedliche Verlauf des EVG zeichnet sich bereits 5 Minuten nach Einmischen ab (Probe „P2“). Die optimale Wirkung der β -Amylase bei voll verkleisterter Stärke führt zur vermehrten Bildung von vergärbaren Zuckern bei einer ET von 65 °C. Der höhere Anteil an vergärbaren Zuckern kann bei einer ET unterhalb der VKT weder über die Maischdauer noch über zusätzliche Rasten auf anderen Temperaturstufen ausgeglichen werden. Die beiden Kurven verlaufen nahezu parallel. Es zeigt sich hiermit deutlich, dass die in den Kleinversuchen ermittelten Ergebnisse für die Auswirkung auf den Vergärungsgrad einer an die VKT angepassten Einmisch- und Rasttemperatur, auf die Großtechnik übertragen werden können.

4.3.2.3.3 Zuckerzusammensetzung der Würze

Um zu überprüfen, ob sich eine Anpassung der Einmischtemperatur an die VKT, vergleichbar zu den Kleinsudversuchen (vgl. Abschnitt 4.3.2.2.2), neben dem Absolutgehalt an vergärbaren Zuckern (EVG), auf die prozentuale Zusammensetzung dieser auswirkt, wurden mittels HPLC/IC zusätzlich die für die Gärung wichtigen Mono-, Di- und Trisaccharide Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose und Maltotriose bestimmt (vgl. Abbildung 119)

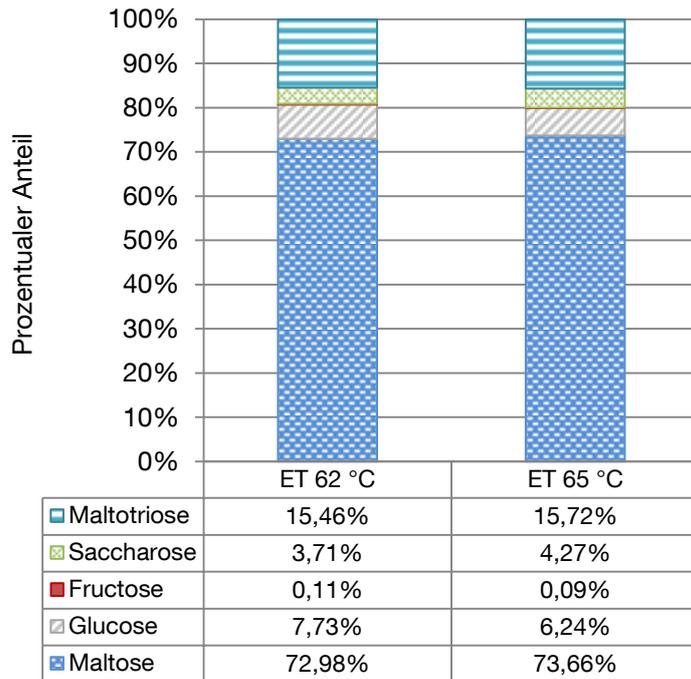


Abbildung 129: Zuckerspektren AW-Würzen ET 65°C und 62°C

Die Variation der Zuckerzusammensetzung in Abhängigkeit von Verkleisterungs- und Einmischtemperatur ist identisch zu der des Kleinsudmaßstabes. Die festgestellte Veränderung der Zusammensetzung an vergärbaren Zuckern hatte laut Brauerei keinen Einfluss auf Gärverhalten und das Geschmacksprofil.

4.3.2.3.4 Trübung

4.3.2.3.4.1 Verlauf des Jodwertes über die Maischdauer

Abbildung 130 zeigt den Verlauf des Jodwertes in Würze über die Maischdauer. Zusätzlich ist der Jodwert der Ausschlagwürze nach erfolgter Kochung dargestellt.

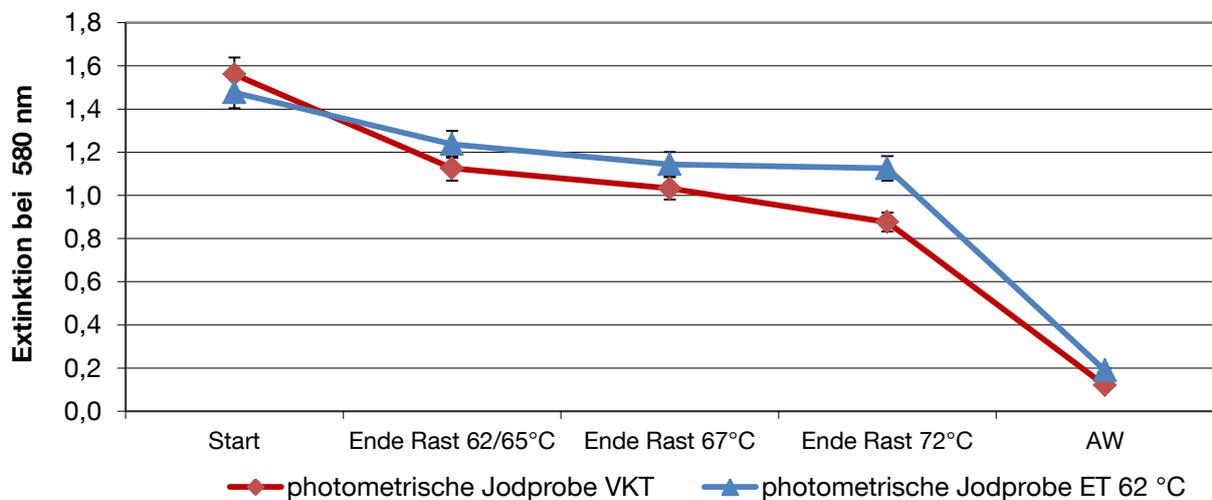


Abbildung 130: Verlauf Jodwert über Maischdauer in Abhängigkeit von Eimaisch- und Verkleisterungstempertaur

Die Anhebung der Einmischtemperatur auf die Temperatur der Stärkeverkleisterung des eingesetzten Malzes von 65,2 °C bewirkt einen tendenziell niedrigeren Jodwert. Wie der höhere Vergärungsgrad, welcher durch die Temperaturanpassung erzielt wurde, belegt auch der Vergleich der Jodwerte den vollständigeren Abbau der Stärke bei einer Einmischtemperatur auf VKT von 65,2 °C. Mit Ende der ersten Rast sind die Jodwerte des Versuches ET 65 °C niedriger als die des Versuches ET 62 °C. Weder über die Maischdauer noch über zusätzliche Rasten auf anderen Temperaturstufen kann dieser Unterschied ausgeglichen werden. Die deutlich geringeren Jodwerte in der Ausschlagwürze sind auf die Aktivität der α -Amylase während des Läuterns zurückzuführen.

4.3.2.3.4.2 α -Glucane

Das Ergebnis der α - Glucan Bestimmung mittels GPC bestätigt das Resultat der Jodwerte aus den Versuchen des Kleinmaßstabes (vgl. Abschnitt 4.3.2.2). Eine Anpassung der Einmisch- und Rasttemperatur an die VKT bewirkt einen intensiveren Stärkeabbau, der sich wiederum in tendenziell niedrigeren Gehalten an jodaktiven α -Glucanen widerspiegelt (vgl. Abbildung 131).

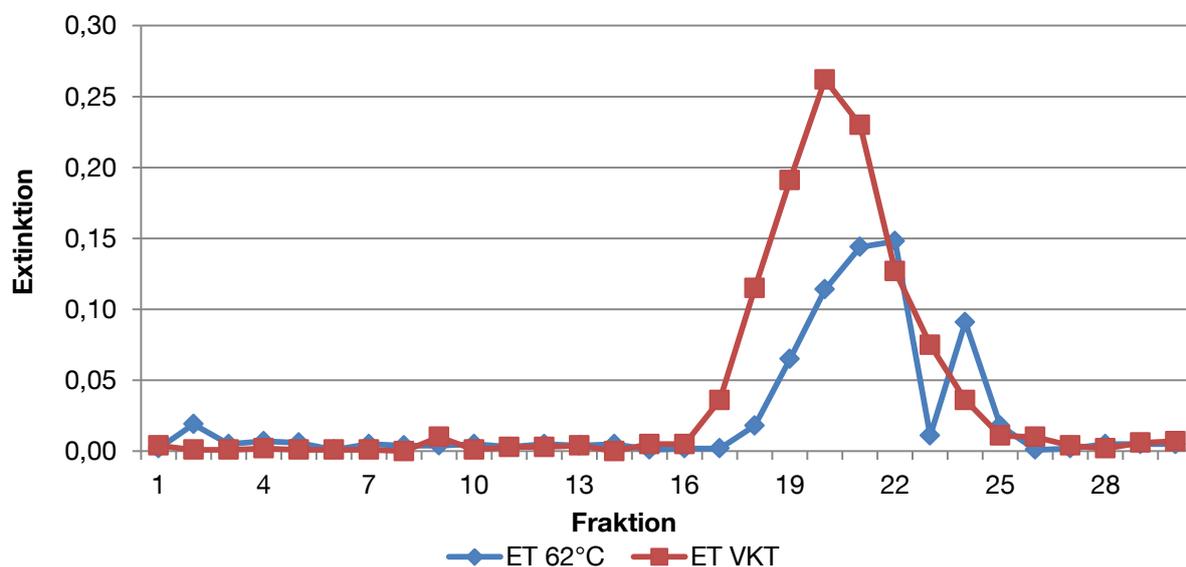


Abbildung 131: α -Glucan Gehalt in Ausschlagwürze in Abhängigkeit der Einmischtemperatur

Die Berücksichtigung des Verkleisterungsverhaltens der eingesetzten Malze stellt somit eine wirkungsvolle Möglichkeit dar, Trübungen, verursacht durch unvollständigen Stärkeabbau, entgegenzuwirken.

4.3.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe „Bierqualität“

Innerhalb dieses Arbeitspunktes wurde erstmalig systematisch herausgearbeitet, auf welche, für die Bierqualität als kritisch einzustufenden, Faktoren sich die Verarbeitung von Malzmustern mit hoher VKT auswirkt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen belegen, dass die absolute Extraktlösung und somit auch die Sudhausausbeute von der Problematik hoher VKT weitgehend unberührt bleibt. Einmisch- und Rasttemperaturen unterhalb der VKT führen jedoch zu einem ungenügenden Abbau der Stärke, welcher sich in niedrigeren Vergärungsgraden der Würze äußert. Wie anhand des Jodwertes und α -Glucan-Gehaltes gezeigt werden konnte, resultiert aus dem ungenügenden Stärkeabbau ein höherer Gehalt an nicht vergärbaren Dextrinen, welche als potentielle, nicht filtrierbare Trübungsbildner besonders kritisch einzustufen sind. Eine weitere neue Erkenntnis dieses Arbeitspunktes ist, dass sich durch die Variation der Einmischtemperatur nicht nur der absolute Gehalt an vergärbaren Zuckern, sondern auch deren prozentuale Zusammensetzung ändert. Diese Veränderung der Zusammensetzung an vergärbaren Zuckern kann sich auf das Gärverhalten und Geschmacksprofil auswirken und somit im Einzelfall den Biercharakter verändern. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass neben den in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Maßnahmen, eine einfache, aber effiziente Methode dem ungenügenden Stärkeabbau und der daraus resultierenden Problematik entgegenzutreten, die Anpassung der Einmisch- und Rasttemperatur an die zuvor analytisch bestimmte VKT ist. Die Einmischtemperatur kann jedoch nicht beliebig hoch gewählt werden. Zu hohe Temperaturen führen dazu, dass die für den Stärkeabbau notwendigen Enzyme (besonders β - Amylase) rascher inaktiviert werden, als die Auflösung der Mehlkörperbestandteile erfolgt. Eine generelle Anhebung der Einmischtemperatur ist jedoch nicht empfehlenswert. Für Malze mit normaler VKT im Bereich von 62 °C führt eine Erhöhung der Einmischtemperatur auf eine Temperatur größer der VKT nicht zwingend zu intensiverer Amylolyse. Basis für eine Anpassung des Maischprozesses zur Optimierung der Amylolyse während des Maischens ist somit die Kenntnis der tatsächlichen VKT des eingesetzten Malzes.

5 Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war systematisch zu ermitteln, welche intrinsischen Faktoren auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenstärke Einfluss nehmen können. Weiterhin wurden die Auswirkung hoher Verkleisterungstemperaturen auf die Bierqualität untersucht und Methoden ausgearbeitet, um brautechnologisch auf hohe Verkleisterungstemperaturen innerhalb der Mälzung und Würzebereitung reagieren zu können.

Anhand der Untersuchung von Mustern aus der Sortenprüfung des Bundessortenamtes konnte festgestellt werden, dass die Verkleisterungstemperatur (VKT) weniger ein Gerstensorten- als vielmehr ein Jahrgangsphänomen ist. Deutlichen Einfluss auf die VKT nimmt die Temperatur während der Kornfüllungsphase der Gerste. So liegt in Jahrgängen mit hohen mittleren Temperaturen die mittlere VKT aller untersuchten Muster deutlich über der von Mustern aus Jahrgängen mit moderaten Temperaturen. Als weitere Einflussfaktoren auf die Höhe der VKT wurden der Lipidgehalt und das Verhältnis aus großen und kleinen Stärkekörnern der Gerste und des Malzes identifiziert.

Eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass, im Gegensatz zu bisherigen Meinungen, die Zusammensetzung und Struktur und damit auch funktionelle Eigenschaften von Stärke variieren. Vor allem die Temperatur, bei welcher die Stärke verkleistert, spielt für den Grad des Stärkeabbaus während des Maischens eine bedeutende Rolle. Erst mit Erreichen bzw. Überschreiten dieser Temperaturschwelle ist Gerstenmalzstärke vollständig enzymatisch angreifbar. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, äußert sich nicht oder unvollständig verkleisterte Stärke in einem niedrigeren Vergärungsgrad und einem höheren Jodwert von Würze und Bier. Niedrige Vergärungsgrade wirken sich negativ auf wichtige sensorische Qualitätsmerkmale eines Bieres, wie Vollmundigkeit und Rezenz, aus. Erhöhte Jodwerte können im schlimmsten Fall zu irreversiblen Trübungen in Bier führen und sind aus diesem Grund als besonders kritisch für die Bierqualität einzustufen. Eine neue Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass hohe Verkleisterungstemperaturen von Gerstenmalz keinen negativen Einfluss auf die Menge an gelösten Extrakt und somit die Sudhausausbeute haben. Die tendenziell schlechtere Extraktlösung während der Verzuckerungsrast auf Grund nicht verkleisteter Stärke wird durch die Wirkung des Enzyms α -Amylase im Bereich von 72 °C weitgehend kompensiert.

Erstmalig wurden Möglichkeiten aufgezeigt, wie in der Praxis auf erhöhte Verkleisterungstemperaturen reagiert und somit negativen Auswirkungen auf die Bierqualität entgegengewirkt werden kann. Dabei haben sich im Bereich der Mälzung moderate Wassergehalte während der Keimung der Gerste als senkend auf die VKT erwiesen. Zu niedrige und sehr hohe Wassergehalte hingegen erhöhen die VKT des hergestellten Malzes tendenziell. Unterschiede der VKT, welche durch die Mälzung bedingt sind, lagen in der durchgeführten Untersuchung bei ca. 2 °C.

Eine effektive Möglichkeit, hohen Verkleisterungstemperaturen im Sudhaus zu begegnen, ist die Anpassung der β -Amylase-Rasttemperatur an die VKT. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei Rasttemperaturen größer 65 °C, das für den Stärkeabbau und besonders für den späteren Vergärungsgrad der Würze notwendige Enzym β -Amylase inaktiviert wird bevor die vollständige Auflösung der Mehlkörperbestandteile erfolgt ist. Aus diesem Grund wurden Faktoren untersucht, welche die VKT senken können. Unterschiedliche Vermahlungstechniken hatten im Hinblick auf die VKT keine Wirkung. Ein deutlicher Einfluss auf die VKT von Gerstenmalzstärke konnte für die Ionenzusammensetzung in Brauwasser herausgestellt werden. Für den Transfer in die Praxis bedeutet dieses Ergebnis, dass der Problematik erhöhter Verkleisterungstemperaturen beispielsweise mit einer CaCl_2 -Gabe während des Maischens (Zielkonzentration in Würze < 50 mg/l) entgegengewirkt werden kann. Wie zudem belegt werden konnte, führen aus einer Säuerung resultierende niedrige pH-Werte im Bereich von pH 5,2 in Maische zu einer Erhöhung der VKT. Die Maischesäuerung sollte deshalb erst nach überschrittener VKT durchgeführt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse stellen eine effektive Möglichkeit dar, in der Praxis gezielt Einfluss auf den Stärkeabbau während des Maischens zu nehmen. Sie sind somit ein weiterer, wichtiger Beitrag zur Erzielung einer konstanten, definierten Würze- und Bierqualität.

6 Verzeichnisse

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammenhang zwischen Verkleisterungstemperatur, Stärkeangreifbarkeit und β -Amylaseaktivität [102].....	1
Abbildung 2: Abstufungen der Stärkestruktur nach PÉREZ und BERTOFT [174].....	11
Abbildung 3: Amylopektin Cluster Modell nach Hizukuri [75].....	13
Abbildung 4: Anordnung der Cluster in Amylopektin nach WAIGH [226].....	13
Abbildung 5: Überblick über die Stärkekornstruktur [53, 83].....	14
Abbildung 6: Verkleisterungstemperaturen verschiedener Cerealienstärken [15].....	17
Abbildung 7: Schematische Darstellung unterschiedlicher Versuchsdesigns.....	39
Abbildung 8: Contour Block der Variablen Wassergehalt und Temperatur.....	39
Abbildung 9: Beispiel eines Box-Whisker-Plots.....	41
Abbildung 10: Beispiel einer multiplen Varianzanalyse.....	42
Abbildung 11: Fließschema einer Hochdruckextraktionsanlage [163].....	44
Abbildung 12: Beispielkurve RVA [101].....	47
Abbildung 13: DSC Messmethode.....	48
Abbildung 14: Exemplarische Auswertung DSC Peak.....	49
Abbildung 15: Einfluss der Einwaage auf das DSC Messergebnis.....	50
Abbildung 16: Einfluss der zugesetzten Wassermenge auf das DSC Messergebnis.....	51
Abbildung 17: Einfluss der Heizrate auf das DSC Messergebnis.....	51
Abbildung 18: Abhängigkeit des DSC Messergebnisses von Heizrate, Wassergehalt und Einwaage.....	52
Abbildung 19: Versuchsaufbau Sedimentationsanalyse.....	56
Abbildung 20: Schema des Kleinsudwerks [56].....	60
Abbildung 21: Aufnahmepositionen im Korn.....	64
Abbildung 22: Amylopektingehalt von Gerste.....	65
Abbildung 23: Amylosegehalt von Gerste.....	65
Abbildung 24: Amylopektingehalt von Malz.....	65
Abbildung 25: Amylosegehalt von Malz.....	65
Abbildung 26: Übersicht Amylose- und Amylopektingehalt von Gerste und Malz.....	66
Abbildung 27: Röntgenbeugungsspektren (XRD) Gerste.....	67
Abbildung 28: XRD Spektren Malze.....	68
Abbildung 29: Röntgenbeugungsspektren Vergleich Gerste – Malz.....	68
Abbildung 30: Einfluss des Fettgehaltes auf VKT (n=3).....	69
Abbildung 31: Zusammenhang VKT und Stärkekorngröße (n=3).....	70
Abbildung 32: Stärkekörner Malz VKT_N; 2500x vergrößert.....	71

Abbildung 33: Stärkekörner Gerste und Malz VKT_M; 2500x vergrößert	71
Abbildung 34: Stärkekörner Gerste und Malz VKT_H; 2500x vergrößert	72
Abbildung 35: Stärkekörner Gerste und Malz VKT_Amyl; 2500x vergrößert	72
Abbildung 36: Stärkekörner Malz VKT_N; 500x, 1000x vergrößert.....	73
Abbildung 37: Stärkekörner Malz VKT_M; 500x, 1000x vergrößert	73
Abbildung 38: Stärkekörner Malz VKT_H; 500x, 1000x vergrößert.....	73
Abbildung 39: Stärkekörner Malz VKT_Amyl; 500x, 1000x vergrößert	73
Abbildung 40: Gerste VKT_N und VKT_Amyl; 18x vergrößert	74
Abbildung 41: VKT_N und VKT_Amyl; 1000x vergrößert	74
Abbildung 42: VKT_N und VKT_Amyl; 2500x vergrößert	74
Abbildung 43: mikroskopischen Untersuchung der Malze VKT_N, VKT_M, VKT_H	76
Abbildung 44: Stärkekorn - Größenverteilung	77
Abbildung 45: Stärkekorn – Größenverteilung (Ausschnitt).....	78
Abbildung 46: Verteilung der Onset-Temperatur (VKT) von Malz in Abhängigkeit der Sorte	81
Abbildung 47: Verteilung der Peaktemperatur von Malz in Abhängigkeit der Sorte	82
Abbildung 48: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit der Sorte	83
Abbildung 49: Verteilung der Onset-Temperatur von Malz der fünf Gerstensorten in Abhängigkeit der Sorte	84
Abbildung 50: Verteilung der Peaktemperatur der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte	85
Abbildung 51: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit der Sorte	86
Abbildung 52: Verteilung der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes.....	87
Abbildung 53: Verteilung der Peaktemperatur in Abhängigkeit des Standortes	88
Abbildung 54: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes	89
Abbildung 55: Verteilung der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes.....	90
Abbildung 56: Verteilung der Peaktemperatur in Abhängigkeit des Standortes	91
Abbildung 57: Verteilung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes	93
Abbildung 58: VKT der Sorte Pasadena über drei Jahrgänge, identischer Standort	94
Abbildung 59: Mittelwert der VKT aller angebauten Sorten, identischer Standort.....	95
Abbildung 60: Bei Niederschlag automatisch abdeckendes Gewächshaus zur Simulation von Trockenstress	96
Abbildung 61: Klimadaten am Standort Heimbach-Hergarten Einzelübersicht Jahrgang 2004, 2006 und 2009 [124].....	97
Abbildung 62: Durchschnittstemperatur Heimbach-Hergarten im Vergleich zum langfristigen Mittel	97
Abbildung 63: : Niederschlag Heimbach-Hergarten im Vergleich zum langfristigen Mittel.....	97
Abbildung 64: Mittelwert der VKT aller angebauten Sorten, Standort Heimbach-Hergarten.....	98
Abbildung 65: Trockenstress Untersuchung, Ergebnis DSC-Messung	99
Abbildung 66: Auswirkung von Trockenstress auf das Verkleisterungsverhalten von Gerstenstärke	100

Abbildung 67: Differenz der VKT von Trockenstressversuch ROS1/ROS3 und Nullversuch.....	100
Abbildung 68: Korrelation Endvergärungsgrad und VKT	105
Abbildung 69: Schwelkregime	108
Abbildung 70: Darrr regime	108
Abbildung 71: VKT in Abhängigkeit von Keimdauer, Keimgutfeuchte und Keimtemperatur	111
Abbildung 72: Einfluss der Keimgutfeuchte auf die VKT (5 Tage).....	112
Abbildung 73: Einfluss der Keimgutfeuchte auf die VKT (6 Tage).....	112
Abbildung 74: Einfluss der Keimgutfeuchte auf die VKT (7 Tage).....	113
Abbildung 75: Einfluss der Keimguttemperatur auf die VKT (5 Tage).....	114
Abbildung 76: Einfluss der Keimguttemperatur auf die VKT (6 Tage).....	115
Abbildung 77: Einfluss der Keimguttemperatur auf die VKT (7 Tage).....	115
Abbildung 78: Abhängigkeit der VKT von der Schwelktemperatur (RVA).....	116
Abbildung 79: Abhängigkeit der VKT von der Schwelktemperatur (DSC)	116
Abbildung 80: Abhängigkeit der VKT von der Darrrtemperatur (RVA).....	117
Abbildung 81: Abhängigkeit des Verkleisterungsprozesses von der Darrrtemperatur (DSC).....	117
Abbildung 82: Beeinflussung der VKT durch Malzmischung (RVA)	120
Abbildung 83: Beeinflussung der VKT durch Malzmischung (DSC).....	121
Abbildung 84: Analysendiagramm DSC für VKT_H/ VKT_N; Massenanteil 50:50.....	121
Abbildung 85: Abhängigkeit der VKT von Mischung Gerstenmalz und Mais (RVA)	122
Abbildung 86: Analysendiagramm RVA für VKT_H/Maisschrot; Massenanteile 70:30; M1	123
Abbildung 87: Analysendiagramm DSC für Mischung VKT_H/ Maisschrot.....	123
Abbildung 88: Verkleisterungstemperaturen verschiedener Vermahlungen gemessen mittels RVA	127
Abbildung 89: VKT verschiedener Vermahlungen gemessen mittels DSC	128
Abbildung 90: Reaktionsenthalpie verschiedener Vermahlungen von Malz mittels DSC.....	129
Abbildung 91: DSC Bestimmung der VKT extrahierter Stärke.....	130
Abbildung 92: DSC Bestimmung der Reaktionsenthalpie.....	131
Abbildung 93: Gelöster Extrakt in Abhängigkeit von Vermahlung und Maischverfahren	132
Abbildung 94: EVG in Abhängigkeit des jeweiligen Mühlentyps.....	133
Abbildung 95: EVG der Kongress-Würze in Abhängigkeit der Vermahlung	134
Abbildung 96: EVG der 62°C Maische in Abhängigkeit der Vermahlung.....	134
Abbildung 97: EVG der 65°C Maische in Abhängigkeit der Vermahlung.....	135
Abbildung 98: Stärkebeschädigung der extrahierten Stärken	136
Abbildung 99: Einfluss der CaCl ₂ -Konzentration auf die VKT von Malzmehl	141
Abbildung 100: Einfluss der MgCl ₂ -Konzentration auf die VKT von Malzmehl.....	142
Abbildung 101: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die VKT von Malzmehl.....	143
Abbildung 102: Einfluss der CaCl ₂ -Konzentration auf die VKT reiner Stärke	144
Abbildung 103: Einfluss der CaCO ₃ Konzentration auf die VKT reiner Stärke	144

Abbildung 104: Abhängigkeit der VKT reiner Stärke von der Mg-Ionenkonzentration ($MgCl_2$) .	145
Abbildung 105: Abhängigkeit der VKT reiner Stärke von der Mg-Ionenkonzentration ($MgSO_4$)	145
Abbildung 106: Abhängigkeit der VKT reiner Stärke von der Na-Ionenkonzentration ($NaCl$).....	146
Abbildung 107: Abhängigkeit der VKT von der Schüttung.....	146
Abbildung 108: Einfluss des pH-Wertes in Maische auf das Messergebnis der VKT	148
Abbildung 109: Einfluss des Maische-pH unter Berücksichtigung der VKT auf den EVG	149
Abbildung 110: Einfluss des Säuredosagezeitpunktes auf den EVG.....	150
Abbildung 111: Maischverfahren mit Variation der Einmischtemperatur.....	153
Abbildung 112: Angepasstes Maischverfahren Großtechnik	154
Abbildung 113: Isothermes Maischen, Verlauf Extraktlösung für Malz mit VKT 64,9 °C.....	155
Abbildung 114: Isothermes Maischen mit zusätzlicher 72 °C Rast, Verlauf Extraktlösung für Malz mit VKT 64,9 °C bei unterschiedlichen Einmischtemperaturen.....	156
Abbildung 115: Isothermes Maischen mit zusätzlicher 72 °C Rast, Verlauf EVG für Malz mit VKT 64,9 °C bei unterschiedlichen Einmischtemperaturen.....	157
Abbildung 116: Überblick EVG; Malz VKT_H und VKT_N bei unterschiedlichen Einmischtemp.	158
Abbildung 117: Unterschiede EVG in Abhängigkeit der Einmischtemperatur von Malz VKT_N und VKT_H.....	158
Abbildung 118: Summe vergärbare Zucker (VZ) berechnet auf 12 °Plato (HPLC/IC)	159
Abbildung 119: Zuckerspektren der Kleinsudwürzen aus Malz VKT_N und VKT_H (HPLC/IC)	160
Abbildung 120: Photometrischer Jodwert Würze und Bier.....	161
Abbildung 121: Trübung in Bier hergestellt aus Malz VKT_H und VKT_N, Streulichtwinkel 90 °	162
Abbildung 122: Partikelgrößenverteilung der Biere hergestellt aus Malz VKT_H/64,9 °C mit unterschiedlicher Einmischtemperatur.....	163
Abbildung 123: Partikelgrößenverteilung der Biere hergestellt aus Malz VKT_N/62,1 °C mit unterschiedlicher Einmischtemperatur.....	164
Abbildung 124: Bier aus Malz VKT_H/64,9°C, Nachweis trübungsrelevanter Stärkefraktionen mittels GPC.....	164
Abbildung 125: Sudhausausbeute in Abhängigkeit von Einmischtemperatur und VKT	165
Abbildung 126: Treberanalyse der Sude VKT_N/62,1°C und VKT_H/64,9°C	166
Abbildung 127: Extraktlösung über die Maischdauer	167
Abbildung 128: Verlauf EVG über die Maischdauer	168
Abbildung 129: Zuckerspektren AW-Würzen ET 65°C und 62°C	169
Abbildung 130: Verlauf Jodwert über Maischdauer in Abhängigkeit von Eimaisch- und Verkleisterungstempertaur	169
Abbildung 131: α -Glucan Gehalt in Ausschlagwürze in Abhängigkeit der Einmischtemperatur	170

6.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Im Brauprozess am Stärkeabbau beteiligte Enzyme nach IUBMB Nomenklatur	6
Tabelle 2: Malzanalysen	42
Tabelle 3: Würzeanalysen	43
Tabelle 4: Temperatur- und Scher-Profil RVA	47
Tabelle 5: Reproduzierbarkeit der Tonset -Bestimmung von Malzmehl mittels DSC Messung...	53
Tabelle 6: Vergleich Konfidenzintervalle DSC Messung Indium und Malzmehl.....	53
Tabelle 7: XRD Versuchsbedingungen	57
Tabelle 8: Auswirkung Entfettung auf VKT, gemessen mittels DSC (n=3).....	70
Tabelle 9: Zusammenhang zwischen.....	78
Tabelle 10: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur von Malz in Abhängigkeit der Sorte	82
Tabelle 11: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peak-Temperatur von Malz in Abhängigkeit der Sorte	83
Tabelle 12: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH von Malz in Abhängigkeit der Sorte	84
Tabelle 13: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte.....	85
Tabelle 14: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peak-Temperatur der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte.....	86
Tabelle 15: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH der Malzmuster in Abhängigkeit der Sorte	87
Tabelle 16: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes	88
Tabelle 17: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peaktemperatur in Abhängigkeit des Standortes	89
Tabelle 18: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes	90
Tabelle 19: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Onset-Temperatur (VKT) in Abhängigkeit des Standortes	91
Tabelle 20: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Peak-Temperatur in Abhängigkeit des Standortes	92
Tabelle 21: Multiple Varianzanalyse (ANOVA) der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Standortes	93
Tabelle 22: Kritische Mittelwertdifferenz zwischen der VKT von Nullversuch und Trockenstressversuchen	99
Tabelle 23: Einflussgrößen auf EVG, Pearson Korrelation, n=25	103
Tabelle 24: Versuchsbedingungen.....	108
Tabelle 25: Versuchsaufbau und Ergebnisse	109
Tabelle 26: Übersicht der möglichen statistischen Modelle.....	110
Tabelle 27: Varianzanalyse (ANOVA) des quadratischen Modells	111
Tabelle 28: Min. und Max. der erzielbaren VKT durch Mälzungsvariation.....	118

Tabelle 29: Scherbelastung der eingesetzten Mühlentypen	126
Tabelle 30: Verkleisterungstemperatur Malz „STD“ bestimmt mittels RVA	127
Tabelle 31: Verkleisterungsverhalten verschiedener Vermahlungen bestimmt mittels DSC	128
Tabelle 32: Ergebnisse der Untersuchung extrahierter Stärke mittels DSC	130
Tabelle 33: Korellationsanalyse Stärkebeschädigung - Verkleisterungscharakteristik.....	136
Tabelle 34: Korellationsanalyse Stärkebeschädigung - EVG	137
Tabelle 35: Umrechnung der Ionen- Konzentration in °dH	139

6.3 Literaturverzeichnis

- [1] AHMAD, F. B., WILLIAMS, P. A.: EFFECT OF SUGARS ON THE THERMAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SAGO STARCH. IN: *BIOPOLYMERS* 50 (1998), NR. 1, S. 401-412
- [2] BACK, W.: *AUSGEWÄHLTE KAPITEL DER BRAUEREITECHNOLOGIE*. 2. AUFLAGE, HANS CARL VERLAG, NÜRNBERG, 2008
- [3] BAKSHI, A. S., SINGH, R. P.: KINETICS OF WATER DIFFUSION AND STARCH GELATINIZATION DURING RICE PARABOILING. IN: *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* 45 (1980), NR. 5, S. 1387-1392
- [4] BALDWIN, P. M.: STARCH GRANULE ASSOCIATED PROTEINS AND POLYPEPTIDES: A REVIEW. IN: *STARCH/STAERKE* 53 (2001), NR. 10, S. 475-503
- [5] BAMFORTH, C. W., BARCLAY, A. H. P.: *BARLEY CHEMISTRY AND TECHNOLOGY - MALTING TECHNOLOGY AND THE USES OF MALT (CHAPTER 7)*. 1. AUFLAGE, AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, ST. PAUL, 1993
- [6] BANKS, W., GREENWOOD, C. T., WALKER, J. T.: STUDIES ON THE STARCHES OF BARLEY GENOTYPES: THE WAXY STARCH. IN: *STARCH/STAERKE* 22 (1970), NR. 5, S. 149-152
- [7] BANKS, W., GREENWOOD, C. T., WALKER, J. T.: STUDIES ON THE STARCHES OF BARLEY GENOTYPES. A COMPARISON OF THE STARCHES FROM NORMAL AND HIGH-AMYLOSE BARLEY. IN: *STARCH/STAERKE* 23 (1971), NR. 1, S. 12-15
- [8] BATHGATE, G. N., PALMER, G. H.: A REASSESSMENT OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF BARLEY AND WHEAT STARCH GRANULES. IN: *STARCH/STAERKE* 24 (1972), NR. 10, S. 336-341
- [9] BENDER, R.: *WAS IST DER P-WERT?* 1. AUFLAGE, GEORG THIEME VERLAG STUTTGART, 2007
- [10] BERTOFT, E., HENRIKSNAS, H.: STARCH HYDROLYSIS IN MALTING AND MASHING IN: *JOURNAL OF THE INSTITUTE OF BREWING* 89 (1983), NR. 4, S. 279-282
- [11] BILIADERIS, C. G.: *STARCH: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 3. AUFLAGE, ELSEVIER INC., 2009
- [12] BILIADERIS, C. G., ED. BY BEMILLER, J. N. AND WHISTLER, R. L.: STRUCTURAL TRANSITIONS AND RELATED PHYSICAL PROPERTIES OF STARCH, IN *STARCH: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 3. AUFLAGE, ACADEMIC PRESS, 2009
- [13] BILIADERIS, C. G., ZAWISTOWSKI, J.: VISCOELASTIC BEHAVIOR OF AGING STARCH GELS: EFFECTS OF CONCENTRATION, TEMPERATURE, AND STARCH HYDROLYZATES ON NETWORK PROPERTIES. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 67 (1990), NR. 3, S. 240-6
- [14] BONCIU, C., STOICESCU, G.: RESEARCHES CONCERNING THE EFFECT OF THE FERMENTATION VESSEL FEEDING TECHNIQUE ON THE AROMA SUBSTANCES CONTENT OF FERMENTES WORT. IN: *THE ANNALS OF THE UNIVERSITY DUNAREA DE JOS OF GALATI* 6 (2006), NR. 1, S. 33-38
- [15] BRIGGS, D. E.: *MALTS AND MALTING*. AUFLAGE, SPRINGER, 1998

- [16] BRIGGS, D. E., HOUGH, J. S., STEVENS, R., YOUNGS, T. W.: *THE CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY OF MASHING*. IN: *MALTING AND BREWING SCIENCE*. 2. AUFLAGE, CHAPMAN AND HALL, LONDON, S. 254-301, 1981
- [17] BROWN, A. K., HAMMOND, J. R.M.: FLAVOUR CONTROL IN SMALL -SCALE BEER FERMENTATIONS. IN: *TRANS ICHEME 81 C* (2003), NR. S. 40-49
- [18] BUCK, J. S., WALKER, C. E.: SUGAR AND SUCROSE ESTER EFFECTS ON MAIZE AND WHEAT STARCH GELATINIZATION PATTERNS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER. IN: *STARCH/STAERKE* 40 (1988), NR. 1, S. 353-356
- [19] BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V., BALL, S.: STARCH GRANULES: STRUCTURE AND BIOSYNTHESIS. IN: *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES* 23 (1998), NR. 2, S. 85-112
- [20] BUTTROSE, M. S., MAY, L. H.: PHYSIOLOGY OF CEREAL GRAIN I. THE SOURCE OF CARBON FOR THE DEVELOPING BARLEY KERNEL. IN: *AUST. JNL. OF BIO. SCI.* 12 (1959), NR. 1, S. 40-52
- [21] CABRERA, E., PINEDA, J. C., DURAN DE BAZUA, C., SEGURAJAUREGUI, J. S., VERNON, E. J.: *ENGINEERING AND FOOD VOL. 1: KINETICS OF WATER DIFFUSION AND STARCH GELATINIZATION DURING CORN NIXTAMALIZATION*. 1. AUFLAGE, ELSEVIER, BARKING, UK, 1984
- [22] CAMPBELL, A. M., BRIANT, A. M.: WHEAT STARCH PASTES AND GELS CONTAINING CITRIC ACID AND SUCROSE. IN: *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* 22 (1957), NR. 4, S. 358-366
- [23] CAUVAIN, S. P., YOUNG, L. S.: *BAKING PROBLEMS SOLVED*. 1. AUFLAGE, WOODHEAD PUBLISHING, CAMBRIDGE, UK, 2001
- [24] CHEMISTS, A. A. O. C.: *APPROVED METHODS OF ANALYSIS*. 9. AUFLAGE, AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, ST. PAUL, MINNESOTA, USA, 1995
- [25] CHINACHOTI, P.: CHARACTERIZATION OF THERMOMECHANICAL PROPERTIES IN STARCH AND CEREAL PRODUCTS. IN: *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS* 47 (1996), NR. 1, S. 195-213
- [26] COLLISON, R.: SWELLING AND GELATINIZATION OF STARCH. IN: *STARCH AND ITS DERIVATIVES, ED. BY RADLEYJA. CHAPMAN AND HALL, LONDON* 1 (1968), NR. S. 168-193
- [27] COLLISON, R., CHILTON, W. G.: STARCH GELATION AS A FUNCTION OF WATER CONTENT. IN: *INTERNATIONAL JOURNAL OF FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY* 9 (1974), NR. 3, S. 309-315
- [28] CONTADO, C., DONDI, F.: BARLEY STARCH GRANULES SUBJECT TO SPLITT CELL FRACTIONATION SD/STFFF SIZE CHARACTERIZATION. IN: *STARCH/STAERKE* 53 (2001), NR. 1, S. 414-423
- [29] CZUCHAJOWSKA, Z., KLAMCZYNSKI, A., PASZCZYNSKA, B., BAIK, B. K.: STRUCTURE AND FUNCTIONALITY OF BARLEY STARCHES. . IN: *CEREAL CHEMISTRY* 75 (1998), NR. S. 747-754
- [30] D'APPOLONIA, B. L.: EFFECT OF BREAD INGREDIENTS ON STARCH-GELATINIZATION PROPERTIES AS MEASURED BY THE AMYLOGRAPH. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 49 (1972), NR. 1, S. 532-543

- [31] DAHMEN, N., GRIESHEIMER, P., HEBACH, A.: REINIGUNG UND OBERFLÄCHENBEHANDLUNG MIT KOMPRIMIERTEM KOHLENDIOXID. IN: *GALVANOTECHNIK* 5 (2007), NR. S. 1113-1120
- [32] DEBET, M. R., GIDLEY, M. J.: THREE CLASSES OF STARCH GRANULE SWELLING: INFLUENCE OF SURFACE PROTEINS AND LIPIDS. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 64 (2006), NR. 3, S. 452-465
- [33] DELCOUR, J. A., VERSCHAEVE, S. G.: MALT DIASTATIC ACTIVITY. PART II. A MODIFIED EBC DIASTATIC POWER ASSAY FOR THE SELECTIVE ESTIMATION OF BETA-AMYLASE ACTIVITY. TIME AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RELEASE OF REDUCING SUGARS IN: *JOURNAL OF THE INSTITUTE OF BREWING* 93 (1987), NR. 4, S. 296-301
- [34] DODDS, N. J. H.: DAMAGED STARCH DETERMINATION IN WHEAT FLOURS IN RELATION TO DOUGH WATER ABSORPTION. IN: *STARCH/STAERKE* 23 (1971), NR. 1, S. 23-27
- [35] DONOVAN, J. W.: PHASE TRANSITIONS OF THE STARCH-WATER SYSTEM. IN: *BIOPOLYMERS* 18 (1979), NR. S. 263-275
- [36] DREHER, M. L., DREHER, C. J., BERRY, J. W.: STARCH DIGESTIBILITY OF FOODS: A NUTRITIONAL PERSPECTIVE. IN: *CRITICAL REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND NUTRITION* 20 (1984), NR. 1, S. 47-71
- [37] EBERSTEIN, K., HÖPCKE, R., KLEVE, KONIECZNY-JANDA, G., STUTE, R.: DSC UNTERSUCHUNGEN AN STÄRKE TEIL I. MÖGLICHKEITEN THERMOANALYTISCHER METHODEN ZUR STÄRKECHARAKTERISIERUNG. IN: *STARCH/STAERKE* 32 (1980), NR. 12, S. 397-404
- [38] EBERT, G., EBERT, C.: ÜBER DEN EINFLUSS VON IONEN AUF DIE WASSERSTRUKTUR. IN: *COLLOID AND POLYMER SCIENCE KOLLOID ZEITSCHRIFT & ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE* 254 (1976), NR. 1, S. 25-34
- [39] ELIASSON, A. C.: EFFECT OF WATER CONTENT ON THE GELATINIZATION OF WHEAT STARCH. IN: *STARCH/STAERKE* 32 (1980), NR. 8, S. 270-272
- [40] ELIASSON, A. C., GUDMUNDSSON, M.: *CARBOHYDRATES IN FOOD - STARCH: PHYSIOCHEMICAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES*. 1. AUFLAGE, MARCEL DECKER INC. , NEW YORK, 1996
- [41] EVANS, I. D., HAISMAN, D. R.: THE EFFECT OF SOLUTES ON THE GELATINIZATION TEMPERATURE RANGE OF POTATO STARCH. IN: *STARCH/STAERKE* 34 (1982), NR. S. 224-231
- [42] FARMAKIS, L., SAKELLARALI, J., KOLIADIMA, A., GAVRILI, D., KARAIKAKIS, G.: SIZE ANALYSIS OF BARLEY STARCH GRANULES BY SEDIMENTATION/STERIC FIELD FLOW FRACTIONATION. IN: *STARCH/STAERKE* 52 (2000), NR. 1, S. 275-282
- [43] FARRAND, E. A.: FLOUR PROPERTIES IN RELATION TO THE MODERN BREAD PROCESSES IN THE UNITED KINGDOM, WITH SPECIAL REFERENCE TO ALPHA-AMYLASE AND STARCH DAMAGE. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 41 (1964), NR. S. 98-111
- [44] FINCHER, G. B., STONE, B. A.: *BARLEY CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 1. AUFLAGE, AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, ST. PAUL, 1993
- [45] FITCH, R.: *BENUTZERHANDBUCH WINSTAT® FÜR EXCEL*. 3. AUFLAGE, R. FITCH SOFTWARE, 2009
- [46] FOGLER, H. S.: *ELEMENTS OF CHEMICAL REACTION ENGINEERING*. 4. AUFLAGE, PRENTICE HALL, 2005

- [47] FOHR, M., ED. BY HEYSE, K.-U.: HERSTELLUNG/LOGISTIK: SUDHAUS, IN *PRAXISHANDBUCH DER BRAUEREI: GRUNDWERK*, 14. AUFLAGE, BEHR VERLAG, NÜRNBERG, 2006
- [48] FREDRIKSSON, H., SILVERIO, J., ANDERSSON, R., ELIASSON, A. C., AMAN, P.: THE INFLUENCE OF AMYLOSE AND AMYLOPECTIN CHARACTERISTICS ON GELATINIZATION AND RETROGRADATION PROPERTIES OF DIFFERENT STARCHES. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 35 (1998), NR. 3-4, S. 119-134
- [49] FRENCH, A. D.: WHISTLER, R. L., BEMILLER, J. N., PASHALLS, E. F., (EDS.), STARCH, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,. IN: *ACADEMIC PRESS, NEW YORK* (1984), NR. 2, S. 184-242
- [50] FRENCH, D.: PHYSICAL PROPERTIES OF STARCH. IN: *CHEMISTRY AND INDUSTRY OF STARCH*, ED. BY KERRRW (1944), NR. S. 113-129
- [51] FRENCH, D.: *PHYSICAL PROPERTIES OF STARCH*. 2. AUFLAGE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, 1950
- [52] FRENCH, D.: FINE STRUCTURE OF STARCH AND ITS RELATION TO THE ORGANIZATION OF STARCH GRANULES. IN: *J. JPN. SOC. STARCH SCI.* 19 (1972), NR. 1, S. 8-25
- [53] GALLANT, D. J., BOUCHET, B., BALDWIN, P. M.: MICROSCOPY OF STARCH: EVIDENCE OF A NEW LEVEL OF GRANULE ORGANIZATION. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 32 (1997), NR. 3-4, S. 177-191
- [54] GALLANT, D. J., GUILBOT, A.: ARTEFACTS DURING PREPARATION OF SECTIONS OF STARCH-GRANULES. STUDIES UNDER LIGHT AND ELECTRON MICROSCOPE. IN: *STARCH/STAERKE* 23 (1971), NR. 1, S. 244-250
- [55] GARCÍA-ALONSO, A., JIMÉNEZ-ESCRIG, N., MARTÍN-CARRÓN, N., BRAVO, L., SAURACALIXTO, F.: ASSESSMENT OF SOME PARAMETERS INVOLVED IN THE GELATINIZATION AND RETROGRADATION OF STARCH. IN: *FOOD CHEMISTRY* 66 (1999), NR. 2, S. 181-187
- [56] GASTL, M.: TECHNOLOGISCHE EINFLUSSNAHME AUF DEN LIPIDABBAU IM SINNE EINER VERBESSERUNG DER GESCHMACKSSTABILITÄT DES BIERES. *TECHNOLOGIE DER BRAUEREI I*, 2006
- [57] GENKINA, N. K., WASSERMAN, L. A., YURYEV, V. P.: ANNEALING OF STARCHES FROM POTATO TUBERS GROWN AT DIFFERENT ENVIRONMENTAL TEMPERATURES. EFFECT OF HEATING DURATION. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 56 (2004), NR. 1, S. 367-370
- [58] GENKINA, N. K., WIKMAN, J., BERTOFT, E., YURYEV, V. P.: EFFECTS OF STRUCTURAL IMPERFECTION ON GELATINIZATION CHARACTERISTICS OF AMYLOPECTIN STARCHES WITH A- AND B-TYPE CRYSTALLINITY. IN: *BIOMACROMOLECULES* 8 (2007), NR. 7, S. 2329-2335
- [59] GIBSON, T. S., AL QALLA, H., MCCLEARY, B. V.: AN IMPROVED ENZYMIC METHOD FOR THE MEASUREMENT OF STARCH DAMAGE IN WHEAT FLOUR. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 15 (1992), NR. 1, S. 15-27
- [60] GOERING, K. J., DEHAAS, B.: A COMPARISON OF THE PROPERTIES OF LARGE- AND SMALL-GRANULE STARCH ISOLATED FROM SEVERAL ISOGENIC LINES OF BARLEY. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 51 (1974), NR. 1, S. 573-577
- [61] GOERING, K. J., FRITTS, D. H., ALLEN, G. D.: A COMPARISON OF LOSS OF BIREFRINGENCE WITH THE PERCENT GELATINIZATION AND VISCOSITY ON POTATO,

- WHEAT, RICE, CORN, COW COCKLE, AND SEVERAL BARLEY STARCHES. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 51 (1974), NR. S. 764-771
- [62] GOLDNER, W. R., BOYER, C. D.: STARCH GRANULE BOUND PROTEINS AND POLYPEPTIDES: THE INFLUENCE OF THE WAXY MUTATIONS. IN: *STARCH/STÄRKE* 41 (1989), NR. 7, S. 250-254
- [63] GOUGH, B. M., PYBUS, J. N.: EFFECT OF METAL CATIONS ON THE SWELLING AND GELATINIZATION BEHAVIOUR OF LARGE WHEAT STARCH GRANULES. IN: *STARCH/STÄRKE* 25 (1973), NR. 1, S. 123-130
- [64] GREENWOOD, C. T., ED. BY SPARROW, D. H. B., LANCE, R. C. M. AND HENRY, R. J.: BARLEY STARCHES - BASIC CONCEPTS, IN *ALTERNATIVE END USES OF BARLEY*, 1. AUFLAGE, CEREAL CHEMISTRY DIVISION, ROYAL AUSTRALIAN CHEMICAL INSTITUTE, PARKVILLE, VICTORIA, AUSTRALIA, 1989
- [65] GUDMUNDSSON, M., ELIASSON, A. C.: SOME PHYSICAL PROPERTIES OF BARLEY STARCHES FROM CULTIVARS DIFFERING IN AMYLOSE CONTENT. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 16 (1992), NR. 2, S. 95-105
- [66] GUERRA, N. P., ED. BY PREEDY, V. R.: USE OF AMYLOLYTIC ENZYMES IN BREWING, IN *BEER IN HEALTH AND DISEASE PREVENTION*, 1. AUFLAGE, ELSEVIER INC., BURLINGTON, USA, 2009
- [67] HAMAKER, B. R., GRIFFIN, V. K.: EFFECT OF DISULFIDE BOND-CONTAINING PROTEIN ON RICE STARCH GELATINIZATION AND PASTING. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 70 (1993), NR. 1, S. 377-380
- [68] HAMAKER, B. R., GRIFFIN, V. K.: EFFECT OF DISULFIDE BOND-CONTAINING PROTEIN ON RICE STARCH GELATINIZATION AND PASTING. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 70 (1993), NR. 4, S. 377-380
- [69] HANASHIRO, I.: A PERIODIC DISTRIBUTION OF THE CHAIN LENGTH OF AMYLOPECTIN AS REVEALED BY HIGH-PERFORMANCE ANION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 283 (1996), NR. 1, S. 151-159
- [70] HÄNSEL, R.: *LEHRBUCH DER PHARMAZEUTISCHEN BIOLOGIE*. 1. AUFLAGE, SPRINGER VERLAG, BERLIN, HEIDELBERG, NEW YORK, 1996
- [71] HARTMANN, K.: BEDEUTUNG ROHSTOFFBEDINGTER INHALTSSTOFFE UND PRODUKTIONSTECHNOLOGISCHER EINFLÜSSE AUF DIE TRÜBUNGSPROBLEMATIK IM BIER. FREISING, LEHRSTUHL FÜR TECHNOLOGIE DER BRAUEREI I, 2006
- [72] HARTMANN, U.: DAS RASTERELEKTRONENMIKROSKOP. STAND: 2011, [HTTP://WWW.UNI-SAARLAND.DE](http://www.uni-saarland.de), (ABGERUFEN AM 25.01.2011)
- [73] HERMANSSON, A.-M., SVEGMARK, K.: DEVELOPMENTS IN THE UNDERSTANDING OF STARCH FUNCTIONALITY. IN: *TRENDS IN FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY* 7 (1996), NR. 11, S. 345-353
- [74] HIRASHIMA, M., TAKAHASHI, R., NISHINARI, K.: EFFECTS OF ADDING ACIDS BEFORE AND AFTER GELATINIZATION ON THE VISCOELASTICITY OF CORNSTARCH PASTES. IN: *FOOD HYDROCOLLOIDS* 19 (2005), NR. 5, S. 909-914
- [75] HIZUKURI, S.: POLYMODAL DISTRIBUTION OF THE CHAIN LENGTHS OF AMYLOPECTINS, AND ITS SIGNIFICANCE. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 147 (1986), NR. 2, S. 342-347

- [76] HIZUKURI, S., TAKEDA, Y., YASUDA, M., SUZUKI, A.: MULTIBRANCHED NATURE OF AMYLOSE AND THE ACTION OF DE-BRANCHING ENZYMES. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 94 (1981), NR. 1, S. 205-213
- [77] HOLM, J., BJÖRCK, I., OSTROWSKA, S., ELIASSON, A., ASP, N., LARSSON, K., LUNDQUIST, I.: DIGESTIBILITY OF AMYLOSE-LIPID COMPLEXES IN VITRO AND IN VIVO. IN: *STARCH/STAERKE* 35 (1983), NR. 9, S. 294-297
- [78] HOOVER, R.: COMPOSITON, MOLECULAR STRUCTURE, AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF TUBER AND ROOT STARCHES: A REVIEW. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 45 (2001), NR. 1, S. 253-267
- [79] HOOVER, R., SENANAYAKE, N.: EFFECTS OF SUGARS ON THE THERMAL AND RETROGRADATION PROPERTIES OF OAT STARCHES. IN: *JOURNAL OF FOOD BIOCHEMISTRY* 20 (1996), NR. 6, S. 65-83
- [80] HOOVER, R., SOSULSKI, F.: STUDIES ON THE FUNCTIONAL CHARACTERISTICS AND DIGESTIBILITY OF STARCHES FROM PHASEOLUS VULGARIS BIOTYPES. IN: *STARCH/STAERKE* 37 (1985), NR. 6, S. 181-191
- [81] HOOVER, R., VASANTHAN, T.: THE EFFECT OF ANNEALING ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF WHEAT, OAT, POTATO AND LENTIL STARCHES. IN: *JOURNAL OF FOOD BIOCHEMISTRY* 17 (1993), NR. 5, S. 303-325
- [82] IFOS: RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE XRD. STAND: 2011, [HTTP://WWW.IFOS.UNI-KL.DE](http://www.ifos.uni-kl.de), (ABGERUFEN AM 10.08.2011)
- [83] IMBERTY, A., CHANZY, H., PEREZ, S., BULEON, A., TRAN, V.: NEW THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE FOR A-TYPE STARCH. IN: *MACROMOLECULES* 20 (1987), NR. 10, S. 2634-2636
- [84] INOUCHI, N., HIBIU, H., LI, T., HORIBATA, T., FUWA, H., ITANI, T.: STRUCTURE AND PROPERTIES OF ENDOSPERM STARCHES FROM CULTIVATED RICE OF ASIA AND OTHER COUNTRIES. IN: *JOURNAL OF APPLIED GLYCOSCIENCE* 52 (2005), NR. 3, S. 239-246
- [85] INTERNATIONAL_ASSOCIATION_FOR_CEREAL_SCIENCE_AND_TECHNOLOGY: *ICC-STANDARDS: STANDARD METHODS OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL CHEMISTRY (ICC)*. 3. AUFLAGE, VERLAG GENERALSEKRETARIAT ICC, A-SCHWECHAT, 1996
- [86] ITO, A., HATTORI, M., YOSHIDA, T., TAKAHASHI, K.: REVERSIBLE REGULATION OF GELATINIZATION OF POTATO STARCH WITH POLY(E-LYSINE) AND AMINO ACIDS. IN: *STARCH/STAERKE* 56 (2004), NR. 12, S. 570-575
- [87] ITO, A., HATTORI, M., YOSHIDA, T., WATANABE, A., SATO, R., TAKAHASHI, K.: REGULATORY EFFECT OF AMINO ACIDS ON THE PASTING BEHAVIOR OF POTATO STARCH IS ATTRIBUTABLE TO ITS BINDING TO THE STARCH CHAIN. IN: *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY* 54 (2006), NR. 26, S. 10191-10196
- [88] IZYDORCZYK, M. S., MAC GREGOR, A. W.: EFFECTS OF MALTING ON PHASE TRANSITION BEHAVIOUR OF STARCH IN BARLEY CULTIVARS WITH VARYING AMYLOSE CONTENT. IN: *JOURNAL OF THE INSTITUTE OF BREWING* 107 (2001), NR. 2, S. 119-128
- [89] IZYDORCZYK, M. S., STORSLEY, J., LABOSSIERE, D., MACGREGOR, A. W., ROSSNAGEL, B. G.: VARIATION IN TOTAL AND SOLUBLE B-GLUCAN CONTENT IN HULLLESS BARLEY: EFFECTS OF THERMAL, PHYSICAL, AND ENZYMIC TREATMENTS. IN: *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD* 48 (2000), NR. 1, S. 982-989

- [90] JACOBS, H., EERLINGEN, R. C., DELCOUR, J. A.: FACTORS AFFECTING THE VISCO-AMYLOGRAPH AND RAPID VISCO-ANALYZER EVALUATION OF THE IMPACT OF ANNEALING ON STARCH PASTING PROPERTIES. IN: *STARCH/STAERKE* 48 (1996), NR. 7-8, S. 266-270
- [91] JANE, J.-L.: MECHANISM OF STARCH GELATINIZATION IN NEUTRAL SALT SOLUTIONS. IN: *STARCH/STAERKE* 45 (1993), NR. 5, S. 161-166
- [92] JANE, J., CHEN, Y. Y., LEE, L. F., MCPHERSON, A. E., WONG, K. S., RADOSAVLJEVIC, M., KASEMSUWAN, T.: EFFECTS OF AMYLOPECTIN BRANCH CHAIN LENGTH AND AMYLOSE CONTENT ON THE GELATINIZATION AND PASTING PROPERTIES OF STARCH. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 76 (1999), NR. 5, S. 629-637
- [93] JANE, J., SHEN, L., LIM, S., KASEMSUWAN, T., NIP, W. K.: PHYSICAL AND CHEMICAL STUDIES OF TARO STARCHES AND FLOURS. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 69 (1992), NR. 1, S. 528-535
- [94] JAYAKODY, L., HOOVER, R.: EFFECT OF ANNEALING ON THE MOLECULAR STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF STARCHES FROM DIFFERENT BOTANICAL ORIGINS - A REVIEW. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 74 (2008), NR. 3, S. 691-703
- [95] JOOD, S., CHAUHAN, B. M., KAPOOR, A. C.: CONTENTS AND DIGESTIBILITY OF CARBOHYDRATES OF CHICKPEA AND BLACK GRAM AS AFFECTED BY DOMESTIC PROCESSING AND COOKING. IN: *FOOD CHEMISTRY* 30 (1988), NR. 2, S. 113-127
- [96] JULIANO, B. O., BAITOSTA, G. M., LUGAY, J. C., REYES, A. C.: STUDIES ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF RICE. IN: *RICE QUALITY* 12 (1964), NR. 2, S. 131-138
- [97] JYOTHI, A. N., SASIKIRAN, K., SAJEEV, M. S., REVAMMA, R., MOORTHY, S. N.: GELATINISATION PROPERTIES OF CASSAVA STARCH IN THE PRESENCE OF SALTS, ACIDS AND OXIDISING AGENTS. IN: *STARCH/STAERKE* 57 (2005), NR. 11, S. 547-555
- [98] KAINUMA, K., FRENCH, D.: NAEGELI AMYLODEXTRIN AND ITS RELATIONSHIP TO STARCH GRANULE STRUCTURE. II. ROLE OF WATER IN CRYSTALLIZATION OF BARLEY STARCH. IN: *BIOPOLYMERS* 11 (1972), NR. 11, S. 2241-2250
- [99] KANG, M. Y., SUGIMOTO, Y., KATO, I., SAKAMOTO, S., FUWA, H.: SOME PROPERTIES OF LARGE AND SMALL STARCH GRANULES OF BARLEY (*HORDEUM VULGARE* L.) ENDOSPERM. IN: *AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY* 49 (1985), NR. 5, S. 1291-1297
- [100] KARLSSON, M. E., ELIASSON, A.-C.: EFFECTS OF TIME/TEMPERATURE TREATMENTS ON POTATO (*SOLANUM TUBEROSUM*) STARCH: A COMPARISON OF ISOLATED STARCH AND STARCH IN SITU. IN: *JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE* 83 (2003), NR. 15, S. 1587-1592
- [101] KESSLER, M.: ANALYTISCHE ERFASSUNG UND INTERPRETATION DER STÄRKEDEGRADATION IM GERSTEN- UND MALZKORN UND DIE AUSSAGE FÜR DEN BRAUPROZESS. FREISING, LEHRSTUHL FÜR TECHNOLOGIE DER BRAUEREI I, DISSERTATION, 2006
- [102] KESSLER, M., KREISZ, S., ZARNKOW, M., BACK, W.: INVESTIGATIONS ABOUT THE RELATIVE HARTONG EXTRACT AT 45 °C. IN: *MONATSZEITSCHRIFT FÜR BRAUWISSENSCHAFT* 58 2/5 (2005), NR. 7/8, S. 56-62

- [103] KISELEVA, V. I., GENKINA, N. K., TESTER, R., WASSERMAN, L. A., POPOV, A. A., YURYEV, V. P.: ANNEALING OF NORMAL, LOW AND HIGH AMYLOSE STARCHES EXTRACTED FROM BARLEY CULTIVARS GROWN UNDER DIFFERENT ENVIRONMENTAL CONDITIONS. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 56 (2004), NR. 2, S. 157-168
- [104] KISELEVA, V. I., KRIVANDIN, A. V., FORMAL, J., BLASZCZACK, W., JELINSKA, T., YURYEV, V. P.: ANNEALING OF NORMAL AND MUTANT WHEAT STARCHES. LM, SEM, DSC AND SAXS STUDIES. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 340 (2005), NR. 1, S. 75-83
- [105] KISELEVA, V. I., TESTER, R., WASSERMAN, L. A., KRIVANDIN, A. V., POPOV, A. A., YURYEV, V. P.: INFLUENCE OF GROWTH TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF BARLEY STARCHES. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 51 (2003), NR. 1, S. 407-415
- [106] KNUTSON, C. A.: ANNEALING OF MAIZE STARCHES AT ELEVATED TEMPERATURES. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 67 (1990), NR. 1, S. 376-384
- [107] KNUTSON, C. A., KHOO, U., CLUSKEY, J. E., INGLETT, G. E.: VARIATION IN ENZYME DIGESTIBILITY AND GELATINIZATION BEHAVIOR OF CORN STARCH GRANULE FRACTIONS. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 59 (1982), NR. 6, S. 512-515
- [108] KOHYAMA, K., NISHINARI, K.: EFFECT OF SOLUBLE SUGARS ON GELATINIZATION AND RETROGRADATION OF SWEET POTATO STARCH. IN: *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY* 39 (1991), NR. 8, S. 1406-1410
- [109] KOHYAMA, K., TOMOKO, S.: DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND A MODEL CALCULATION OF STARCHES ANNEALED AT 20 AND 50 °C. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 63 (2006), NR. S. 82-88
- [110] KONG, X., BERTOFT, E., BAO, J., CORKE, H.: MOLECULAR STRUCTURE OF AMYLOPECTIN FROM AMARANTH STARCH AND ITS EFFECT ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES. IN: *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES* 43 (2008), NR. 4, S. 377-82
- [111] KREISZ, S., ED. BY EBLINGER, H. M.: CHAPTER 6 - MALTING, IN *HANDBOOK OF BREWING: PROCESSES, TECHNOLOGY, MARKETS*, 1. AUFLAGE, WILEY-VCH, 2009
- [112] KRUEGER, B. R., KNUTSON, C. A., INGLETT, G. E., WALKER, C. E.: A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDY ON THE EFFECT OF ANNEALING ON GELATINIZATION BEHAVIOUR OF CORN STARCH. IN: *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* 52 (1987), NR. 1, S. 715-718
- [113] KUBOTA, K., HOSOKAWA, Y., SUZUKI, K., HOSAKA, H.: STUDIES ON THE GELATINIZATION RATE OF RICE AND POTATO STARCHES. IN: *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* 44 (1979), NR. 5, S. 1394-1397
- [114] LARSSON, I., ELLASSON, A. C.: ANNEALING OF STARCH AT AN INTERMEDIATE WATER CONTENT. IN: *STARCH/STAERKE* 43 (1991), NR. 1, S. 227-231
- [115] LARSSON, K.: INHIBITION OF STARCH GELATINIZATION BY AMYLOSE-LIPID COMPLEX FORMATION. BEHINDERUNG DER STÄRKEVERKLEISTERUNG DURCH BILDUNG EINES AMYLOSE-LIPIDKOMPLEXES. IN: *STARCH/STAERKE* 32 (1980), NR. 4, S. 125-126
- [116] LAURO, M., SUORTTI, T., AUTIO, K., LINKO, P., POUTANEN, K.: ACCESSIBILITY OF BARLEY STARCH GRANULES TO ALPHA-AMYLASE DURING DIFFERENT PHASES OF GELATINIZATION. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 17 (1993), NR. 2, S. 125-136
- [117] LEACH, H.: GELATINIZATION OF STARCH. IN: *STARCH CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, ED. BY WHISTLER, L. L. ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY 1 (1965), NR. S. 289-307

- [118] LEACH, H. W., SCHOCH, T. J.: STRUCTURE OF THE STARCH GRANULES. III. SOLUBILITIES OF GRANULAR STARCH IN DIMETHYL SULFOXIDE. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 39 (1962), NR. 1, S. 318-323
- [119] LI, J., VASANTHAN, T., ROSSNAGEL, B., HOOVER, R.: STARCH FROM HULL-LESS BARLEY: II. THERMAL, RHEOLOGICAL AND ACID HYDROLYSIS CHARACTERISTICS IN: *FOOD CHEMISTRY* 74 (2001), NR. 1, S. 407-410
- [120] LIANG, X., KING, J. M.: PASTING AND CRYSTALLINE PROPERTY DIFFERENCES OF COMMERCIAL AND ISOLATED RICE STARCH WITH ADDED AMINO ACIDS. IN: *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* 68 (2003), NR. 3, S. 832-838
- [121] LIM, S.-T., LEE, J.-H., SHIN, D.-H., LIM, H. S.: COMPARISON OF PROTEIN EXTRACTION SOLUTIONS FOR RICE STARCH ISOLATION AND EFFECTS OF RESIDUAL PROTEIN CONTENT ON STARCH PASTING PROPERTIES. IN: *STARCH/STAERKE* 51 (1999), NR. 4, S. 120-125
- [122] LIN JHENG-HUA, SHU-WEN, W., YUNG-HO, C.: EFFECT OF MOLECULAR SIZE ON GELATINIZATION THERMAL PROPERTIES BEFORE AND AFTER ANNEALING OF RICE STARCH WITH DIFFERENT AMYLOSE CONTENTS. IN: *FOOD HYDROCOLLOIDS* 22 (2008), NR. 1, S. 156-163
- [123] LINDEBOOM, N., CHANG, P. R., TYLER, R. T.: ANALYTICAL, BIOCHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF STARCH GRANULE SIZE, WITH EMPHASIS ON SMALL GRANULE STARCHES: A REVIEW. IN: *STARCH/STAERKE* 56 (2004), NR. 3-4, S. 89-99
- [124] LINDEN, K. J.: LEISTUNGSBERICHT DES NATIONALPARKS EIFEL. STAND: 2009, WWW.NATIONALPARKEIFEL.DE, (ABGERUFEN AM 03.07.2010)
- [125] LIU, H., LELIEVRE, J.: A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDY OF MELTING TRANSITIONS IN AQUEOUS SUSPENSIONS CONTAINING BLENDS OF WHEAT AND RICE STARCH. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 17 (1991), NR. 2, S. 145-9
- [126] LORETI, E., GUGLIELMINETTI, L., YAMAGUCHI, J., GONZALI, S., ALPI, A., PERATA, P.: EFFECT OF ANOXIA ON GIBBERELLIC ACID-INDUCED PROTEASE AND BETA-AMYLASE PROCESSING IN BARLEY SEEDS. IN: *JOURNAL OF PLANT PHYSIOLOGY* 152 (1998), NR. 1, S. 44-50
- [127] LUND, D., LORENZ, K. J.: INFLUENCE OF TIME, TEMPERATURE, MOISTURE, INGREDIENTS, AND PROCESSING CONDITIONS ON STARCH GELATINIZATION. IN: *C R C CRITICAL REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND NUTRITION* 20 (1984), NR. 4, S. 249-273
- [128] LUND, D. B., WIRAKARTAKUSUMAH, M.: *A MODEL FOR STARCH GELATINIZATION PHENOMENA*, IN: *ENGINEERING AND FOOD VOL. 1., ENGINEERING SCIENCE IN THE FOOD INDUSTRY*. 1. AUFLAGE, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS., LONDON, UK, 1984
- [129] LUNDA, D., LORENZ, K. J.: INFLUENCE OF TIME, TEMPERATURE, MOISTURE, INGREDIENTS, AND PROCESSING CONDITIONS ON STARCH GELATINIZATION IN: *CRITICAL REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND NUTRITION* 20 (1984), NR. 4, S. 249-273
- [130] MAC GREGOR, A. W., BALLANCE, D. L.: HYDROLYSIS OF LARGE AND SMALL STARCH GRANULES FROM NORMAL AND WAXY BARLEY CULTIVARS BY ALPHA-AMYLASES FROM BARLEY MALT. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 57 (1980), NR. 6, S. 397-402
- [131] MAC GREGOR, A. W., MORGAN, J. E.: STRUCTURE OF AMYLOPECTINS ISOLATED FROM LARGE AND SMALL STARCH GRANULES OF NORMAL AND WAXY BARLEY. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 61 (1984), NR. 3, S. 222-228

- [132] MACGREGOR, A. W., BAZIN, S. L., IZDORCZYK, M. S.: GELATINISATION CHARACTERISTICS AND ENZYME SUSCEPTIBILITY OF DIFFERENT TYPES OF BARLEY STARCH IN THE TEMPERATURE RANGE 48-72 DEGC. IN: *JOURNAL OF THE INSTITUTE OF BREWING* 108 (2002), NR. 1, S. 43-47
- [133] MACGREGOR, A. W., BAZIN, S. L., MACRI, L. J., BABB, J. C.: MODELLING THE CONTRIBUTION OF ALPHA-AMYLASE, BETA-AMYLASE AND LIMIT DEXTRINASE TO STARCH DEGRADATION DURING MASHING. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 29 (1999), NR. 2, S. 161-169
- [134] MACGREGOR, A. W., BHATTY, R. S.: *BARLEY: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 1. AUFLAGE, AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, 1993
- [135] MACGREGOR, A. W., FINCHER, G. B., ED. BY MACGREGOR, A. W. AND BHATTY, R. S.: CARBOHYDRATES OF THE BARLEY GRAIN, IN *BARLEY: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 1. AUFLAGE, AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, ST. PAUL, MN, 1993
- [136] MACGREGOR, A. W., LABERGE, D. E., MEREDITH, W. O. S.: CHANGES IN BARLEY KERNELS DURING GROWTH AND MATURATION. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 48 (1971), NR. 3, S. 255-69
- [137] MANNERS, D. J., MATHESON, N. K.: THE FINE STRUCTURE OF AMYLOPECTIN. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 90 (1981), NR. 1, S. 99-110
- [138] MARCHANT, J. L., BLANSHARD, J. M. V.: STUDIES OF THE DYNAMICS OF THE GELATINIZATION OF STARCH GRANULES EMPLOYING A SMALL ANGLE LIGHT SCATTERING SYSTEM. IN: *STARCH/STÄRKE* 30 (1978), NR. S. 257-264
- [139] MARSHALL, W. E., NORMAND, F. L., GOYNES, W. R.: EFFECTS OF LIPID AND PROTEIN REMOVAL ON STARCH GELATINIZATION IN WHOLE GRAIN MILLED RICE. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 67 (1990), NR. 1, S. 458-463
- [140] MCDONALD, A. M. L., STARK, J. R., MORRISON, W. R., ELLIS, R. P.: THE COMPOSITION OF STARCH GRANULES FROM DEVELOPING BARLEY GENOTYPES. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 13 (1991), NR. 1, S. 93-112
- [141] MEBAK: *BAND ROHSTOFFE*. 1. AUFLAGE, DR. ANGER, FREISING, WEIHENSTEPHAN, 2006
- [142] MEDCALF, D. G., GILLES, K. A.: EFFECT OF A LYOTROPIC ION SERIES ON THE PASTING CHARACTERISTICS OF WHEAT AND CORN STARCHES. IN: *STARCH/STÄRKE* 18 (1966), NR. 4, S. 101-105
- [143] MEIER, J., ED. BY HEYSE, K.-U.: HERSTELLUNG/LOGISTIK: FILTRATION UND STABILISIERUNG, IN *PRAXISHANDBUCH DER BRAUEREI: GRUNDWERK*, 14. AUFLAGE, BEHR VERLAG, NÜRNBERG, 2006
- [144] MILES, M. J., MORRIS, V. J., RING, S. G.: GELATION OF AMYLOSE. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 135 (1985), NR. 2, S. 257-269
- [145] MOK, C., LEE, S. H., NAM, Y. J., MIN, B. Y.: KINETIC STUDY ON THE GELATINIZATION OF BARLEY STARCH. IN: *HAN'GUK SIKP'UM KWAAKHOECHI* 17 (1985), NR. 6, S. 409-414
- [146] MORRISON, W. R.: LIPIDS IN CEREAL STARCHES: A REVIEW. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 8 (1988), NR. 1, S. 1-15

- [147] MORRISON, W. R., GADAN, H.: THE AMYLOSE AND LIPID CONTENTS OF STARCH GRANULES IN DEVELOPING WHEAT ENDOSPERM. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 5 (1987), NR. 3, S. 263-275
- [148] MORRISON, W. R., LAIGNELET, B.: AN IMPROVED COLORIMETRIC PROCEDURE FOR DETERMINING APPARENT AND TOTAL AMYLOSE IN CEREAL AND OTHER STARCHES. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 1 (1983), NR. 1, S. 9-20
- [149] MORRISON, W. R., SCOTT, D. C.: MEASUREMENT OF THE DIMENSIONS OF WHEAT STARCH GRANULE POPULATIONS USING A COULTER COUNTER WITH 100-CHANNEL ANALYZER. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 4 (1986), NR. 1, S. 13-21
- [150] MORRISON, W. R., SCOTT, D. C., KARKALAS, J.: VARIATION IN THE COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF BARLEY STARCHES. IN: *STARCH/STAERKE* 38 (1986), NR. 11, S. 374-379
- [151] MORRISON, W. R., TESTER, R. F., GIDLEY, M. J.: PROPERTIES OF DAMAGED STARCH GRANULES. II. CRYSTALLINITY, MOLECULAR ORDER AND GELATINISATION OF BALL-MILLED STARCHES. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 19 (1994), NR. 3, S. 209-217
- [152] MORRISON, W. R., TESTER, R. F., SNAPE, C. E., LAW, R., GIDLEY, M. J.: SWELLING AND GELATINIZATION OF CEREAL STARCHES. IV. SOME EFFECTS OF LIPID-COMPLEXED AMYLOSE AND FREE AMYLOSE IN WAXY AND NORMAL BARLEY STARCHES. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 70 (1993), NR. 4, S. 385-91
- [153] MUHRBECK, P., ELIASSON, A. C.: INFLUENCE OF PH AND IONIC STRENGTH ON THE VISCOELASTIC PROPERTIES OF STARCH GELS -- A COMPARISON OF POTATO AND CASSAVA STARCHES. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 7 (1987), NR. 4, S. 291-300
- [154] MUKERJEA, R., ROBYT, J. F.: ISOLATION, STRUCTURE, AND CHARACTERIZATION OF THE PUTATIVE SOLUBLE AMYLOSES FROM POTATO, WHEAT, AND RICE STARCHES. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 345 NR. 3, S. 449-451
- [155] MÜLLER, A.: STATISTISCHE VERSUCHSPLANUNG. IN: *GIT LABOR-FACHZEITSCHRIFT* (2007), NR. 10, S. 820-823
- [156] MÜNZING, K.: AKTUELLE PROBLEME BEI DER QUALITÄTSSICHERUNG DER WEIZENERNTE. IN: *MÜHLE UND MISCHFUTTER* 140 (2003), NR. S. 553-556
- [157] NAKA, M., SUGIMOTO, Y., SAKAMOTO, S., FUWA, H.: SOME PROPERTIES OF LARGE AND SMALL GRANULES OF WAXY BARLEY (*HORDEUM VULGARE* L.) ENDOSPERM STARCH. IN: *JOURNAL OF NUTRITIONAL SCIENCE AND VITAMINOLOGY* 31 (1985), NR. 4, S. 423-429
- [158] NAKAMURA, Y., SAKURAI, A., INABA, Y., KIMURA, K., IWASAWA, N., NAGAMINE, T.: THE FINE STRUCTURE OF AMYLOPECTIN IN ENDOSPERM FROM ASIAN CULTIVATED RICE CAN BE LARGELY CLASSIFIED INTO TWO CLASSES. IN: *STARCH/STAERKE* 54 (2002), NR. 3-4, S. 117-131
- [159] NAKAZAWA, F., NOGUCHI, S., TAKAHASHI, J., TAKADA, M.: THERMAL EQUILIBRIUM STATE OF STARCH-WATER MIXTURE STUDIED BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY. IN: *AGRIC BIOL CHEM* 48 (1984), NR. 1, S. 2647-2653
- [160] NARA, S.: ON THE RELATIONSHIP BETWEEN SPECIFIC VOLUME AND CRYSTALLINITY OF STARCH. IN: *STARCH/STAERKE* 31 (1979), NR. 3, S. 73-75
- [161] NARZISS, L.: *ABRIß DER BIERBRAUEREI*. 7. AUFLAGE, WILEY- VCH, WEINHEIM, 1999

- [162] NARZISS, L., BACK, W.: *DIE BIERBRAUEREI: BAND 2: DIE TECHNOLOGIE DER WÜRZEBEREITUNG*. 8. AUFLAGE, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DEUTSCHLAND, 2010
- [163] NATECO: FLIEßSCHEMA EINER HOCHDRUCKEXTRAKTIONSANLAGE. STAND: 2011, [HTTP://WWW.NATECO2.DE/INDEX.PHP/DE/TECHNOLOGIE.HTML](http://www.nateco2.de/index.php/de/technologie.html), (ABGERUFEN AM 03.12.2011)
- [164] NEWMAN, R. K., NEWMAN, C. W., GRAHAM, H.: THE HYPOCHOLESTEROLEMIC FUNCTION OF BARLEY B-GLUCANS. IN: *CEREAL FOODS WORLD* 34 (1989), NR. 1, S. 883-885
- [165] NGAMCHUEN, K., BIENVENIDO, J.: PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF RICE GRAIN AND STARCH FROM LINES DIFFERING IN AMYLOSE CONTENT AND GELATINIZATION TEMPERATURE. IN: *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY* 20 (1972), NR. 3, S. 714-718
- [166] NIERLE, W., EL BAYÂ, A. W.: LIPIDS AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF STARCH PART I: THE EFFECT OF FATTY ACIDS, MONOGLYCERIDES AND MONOGLYCERIDE ETHERS ON PASTING TEMPERATURE AND VISCOSITY OF WHEAT STARCH. IN: *STARCH/STAERKE* 42 (1990), NR. 7, S. 268-270
- [167] NIKUNI, Z.: STUDIES ON STARCH GRANULES. IN: *STARCH/STAERKE* 30 (1978), NR. 4, S. 105-111
- [168] NODA, T., TSUDA, S., MORI, M., TAKIGAWA, S., MATSUURA-ENDO, C., SAITO, K., ARACHICHIGE MANGALIKA, W. H., HANAOKA, A., SUZUKI, Y., YAMAUCHI, H.: THE EFFECT OF HARVEST DATES ON THE STARCH PROPERTIES OF VARIOUS POTATO CULTIVARS. IN: *FOOD CHEMISTRY* 86 (2004), NR. 1, S. 119-125
- [169] OHISHI, K., KASAI, M., SHIMADA, A., HATAE, K.: EFFECTS OF ACETIC ACID ON THE RICE GELATINIZATION AND PASTING PROPERTIES OF RICE STARCH DURING COOKING. IN: *FOOD RESEARCH INTERNATIONAL* 40 (2007), NR. 2, S. 224-231
- [170] OKECHUKWU, P. E., RAO, M. A.: *KINETICS OF CORNSTARCH GRANULE SWELLING IN EXCESS WATER*. 1. AUFLAGE, OXFORD UNIVERSITY PRESS, OXFORD, 1996
- [171] OKUNO, K., FUWA, H., ASAOKA, M.: EFFECT OF ENVIRONMENTAL TEMPERATURE AT THE MILKY STAGE ON AMYLOSECONTENT AND FINE STRUCTURE OF AMYLOPECTIN OF WAXY AND NONWAXY ENDOSPERM STARCHES OF RICE (ORYZA SATIVA L.) AND THAT THE AMYLOSE CONTENT WAS AFFECTED BY UNDERTAKEN USING WAXY AND NONWAXY NEAR. IN: *AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY* 49 NR. 2, S. 373-379
- [172] OOSTERGETEL, G. T., VAN BRUGGEN, E. F. J.: THE CRYSTALLINE DOMAINS IN POTATO STARCH GRANULES ARE ARRANGED IN A HELICAL FASHION. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 21 (1993), NR. 1, S. 7-12
- [173] PÉREZ, S., BALDWIN, P. M., GALLANT, D. J., ED. BY BEMILLER, J. N. AND WHISTLER, R. L.: STRUCTURAL FEATURES OF STARCH GRANULES PART I, IN *STARCH: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 3. AUFLAGE, ACADEMIC PRESS, 2009
- [174] PÉREZ, S., BERTOFT, E.: THE MOLECULAR STRUCTURES OF STARCH COMPONENTS AND THEIR CONTRIBUTION TO THE ARCHITECTURE OF STARCH GRANULES: A COMPREHENSIVE REVIEW. IN: *STARCH/STAERKE* 62 (2010), NR. 8, S. 389-420

- [175] PROTSEROV, V. A., WASSERMAN, L. A., TESTER, R. F., DEBON, S. J. J., EZERNITSKAJA, M. G., YURYEV, V. P.: THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF STARCHES EXTRACTED FROM POTATOES GROWN AT DIFFERENT ENVIRONMENTAL TEMPERATURES. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 49 (2002), NR. 1, S. 271-279
- [176] QI, X., TESTER, R. F., SNAPE, C. E., YURYEV, V., WASSERMAN, L. A., ANSELL, R.: MOLECULAR BASIS OF THE GELATINISATION AND SWELLING CHARACTERISTICS OF WAXY BARLEY STARCHES GROWN IN THE SAME LOCATION DURING THE SAME SEASON. PART II. CRYSTALLINITY AND GELATINISATION CHARACTERISTICS. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 39 (2004), NR. 1, S. 57-66
- [177] RADHIKA REDDY, K., ZAKIUDDIN ALI, S., BHATTACHARYA, K. R.: THE FINE STRUCTURE OF RICE-STARCH AMYLOPECTIN AND ITS RELATION TO THE TEXTURE OF COOKED RICE. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 22 (1993), NR. 4, S. 267-275
- [178] RAKSZEGIA, M., BOGNÁRA, Z., LIB, Z., BÉKÉSB, F., LÁNGA, L., BEDO, Z.: EFFECT OF MILLING ON THE STARCH PROPERTIES OF WINTER WHEAT GENOTYPES. IN: *STARCH/STAERKE* 62 NR. 1, S. 115-122
- [179] RATNAYAKE, W. S., JACKSON, D. S.: *ADVANCES IN FOOD AND NUTRITION RESEARCH*. 1. AUFLAGE, ELSEVIER INC., 2009
- [180] RATNAYAKE, W. S., OTANI, C., JACKSON, D. S.: DSC ENTHALPIC TRANSITIONS DURING STARCH GELATINISATION IN EXCESS WATER, DILUTE SODIUM CHLORIDE AND DILUTE SUCROSE SOLUTIONS. IN: *JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE* 89 (2009), NR. 12, S. 2156-2164
- [181] RATNAYAKEA, W. S., JACKSON, D.: A NEW INSIGHT INTO THE GELATINIZATION NEXT TERM PROCESS OF NATIVE STARCHES. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 67 (2006), NR. 4, S. 511-529
- [182] REDDY, K. R., SUBRAMANIAN, S., ZAKIUDDIN, A., BHATTACHARYA, K. R.: VISCOELASTIC PROPERTIES OF RICE-FLOUR PASTES AND THEIR RELATIONSHIP TO AMYLOSE CONTENT AND RICE QUALITY. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 71 (1994), NR. 6, S. 548-552
- [183] RESCHIGLIAN, P., ZATTONI, A., CASOLARI, S., KRUMLOVA, A., BUDINSKA, M., CHMELIK, J.: SIZE CHARACTERIZATION OF BARLEY STARCH GRANULES BY GRAVITATIONAL FIELD-FLOW FRACTIONATION: A RAPID, LOW-COST METHOD TO ASSESS THE BREWING CAPABILITY OF DIFFERENT STRAINS. IN: *ANNALI DI CHIMICA* 92 (2002), NR. 4, S. 457-467
- [184] RING, S. G., GEE, J. M., WHITTAM, M., ORFORD, P., JOHNSON, I. T.: RESISTANT STARCH: ITS CHEMICAL FORM IN FOODSTUFFS AND EFFECT ON DIGESTIBILITY IN VITRO. IN: *FOOD CHEMISTRY* 28 (1988), NR. 2, S. 97-109
- [185] ROBIN, J. P., MERCIER, C., CHARBONNIERE, R., GUILBOT, A.: LINTNERIZED STARCHES. GEL FILTRATION AND ENZYMOLOGICAL STUDIES OF INSOLUBLE RESIDUES FROM PROLONGED ACID TREATMENT OF POTATO STARCH. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 51 (1974), NR. 1, S. 389-406
- [186] RUMPOLD, B. A.: IMPACT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON WHEAT, TAPIOCA, AND POTATO STARCHES. BERLIN, FAKULTÄT III – PROZESSWISSENSCHAFTEN, 2005
- [187] RUNDLE, R. E., EDWARDS, F. C.: THE CONFIGURATION OF STARCH IN THE STARCH-IODINE COMPLEX. IV. AN X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION OF BUTANOL-PRECIPITATED AMYLOSE¹. IN: *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* 65 (1943), NR. 11, S. 2200-2203

- [188] RUSSELL, P. L.: GELATINISATION OF STARCHES OF DIFFERENT AMYLOSE/AMYLOPECTIN CONTENT. A STUDY BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 6 (1987), NR. 2, S. 133-145
- [189] SANDSTEDT, R. M., KEMPF, W., ABBOTT, R. C.: THE EFFECTS OF SALTS ON THE GELATINIZATION OF WHEAT STARCH. IN: *STARCH/STAERKE* 11 (1960), NR. 1, S. 333-337
- [190] SCHLEICHER, T.: FLUSSKALZINATION VON KIESELGUR – EINFLÜSSE AUF DIE BILDUNG UND INHIBITION VON KRISTALLINEN SIO₂-MODIFIKATIONEN UND TECHNOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DER KIESELGUR. FREISING, LEHRSTUHL FÜR ROHSTOFF- UND ENERGIETECHNOLOGIE, DISSERTATION, 2011
- [191] SCHOCH, T. J.: ABSENCE OF COMBINED FATTY ACID IN CEREAL STARCHES. IN: *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* 60 (1938), NR. 11, S. 2824-2825
- [192] SCHUR, F.: FILTRATIONSBEEINFLUSSENDE STOFFE. IN: *EBC CONVENTION, ZÜRICH* (1989), NR. 22, S. 371-388
- [193] SHI, Y.-C., SEIB, P. A.: THE STRUCTURE OF FOUR WAXY STARCHES RELATED TO GELATINIZATION AND RETROGRADATION. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 227 (1992), NR. S. 131-145
- [194] SIMONIN, H., GUYON, C., ORLOWSKA, M., LAMBALLERIE, M., LE-BAIL, A.: GELATINIZATION OF WAXY STARCHES UNDER HIGH PRESSURE AS INFLUENCED BY PH AND OSMOLARITY: GELATINIZATION KINETICS, FINAL STRUCTURE AND PASTING PROPERTIES. IN: *LWT - FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY* 44 (2010), NR. 3, S. 779-786
- [195] SIMPSON, T. D., DINTZIS, F. R., TAYLOR, N. W.: A V7 CONFORMATION OF DIMETHYL SULFOXIDE-AMYLOSE COMPLEX. IN: *BIOPOLYMERS* 11 (1972), NR. 12, S. 2591-2600
- [196] SINGH, T., HARINDER, K., BAINS, G. S.: MALTING OF FINGER MILLET: FACTORS INFLUENCING ALPHA-AMYLASE ACTIVITY AND WORT CHARACTERISTICS. IN: *JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY OF BREWING CHEMISTS* 46 (1988), NR. 1, S. 1-5
- [197] SNOW, P., O'DEA, K.: FACTORS AFFECTING THE RATE OF HYDROLYSIS OF STARCH IN FOOD. IN: *THE AMERICAN JOURNAL OF CLINICAL NUTRITION* 34 (1981), NR. 12, S. 2721-2727
- [198] SONG, Y., JANE, J.: CHARACTERIZATION OF BARLEY STARCHES OF WAXY, NORMAL, AND HIGH AMYLOSE VARIETIES. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 41 (2000), NR. 4, S. 365-377
- [199] SRIBURI, P., HILL, S. E.: EXTRUSION OF CASSAVA STARCH WITH EITHER VARIATIONS IN ASCORBIC ACID CONCENTRATION OR PH. IN: *INTERNATIONAL JOURNAL OF FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY* 35 (2000), NR. 2, S. 141-154
- [200] SRIBURI, P., HILL, S. E., MITCHELL, J. R.: EFFECTS OF -ASCORBIC ACID ON THE CONVERSION OF CASSAVA STARCH. IN: *FOOD HYDROCOLLOIDS* 13 (1999), NR. 2, S. 177-183
- [201] STENHOLM, K., HOME, S.: A NEW APPROACH TO LIMIT DEXTRINASE AND ITS ROLE IN MASHING. IN: *JOURNAL OF THE INSTITUTE OF BREWING* 105 (1999), NR. 4, S. 205-210
- [202] STEVENS, D. J., ELTON, G. A. H.: THERMAL PROPERTIES OF THE STARCH/WATER SYSTEM. IN: *STARCH/STAERKE* 23 (1971), NR. 1, S. 8-11
- [203] STIGLER, S.: *FISCHER AND THE 5 % LEVEL*. 4. AUFLAGE, SPRINGER, NEW YORK, 2008

- [204] STUTE, R.: HYDROTHERMAL MODIFICATION OF STARCHES: THE DIFFERENCE BETWEEN ANNEALING AND HEAT/MOISTURE-TREATMENT. IN: *STARCH/STAERKE* 44 (1992), NR. 1, S. 205-214
- [205] STUTE, R., KONIECZNY JANDA, G.: DSC UNTERSUCHUNGEN AN STÄRKEN. TEIL II. UNTERSUCHUNGEN AN STÄRKE-LIPID-KOMPLEXEN. IN: *STARCH/STAERKE* 35 (1983), NR. 10, S. 340-347
- [206] SULLIVAN, J., JOHNSON, J. A.: MEASUREMENT OF STARCH GELATINIZATION BY ENZYME SUSCEPTIBILITY. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 41 (1964), NR. 1, S. 73-76
- [207] SWINKELS, J. J. M.: COMPOSITION AND PROPERTIES OF COMMERCIAL NATIVE STARCHES. IN: *STARCH/STAERKE* 37 (1985), NR. 1, S. 1-5
- [208] TANG, H.-R., GODWARD, J., HILLS, B.: THE DISTRIBUTION OF WATER IN NATIVE STARCH GRANULES - A MULTINUCLEAR NMR STUDY. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 43 (2000), NR. 1, S. 375-387
- [209] TANG, H., ANDO, H., WATANABE, K., TAKEDA, Y., MITSUNAGA, T.: PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF LARGE, MEDIUM AND SMALL GRANULE STARCHES IN FRACTIONS OF NORMAL BARLEY ENDOSPERM. IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 330 (2001), NR. 2, S. 241-248
- [210] TANG, H., ANDO, H., WATNABE, K., TAKEDA, Y., MITSUNAGA, T.: PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF LARGE, MEDIUM AND SMALL GRANULE STARCHES IN FRACTIONS OF NORMAL BARLEY ENDOSPERM IN: *CARBOHYDRATE RESEARCH* 330 (2001), NR. S. 241-248
- [211] TEGGE, G.: *STÄRKE UND STÄRKEDERIVATE*. 3. AUFLAGE, B. BERH'S VERLAG GMBH & CO. KG, HAMBURG, 2004
- [212] TESTER, R. F.: INFLUENCE OF GROWTH CONDITIONS ON BARLEY STARCH PROPERTIES. IN: *INTERNATIONAL JOURNAL BIOLOGICAL MACROMOLECULES* 21 (1997), NR. 1, S. 37-45
- [213] TESTER, R. F.: PROPERTIES OF DAMAGED STARCH GRANULES: COMPOSITION AND SWELLING PROPERTIES OF MAIZE, RICE, PEA AND POTATO STARCH FRACTIONS IN WATER AT VARIOUS TEMPERATURES. IN: *FOOD HYDROCOLLOIDS* 11 (1997), NR. 3, S. 293-301
- [214] TESTER, R. F., DEBON, S. J. J., DAVIES, H. V., GIDLEY, M. J.: EFFECT OF TEMPERATURE ON THE SYNTHESIS, COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF POTATO STARCH. IN: *JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE* 79 (1999), NR. 1, S. 2045-2051
- [215] TESTER, R. F., KARKALAS, J.: THE EFFECT OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON THE STRUCTURAL FEATURES AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF STARCHES. IN: *STARCH/STAERKE* 53 (2001), NR. 1, S. 513-519
- [216] TESTER, R. F., MORRISON, W. R.: SWELLING AND GELATINISATION OF CEREAL STARCHES. I. EFFECTS OF AMYLOPECTIN, AMYLOSE, AND LIPIDS. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 67 (1990), NR. 6, S. 551-557
- [217] TESTER, R. F., MORRISON, W. R., SCHULMAN, A. H.: SWELLING AND GELATINIZATION OF CEREAL STARCHES. V. RISOE MUTANTS OF BOMI AND CARLSBERG II BARLEY CULTIVARS. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 17 (1993), NR. 1, S. 1-9

- [218] TESTER, R. F., SOUTH, J. B., ELLIS, R. P.: THE EFFECTS OF AMBIENT TEMPERATURE DURING THE GRAINFILLING PERIOD ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF STARCH FROM FOUR BARLEY GENOTYPES. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 13 (1991), NR. S. 113-127
- [219] TORLEY, P. J., VAN DER MOLEN, F.: GELATINIZATION OF STARCH IN MIXED SUGAR SYSTEMS. IN: *LWT - FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY* 38 (2005), NR. 7, S. 762-771
- [220] TROESTER, K.: EVALUATION OF THE EFFECT OF MASH PARAMETERS ON THE LIMIT OF ATTENUATION AND CONVERSION EFFICIENCY IN SINGLE INFUSION MASHING. STAND: 2008, [HTTP://WWW.BRAUKAISER.COM](http://www.braukaiser.com), (ABGERUFEN AM 05.09.2011)
- [221] TURHAN, M., GUNASEKARAN, S.: KINETICS OF IN SITU AND IN VITRO GELATINIZATION OF HARD AND SOFT WHEAT STARCHES DURING COOKING IN WATER IN: *JOURNAL OF FOOD ENGINEERING* 52 (2002), NR. 1, S. 1-7
- [222] VALLÈS-PÀMIÉS, B., BARCLAY, F., HILL, S. E., MITCHELL, J. R., PATERSON, L. A., BLANSHARD, J. M. V.: THE EFFECTS OF LOW MOLECULAR WEIGHT ADDITIVES ON THE VISCOSITIES OF CASSAVA STARCH. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 34 (1997), NR. 1, S. 31-38.
- [223] VASANTHAN, T., BHATTY, R. S.: PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SMALL- AND LARGE-GRANULE STARCHES OF WAXY, REGULAR, AND HIGH-AMYLOSE BARLEYS. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 73 (1996), NR. 1, S. 199-207
- [224] VIEIRA, F. C., SARMENTO, S. B. S.: HEAT-MOISTURE TREATMENT AND ENZYMIC DIGESTIBILITY OF PERUVIAN CARROT, SWEET POTATO AND GINGER STARCHES. IN: *STARCH/STAERKE* 60 (2008), NR. 1, S. 223-232
- [225] WADUGE, R. N., HOOVER, R., VASANTHAN, T., GAO, J., LI, J.: EFFECT OF ANNEALING ON THE STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF BARLEY STARCHES OF VARYING AMYLOSE CONTENT. IN: *FOOD RESEARCH INTERNATIONAL* 39 (2006), NR. S. 59-77
- [226] WAIGH, T. A., HOPKINSON, I., DONALD, A. M.: ANALYSIS OF THE NATIVE STRUCTURE OF STARCH GRANULES WITH X-RAY MICROFOCUS DIFFRACTION. IN: *MACROMOLECULES* 30 (1997), NR. 1, S. 3813-3820
- [227] WATSON, C. A., JOHNSON, J. A.: STUDIES ON THE GELATINIZATION OF STARCH I. COMPETITION FOR WATER BY PROTEIN AND CELLULOSE DERIVATIVES. IN: *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* 30 (1965), NR. 3, S. 450-456
- [228] WATSON, S.: DETERMINATION OF STARCH GELATINIZATION TEMPERATURE. IN: *METHODS IN CARBOHYDRATE CHEMISTRY*, ED. BY WHISTLER, R. L. ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY 1 (1964), NR. S. 240-242
- [229] WIKIPEDIA: TEMPERN. STAND: 2011, [HTTP://DE.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/TEMPERN](http://de.wikipedia.org/wiki/TEMPERN), (ABGERUFEN AM 12.09.2011)
- [230] WOOTTON, M., BAMUNUARACHCHI, A.: APPLICATION OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY TO STARCH GELATINIZATION. II. EFFECT OF HEATING RATE AND MOISTURE LEVEL. IN: *STARCH/STAERKE* 31 (1979), NR. 8, S. 262-264
- [231] WOOTTON, M., HO, P.: ALKALI GELATINISATION OF WHEAT STARCH. IN: *STARCH/STAERKE* 41 (1989), NR. 7, S. 261-265
- [232] YAMADA, T., MORIMOTO, Y., HISAMATSU, M.: EFFECT OF CITRIC ACID ON POTATO STARCH GELATINIZATION. IN: *STARCH/STAERKE* 38 (1986), NR. 8, S. 264-268

- [233] YAMASHITA, Y., HIRAI, N.: SINGLE CRYSTALS OF AMYLOSE V COMPLEXES. II. CRYSTALS WITH 71 HELICAL CONFIGURATION. IN: *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART 2: POLYMER PHYSICS* 4 (1966), NR. 2, S. 161-171
- [234] YANG, C. H., CHANG, W. H.: EFFECTS OF PROTEIN AND LIPID BINDING TO STARCH ON THE PHYSICO-CHEMICAL AND PASTING PROPERTIES OF RICE FLOUR. IN: *FOOD SCIENCE AND AGRICULTURAL CHEMISTRY* 1 (1999), NR. 3, S. 277-285
- [235] YASUI, T., MATSUKI, J., SASAKI, T., YAMAMORI, M.: AMYLOSE AND LIPID CONTENTS, AMYLOPECTIN STRUCTURE, AND GELATINISATION PROPERTIES OF WAXY WHEAT (*TRITICUM AESTIVUM*) STARCH. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 24 (1996), NR. 2, S. 131-137
- [236] YASUI, T., SEGUCHI, M., ISHIKAWA, N., FUJITA, M.: STARCH PROPERTIES OF A WAXY MUTANT LINE OF HULL-LESS BARLEY (*HORDEUM VULGARE* L.). IN: *STARCH/STAERKE* 54 (2002), NR. 5, S. 179-184
- [237] YOU, S., IZYDORCZYK, M. S.: MOLECULAR CHARACTERISTICS OF BARLEY STARCHES WITH VARIABLE AMYLOSE CONTENT. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 49 (2002), NR. S. 33-42
- [238] YOU, S., IZYDORCZYK, M. S.: COMPARISON OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BARLEY STARCHES AFTER PARTIAL A-AMYLOSIS AND ACID/ALCOHOL HYDROLYSIS. IN: *CARBOHYDRATE POLYMERS* 69 (2007), NR. S. 489-502
- [239] YUAN, R. C., THOMPSON, D. B., BOYER, C. D.: FINE STRUCTURE OF AMYLOPECTIN IN RELATION TO GELATINIZATION AND RETROGRADATION BEHAVIOR OF MAIZE STARCHES FROM THREE WX-CONTAINING GENOTYPES IN TWO INBRED LINES. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 70 (1993), NR. 1, S. 81-89
- [240] YUKINOBU, K., NAOYUKI, K., TAKURO, K., HAJIME, T., MICHINORI, N.: STRUCTURAL CHANGES IN STARCH MOLECULES DURING THE MALTING OF BARLEY. IN: *AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY* 45 (1981), NR. 9, S. 1969-1975
- [241] ZANONI, B., SCHIRALDI, A., SIMONETTA, R.: A NAIVE MODEL OF STARCH GELATINIZATION KINETICS. IN: *JOURNAL OF FOOD ENGINEERING* 24 (1995), NR. 1, S. 25-33
- [242] ZASLOW, B.: CRYSTALLINE NATURE OF STARCH,. IN: *STARCH CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, ED. BY WHISTLER, L. J. ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY 1 (1965), NR. S. 279-287
- [243] ZENG, M., MORRIS, C. F., BATEY, I. L., WRIGLEY, C. W.: SOURCES OF VARIATION FOR STARCH GELATINIZATION, PASTING, AND GELATION PROPERTIES IN WHEAT. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 74 (1997), NR. S. 63-71
- [244] ZEPF, M., GEIGER, E.: GÜSTUNGSPROBLEMATIK DURCH CALCIUMOXALAT, TEIL 1. IN: *BRAUWELT* AUSGABE 48 (1999), NR. 2302, S.
- [245] ZHENG, G. H., BHATTY, R. S.: FUNCTIONAL PROPERTIES OF CROSS-LINKED AND HYDROXYPROPYLATED WAXY HULL-LESS BARLEY STARCHES. IN: *CEREAL CHEMISTRY* 68 (1991), NR. S. 589
- [246] ZIEGLER, P.: CEREAL B-AMYLASES. IN: *JOURNAL OF CEREAL SCIENCE* 29 (1999), NR. 3, S. 195-204
- [247] ZOBEL, H. F.: MOLECULES TO GRANULES: A COMPREHENSIVE STARCH REVIEW. IN: *STARCH/STAERKE* 40 (1988), NR. 2, S. 44-50

- [248] ZOBEL, H. F., FRENCH, A. D., HINKLE, M. E.: X-RAY DIFFRACTION OF ORIENTED AMYLOSE FIBERS. II. STRUCTURE OF V AMYLOSES. IN: *BIOPOLYMERS* 5 (1967), NR. 9, S. 837-845