

K. Wackerbauer, S. Meyna und M. Westphal

Veränderung von Gerste und Malz während der Lagerung und Auswirkungen auf die Geschmacksstabilität der hergestellten Biere

Im Rahmen einer Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Lagerung von Gerste und Malz auf die allgemeine Qualität dieser Rohstoffe und die Lipidoxidation im Besonderen, wurden diverse Sommer- und Wintergerstensorten der Ernten 1999 und 2000 verarbeitet. Neben einer Vermälzung erfolgte ebenfalls ein Verbrauen der produzierten Malze und eine Untersuchung der Geschmacksstabilität der so gewonnenen Biere, auf Grundlage einer Verkostung nach einer vierwöchigen Lagerung bei 28 °C im Vergleich zum frischen Bier. Rohstoffseitig wurden insgesamt fünf Chargen untersucht: Frische Gerste und frisches Malz, Gerste und Malz halbjährig gelagert, sowie Malz aus Gerste, welche ein halbes Jahr gelagert wurde. Aus diesen fünf Chargen resultierten drei verschiedene Bierchargen: Bier aus frischem Malz, Bier aus halbjährig gelagertem Malz und Bier aus Malz, welches aus halbjährig gelagerter Gerste hergestellt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass der Einfluß einer halbjährigen, sachgemäßen Lagerung auf die Rohstoffe im Bereich der Standardparameter gering ist: Lediglich ein leichter Anstieg des Wassergehaltes bei allen drei Gruppen ist zu beobachten (Atmung, Hygroskopizität etc.) sowie eine leicht erhöhte Proteolyse bei den Malzen aus gelagerter Gerste im Vergleich zum Malz aus frischer Gerste. Die Geschmacksstabilität der Biere aus gelagerten Rohstoffen wurde nicht schlechter als diejenige von Bieren aus frischen Rohstoffen gefunden, wenngleich die Menge an freien und triglycerid-gebundenen Hydroxyfettsäuren, insbesondere an Trihydroxyfettsäuren (THOE), durch die Lagerung deutlich beeinflusst wurde. Vor allem die THOE in Gerste und Malz können als eventueller Marker einer abgelaufenen Alterung, auf Basis der Lipidoxidation, dienen.

BC 11 Gerste

(Deskriptoren: Geschmacksstabilität, Hydroxyfettsäuren, Gersten- und Malzlagerung).

Descriptors: flavour stability, hydroxy fatty acids, barley- and malt storage).

Einleitung

Veränderungen von Gerste und Malz während der Lagerung

Es ist hinreichend bekannt, dass die beiden für den Mälzungs- bzw. Brauprozess wesentlichen Rohstoffe Gerste und Malz, aufgrund der nur einmal jährlichen Verfügbarkeit im frischen Zustand, nicht immer ohne vorherige Lagerung verarbeitet werden können. Vielmehr erfolgt insbesondere bei Gerste eine Siloeinlagerung der jeweils aktuellen Ernte und eine dann folgende, chargenweise Vermälzung. Diese Lagerperiode kann unter Umständen bis zu einem ganzen Jahr dauern. Das gleiche, wenn auch nicht in so signifikantem Ausmaß, gilt auch für das fertige Malz, welches vor dem Verbrauen in der Regel ebenfalls über einen längeren Zeitraum hinweg gelagert wird. Dass bei einer unsachgemäßen Aufbewahrung der beiden Produkte, d. h. etwa bei zu hoher Feuchtigkeit, zu hohen Temperaturen oder ohne ausreichende Belüftung, starke Schädigungen im Korn auftreten, die zu einer deutlichen Verminderung der Qualität führen, ist ebenso

weitreichend bekannt. Es stellt sich nun aber die Frage, ob auch bei einer sachgemäßen, schonenden Lagerung, über einen längeren Zeitraum hinweg, Qualitätsverluste auftreten können. Insbesondere die Auswirkungen auf die Geschmacksstabilität eines späteren Bieres, welches aus gelagerten Rohstoffen hergestellt wurde, ist hierbei von Interesse.

Im Bereich der Gerste stellte bereits *Scriban* fest, dass der Wassergehalt bei der Getreidelagerung der wichtigste Faktor ist, der die enzymatischen Reaktionen und Diffusionen von Substanzen regelt (1). So ist die Atmung der Gerste vor allem vom Feuchtigkeitsgehalt und erst dann von der Temperatur abhängig. Eine Feuchtigkeit von unter 14% ist seiner Meinung nach anzustreben, um die Enzymaktivität sowie die Atmung nicht zu erhöhen und die Keimenergie nicht negativ zu beeinflussen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch *Lund* et al., welche bei einer 30-wöchigen Lagerung von Braugerste bis zu einem Wassergehalt von 14% und bei einer Temperatur von 20 °C keine Verminderung der Keimenergie feststellen konnten (2). Bei einer Feuchtigkeit von 15% ergab sich hier jedoch ein Verschlechterung der Keimenergie von 98% auf 94%. Demgegenüber zeigten *Schildbach* und *Hühn*, dass schon bei einem Wassergehalt von 14,5% im Rahmen einer halbjährigen Lagerung von Braugerste bei 17 °C eine Reduzierung der Keimenergie eintritt (3). *Isebaert* und *Beken* lagerten Braugerste elf Monate lang bei einer Temperatur von 20 °C und fanden eine Abnahme der Keimfähigkeit (4). *Briggs* ergänzte, dass höhere Lagertemperaturen erwartungsgemäß zu einer schnelleren Abnahme der Keimfähigkeit führen (5). Eine weitere diesbezügliche Übersicht lieferte *Agona*, in dem er die Beziehungen zwischen Lagerdauer des Getreides, Kornfeuchte und -temperatur betrachtete, wobei als Ziel die Feststellung der Parameter definiert wurde, unter denen keine Schädigung der Keimfähigkeit

über die Lagerung eintritt (6). Es konnte gezeigt werden, dass bei 20 °C und 16% Wassergehalt die Lagerzeit maximal etwa 30 Tage betragen darf, um eine Beeinträchtigung der Keimfähigkeit zu unterbinden. Bei einem nur 14%igen Wassergehalt verlängerte sich demgegenüber die „folgenlose“ Lagerzeit auf ca. 100 Tage. Ferner bewirkte eine Reduzierung der Lagertemperatur von 20 °C auf 10 °C, selbst bei 16% Feuchtigkeit, eine Erhöhung der Lagerzeit auf etwa 125 Tage, ohne Beeinträchtigung der Keimfähigkeit (6). Eine etwas andere Theorie vertraten *Gerstenkorn* et al., welche weniger den Wassergehalt an sich als bestimmenden Faktor ansahen, sondern vielmehr die Wasseraktivität, ausgedrückt als a_w -Wert, welcher den Wasseranteil, der für Mikroorganismen, Vorratsschädlinge, oxidative Veränderungen und andere Reaktionen zur Verfügung steht, widerspiegelt. Auch dieser a_w -Wert steigt jedoch mit höheren Temperaturen und sollte eine Obergrenze von 0,65 während der Lagerung nicht überschreiten (7).

Schildbach und *Hühn* zeigten aber auch, dass neben den dargestellten Einflüssen der Gerstenlagerung auf Keimfähigkeit und -energie, zusätzlich Auswirkungen auf die später produzierten Malze bestehen: Beim Vergleich von Malzen aus Gersten, welche ein Jahr bei 14,5% Wassergehalt gelagert wurden, mit solchen, welche hier nur 13% Feuchtigkeit aufwiesen, zeigte sich, dass der höhere Wassergehalt während der Lagerung der Gersten zu schlechteren Analyseergebnissen der Malze im Bereich der Cytolyse, Extraktausbeute und des Endvergärungsgrades führte (3). *Sychra* et al. bestätigten sowohl diese schlechteren cytolytischen Eigenschaften des hergestellten Malzes, welche sich in einer verminderten Friabilimeter-Mürbigkeit widerspiegelten, als auch die Reduzierung des Endvergärungsgrades (8). Nicht bestätigen konnten sie jedoch die erwähnte Verminderung des Extraktgehaltes, was im Einklang mit Ergebnissen von *Jochimsen* und *Aufhammer* steht (9, 10). Des Weiteren untersuchten *Sychra* et al. aber auch die Eiweißverhältnisse (Gesamt-Eiweiß, Kolbachzahl etc.), die ebenso unabhängig von der Gerstenlagerung gefunden wurden, wohingegen die diastatische Kraft durch die Alterung negativ beeinflusst wurde (8). Dieses Resultat findet sich auch bei *Isebaert* und *van der Beken* (4). *Gothard* erhielt dagegen eine deutliche Korrelation zwischen Proteolyse und Lagerzeit, dergestalt, dass sich mit zunehmender Lagerdauer der Gerste die Kolbachzahl in den dann produzierten Malzen erhöhte (11). Eine Betrachtung der amylolytischen Enzyme durch *Gerstenkorn* et al. erbrachte, dass über die Alterung der Gerste und bei höheren Temperaturen eine Reduzierung der α -Amylasenaktivität in dem daraus produzierten Malz erfolgte (7), was auch schon von *Sychra* et al. festgestellt wurde (8).

Veränderungen während der Lagerung von fertigem Malz wurden von *Sommer* und *Schilfarth* untersucht (12). Sie stellten fest, dass bei einer sechswöchigen Lagerung der Wassergehalt und die Temperatur kaum Einfluss auf Extraktausbeute, Extrakt Differenz, Viskosität und die Kolbachzahl hatten. Selbst nach einer 13-monatigen Alterung des Malzes mit Wassergehalten zwischen 4,3% und 10,8% zeigte sich lediglich eine Verminderung des pH-Wertes der entsprechenden Kongresswürzen. Diese pH-Wert-Abnahme wurde auch von *Kieninger* et al. beobachtet (13). Des Weiteren fanden sie aber im Rahmen eines Versuches mit viermonatiger Lagerung von Malz, nach verschiedenen Abdarrtemperaturen und -zeiten, auch eine Reduzierung von Viskosität und Extrakt Differenz einerseits und eine Erhöhung von Wassergehalt, VZ 45 °C und diastatischer Kraft andererseits (13, 14). Eine ausführliche Analyse der Eiweißverhältnisse über eine einmonatige Alterung von Malz lieferten *Narziß* und *Lintz* und fanden keine Beeinflussung des Gesamt-Stickstoffgehaltes, wohl aber eine Steigerung der Aktivität proteolytischer Enzyme, mit Aus-

nahme der Aminopeptidasen (15). Im Bereich der Amylolyse zeigten *Malcev* et al., dass die α - und β -Amylasenaktivität über die Lagerdauer steigt (16). Zu einem anderen Schluss kamen *Warchalewski* et al., denn sie beobachteten eine deutliche Reduzierung beider Enzymaktivitäten über eine längere Lagerdauer von vier Jahren, allerdings im Zusammenhang mit Weizenmalz (17).

Hydroxyfettsäuren und Alterung

Die Oxidation von ungesättigten, langkettigen Fettsäuren im Rahmen von enzymkatalysierten oder radikalisch-autoxidativen Reaktionen, spielt bei der Betrachtung der Geschmacksstabilität des Bieres eine wesentliche Rolle. Dabei gehen die zuerst genannten enzymatische Umsetzungen im Falle von Gerste, Malz, Würze und Bier bekanntermaßen hauptsächlich von der im Verhältnis am konzentrationsstärksten vorkommenden Linolsäure aus und werden über Lipoxygenasen eingeleitet. Diese katalysieren die Reaktion der Fettsäure zu Hydroperoxiden, welche dann folgend zu Hydroxyfettsäuren und/oder geschmacksaktiven Aldehyden weiterreagieren. Hierzu muss das Substrat Linolsäure nicht unbedingt im freien Zustand vorliegen, sondern kann sich durchaus noch in Glycerid-Bindungen oder auch in polaren „Komplexen“ befinden (18, 19). Die Lipidoxidation ist aber nicht nur in Bezug auf die erwähnte Geschmacksstabilität des Bieres von Wichtigkeit, sondern schon seit Jahrzehnten als fundamentale Reaktion bei der Alterung von Lebensmitteln und Organismen anerkannt. So schrieben z. B. *Spiteller* et al.: „Lipid peroxidation products are involved [...] in plant aging.“ und eine andere Quelle des gleichen Autors trägt sogar den Titel: „9-Hydroxy-10,12-octadecadienoic acid (9-HODE) and 13-hydroxy-9,11-octadecadienoic acid (13-HODE): excellent markers for lipid peroxidation“ (20, 21). Auch *Melchior* erwähnte, dass „Hydroxyfettsäuren als analytischer Parameter für die Bestimmung des Oxidationszustandes der Lipide genutzt werden [können]“ (22). *Rutgersson* et al. untersuchten den Einfluss der Lagerung von Braugerste nach einer hydrothermischen Behandlung auf die Lipidoxidation, nachdem sie zunächst die Wichtigkeit dieser Oxidationsreaktion herausstellten: „One important factor for the storage stability of cereals is lipid oxidation“ (23). Als Marker diente ihnen die Menge des sich bildenden Hexanals, welches größtenteils aus dem 13-Hydroperoxid der Linolsäure herrührt. Im Zuge der Lagerung der behandelten Gerste konnte bei Messungen nach sechs und zwölf Wochen Alterung festgestellt werden, dass bei allen betrachteten Proben eine deutliche Zunahme der Hexanal-Konzentration zu verzeichnen ist, was die Autoren auf eine abgelaufene Lipidoxidation zurückführten (23). Eine Untersuchung auch anderer beeinflussender Parameter während der Lagerung, wie z. B. der Temperatur, führte zu dem Ergebnis, dass die Lagerzeit der entscheidendste Faktor für die Hexanalbildung ist. *Kaukovirta-Norja* et al. und *Zürcher* gingen einen anderen Weg, maßen den Verlauf der Lipoxygenasenaktivität über die Alterung von Gerstenmalz und fanden übereinstimmend eine Abnahme: Erste fanden nach einer 110-tägigen Malzlagerung ein Reduzieren der LOX-Aktivität um 50% – 75% je nach Malztyp, Letzterer beschrieb eine 25%ige Verminderung der LOX-Aktivität nach 60 Tagen Lagerzeit (24, 25). *Möller-Hergt* et al. verarbeiteten die zwei verschiedenen Gerstensorten Alexis und Scarlett in frischem Zustand und nach siebenmonatiger Lagerung sowohl des Malzes als auch der Gerste mit anschließender Vermälzung und bestimmten die freien Hydroxyfettsäuren von der jeweiligen Würze bis zum fertigen Bier (26). Zwar zeigten die Trihydroxyfettsäuren in den Bieren aus den frischen Rohstoffen in beiden Fällen die höchsten Konzentrationen, demgegenüber verhielt es sich aber in den zugrundeliegen-

Tabelle 1 Verarbeitete Gerstensorten der Ernten 1999 und 2000

Erntejahr	Sommergersten	2-zeilige Wintergersten	6-zeilige Wintergersten
1999	Alexis Optic Scarlett A Scarlett B	Clarine Tiffany	Esterel Plaisant
2000	Barke Extract Kendall Optic Scarlett	Regina Tiffany	Esterel

den Würzen uneinheitlich, was eine starke Einflussnahme der Hefe/Gärung bzw. der Gerstensorte vermuten lässt (26).

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Veränderung der beiden Rohstoffe Gerste und Malz während der Lagerung aufzuzeigen, wobei ein Schwerpunkt auf der Erfassung der Hydroxyfettsäuren und der späteren Geschmacksstabilität des produzierten Bieres liegt. Hierzu dienen drei Versuchsreihen mit ausgesuchten Sommer- und Wintergerstensorten der Ernten 1999 und 2000, welche in Tabelle 1 zusammengestellt sind: Im ersten Ansatz werden frische, ungelagerte Gersten vermälzt und anschließend sofort bis zum fertigen Bier verarbeitet. Im zweiten Teil werden die produzierten Malze sechs Monate sachgemäß gelagert und erst dann zur Bierherstellung verwendet. Der letzte Ansatz besteht darin, dass die Gersten nach einer sechsmonatigen Lagerzeit vermälzt und gebraut werden. Hieraus resultieren also drei verschiedene „Biertypen“. Rohstoffseitig liegen nach dieser Prozedur dagegen fünf Produkte vor, nämlich frische und gelagerte Gerste, frisches und gelagertes Malz sowie Malz aus gelagerter Gerste.

Material und Methoden

Um die oben genannten Rohstoffe und Biertypen zu erhalten, werden die zugrundeliegenden Gerstensorten nach dem immer gleichen Standardschema vermälzt, welches sich lediglich in dem Kriterium Keimzeit unterscheidet. Basis ist hierbei eine Calcofluor-Modifikation von mindestens 88%. Die dafür notwendige Keimdauer wurde anhand von zuvor durchgeführter Screening-Mälzungsversuche festgelegt. Dies soll verhindern, dass stark unter- oder überlöste, praxisferne Malzqualitäten als Grundlage für die dann folgenden Brauversuche verwendet werden. Das Mälzungsschema ist ansonsten folgendermaßen zu charakterisieren: Konstante Lufttemperatur von 14 °C bei 90% relativer Luftfeuchte, am ersten Tag 3,5 h bis 5 h auf 38% Wassergehalt weichen, diese 38 % den kompletten nächsten Tag halten, danach auf 45% Weichgrad aufspritzen und diesen Wassergehalt bis zum sechsten oder siebten Tag halten, danach 11 h Schwelken, bis über der Horde 55 °C erreicht sind, dann innerhalb von 30 min auf 85 °C aufheizen und 4 h abdarren. Die Gersten und Malze werden bei sachgemäßer Belüftung und Kontrolle von Feuchtigkeit und Temperatur in Tonnen gelagert.

Auch das anschließende Verbrauen der hergestellten Malze im Pilotmaßstab wird nach einem konstanten Verfahren durchge-

führt, wobei ein herkömmliches Infusionsmaisverfahren zum Einsatz kommt. Angestellt wird mit der Hefe „Hebru“ bei 20 Mio. Zellen pro ml. Die fertigen Biere werden bei 0 °C und 28 °C gelagert und nach zwei und vier Wochen im Hinblick auf die Alterungseigenschaften untersucht und von einem trainierten Verkosterpanel beurteilt.

Wie schon erwähnt, liegt ein Schwerpunkt in der Betrachtung der Lipidoxidation während der Alterung der Rohstoffe. Als möglicher Indikator wird hier die Menge an freien und triglyceridgebundenen Hydroxyfettsäuren in Gerste und Malz gewählt. Hierfür wurde eine erstmals von *Tressl* und Mitarbeitern entwickelte, durch *Wackerbauer* und *Meyna* modifizierte, Messmethode verwendet (27, 28). Alle sonstigen Standarduntersuchungen von Gerste, Malz, Würze und Bier werden gemäß den MEBAK-Vorschriften durchgeführt (29).

Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Veränderungen der Standardparameter von Gerste und Malz im Zuge der halbjährigen Lagerung in Textform dargestellt. Auf eine tabellarische und/oder graphische Präsentation dieser Werte wird hier aus Platzgründen verzichtet. Vielmehr soll die Entwicklung der Hydroxyfettsäuren ausführlicher gezeigt werden.

Auswirkung der Lagerung auf die Gersten

Zunächst ist erwartungsgemäß festzustellen, dass der Wassergehalt aller Gersten mit der Lagerdauer um bis zu einem Prozent absolut ansteigt, was gewiss auf die Lebensvorgänge im Korn (Atmung) zurückzuführen ist. Lediglich die Sorte Optic der Ernte 2000, welche schon im frischen Zustand einen recht hohen Wassergehalt von 14,6% aufweist, erfährt keine weitere Steigerung mehr, sondern verbleibt auf etwa dem gleichen Niveau. Die Keimfähigkeit und -energie der betrachteten Gersten verhält sich uneinheitlich: Erfahren am Beispiel der Ernte 2000 etwa die Sorten Extract, Kendall, Regina, Tiffany und Esterel eine Reduzierung der Keimfähigkeit durch die Lagerung, so zeigt Scarlett eine Zunahme derselben bzw. liefern Barke und Optic Werte auf gleichbleibendem Niveau. Auch für die Keimenergie ist die Entwicklung, wie schon bei der Keimfähigkeit, uneinheitlich: Erfahren Barke, Scarlett, Regina, Tiffany und Esterel eine Reduzierung durch die Lagerung, so zeigen demgegenüber Extract, Kendall und Optic leichte Steigerungen bzw. gleichbleibende Werte. Als letzter Parameter sei das Tausendkorngewicht angeführt, welches einheitlich für alle Sorten eine Erniedrigung erfährt. Hier spielt sicherlich, wie schon beim Wassergehalt, die Lebensaktivität des Kornes (Atmung) eine verursachende Rolle.

Auswirkungen der Lagerung auf die Malze

Der Effekt der Alterung auf die Malzqualität wird im Rahmen einer Einteilung der Standardparameter nach Cytolyse, Proteolyse und Amylyse gezeigt. Im Bereich der zuerst genannten Lösung ergibt sich zusammenfassend keine für alle Sorten gültige Entwicklung. Die Extrakt Differenz bleibt im Rahmen der Malzlagerung weitestgehend auf gleichem Niveau mit geringfügigem, im Fehlerbereich liegendem Trend zu niedrigeren Werten bei elf der insgesamt 16 verarbeiteten Sorten. Unbeeinflusst zeigen sich auch die Calcofluor-Modifikation und die Friabilimeter-Mürbigkeit. Beide Parameter verändern sich im Rahmen der halbjährigen Malzlagerung nur im Fehlerbereich der jeweiligen Analysenme-

thode, wenn auch in der Mehrzahl der Fälle in Richtung einer etwas besseren Cytolyse: 13 von 16 Malzen haben nach der Lagerung eine leicht höhere Modifikation. Die Viskosität ist völlig unbeeinflusst von der Lagerung.

Eine Untersuchung der Eiweißverhältnisse in den Malzen liefert in etwa gleichbleibende Werte für den Gesamt-Stickstoff, mit in der Fehlertoleranz liegenden Schwankungen nach oben oder unten. Gleiches gilt für den Anteil an löslichem Stickstoff, der nur bei neun der 16 Malze geringfügig, innerhalb der Fehlertoleranz zugenommen hat. Da sowohl die Mengen an Gesamt-Stickstoff als auch an löslichem Stickstoff unabhängig von der Lagerung gefunden wurden, gilt dies auch für die aus beiden Werten berechnete Kolbachzahl. Die VZ 45 °C, welche ebenfalls als Indikator der Proteolyse dienen kann, fügt sich in die bereits dargestellte Entwicklung ein: Zwar zeigen zehn der 16 Sorten eine geringe Erhöhung der VZ 45 °C über die Lagerdauer, allerdings sind hier wieder die Fehlergrenzen der Analytik zu berücksichtigen, so dass sich insgesamt trotzdem kein deutlicher Trend ergibt.

Die diastatische Kraft verhält sich unterschiedlich und vor allem sortenbestimmt: Es gibt keinerlei Anzeichen dafür, dass die diastatische Kraft einheitlich durch die Malzlagerung zu- oder abgenommen hat, vielmehr erfahren einige Malze eine Reduzierung der diastatischen Kraft und etwa gleich viele Sorten eine Erhöhung derselben. Der Extraktgehalt ist ferner komplett unbeeinflusst von der halbjährigen Alterung und befindet sich bei allen Proben im gelagerten Zustand auf gleichem Niveau wie im frischen. Die α -Amylasenaktivität verhält sich erneut uneinheitlich, nimmt aber bei der Mehrheit der Proben durch die Lagerung zu: Elf der 16 Malze haben nach der Alterung eine höhere α -Amylasenaktivität.

Als wohl bisher einzige eindeutig beeinflusste Größe stellt sich bekanntermaßen der Wassergehalt heraus, der bei allen Proben im Rahmen der Lagerung zugenommen hat. Die Trübung 90° liefert eine nur geringfügige Erhöhung durch die Malzlagerung in elf von 16 Fällen. Die anderen, nicht eindeutig in eine Lösungskategorie einteilbaren Größen pH-Wert, Farbe und Kochfarbe ergeben keine eindeutige Abhängigkeit von der Alterung.

Auswirkungen gealterter Gersten auf die daraus produzierten Malze

Der letzte rohstoffseitig zu betrachtende Teil ist der Vergleich der Malze aus frischer Gerste mit denen, welche aus den halbjährig gelagerten Gersten hergestellt wurden. Im Bereich der Cytolyse zeigen die Malze aus gelagerter Gerste keinen eindeutigen Trend zu denjenigen aus der gleichen frischen Gerste in Bezug auf die Extrakt Differenz, Calcofluor-Modifikation und Friabilimeter-Mürbigkeit. Die Viskosität nimmt dagegen bei elf von 16 Proben etwas ab. Der Gesamt-Stickstoffgehalt ist unbeeinflusst von der Lagerung der Gersten und anschließendem Vermälzen, wohingegen eine Entwicklung hin zu einer etwas höheren Proteolyse vorzuliegen scheint: 13 der 16 Sorten zeigen eine erhöhte Menge an löslichem Stickstoff und eine höhere Kolbachzahl. Zwölf Malze liefern ferner eine gesteigerte VZ 45 °C. Die Amylyse ist ebenso wie die Cytolyse unbeeinflusst, denn α -Amylasenaktivität und diastatische Kraft verhalten sich nicht eindeutig in eine Entwicklungsrichtung und der Extraktgehalt ist auf gleichem Niveau wie bei den frischen Malzen. Ebenso ist der Wassergehalt nicht als abhängig von einer Gerstenlagerung mit anschließender Vermälzung anzusehen. Farbe und Kochfarbe sind in den Malzen aus gelagerter Gerste etwas höher, was sicherlich auch auf den Trend zu einer stärkeren Proteolyse zurückzuführen ist. Überraschend ist die leichte Verringerung des pH-Wertes in 14 von 16 Fällen. Die Trübung 90° ist nur bei den Malzen der Ernte 1999 durch die Gerstenlagerung etwas höher, für die 2000er Ernte kann diese Entwicklung nicht bestätigt werden.

Verhalten der Hydroxyfettsäuren

Wie bereits eingangs erwähnt, soll die Menge an freien und triglycerid-gebundenen Hydroxyfettsäuren, welche in der genannten Analytik als Summe erfasst wird, als möglicher Indikator für die Alterung der Rohstoffe herangezogen werden. Tabelle 2 gibt zunächst einen Überblick bezüglich der gefundenen Resultate im Malzbereich, d. h. Menge der Mono-, Di- und Trihydroxyfettsäuren (HOD, DHOE und THOE) in den frischen Malzen, gelagerten Proben und den Malzen aus gelagerter Gerste.

Sorte	frisches Malz			gelagertes Malz			Malz aus gelagerter Gerste		
	HOD	DHOE	THOE	HOD	DHOE	THOE	HOD	DHOE	THOE
Alexis	74	37	29	75	49	38	85	50	37
Optic	77	36	27	79	61	40	66	40	23
Scarlett A	75	45	31	73	44	29	89	60	48
Scarlett B	73	45	35	69	50	42	88	58	45
Clarine	70	28	35	63	51	35	82	55	35
Tiffany	71	39	21	74	55	42	85	64	42
Esterel	57	33	31	41	43	22	76	57	39
Plaisant	74	33	23	78	61	47	67	44	21
Barke	77	54	35	77	53	37	83	71	56
Extract	50	27	27	84	36	34	58	30	29
Kendall	80	47	40	71	38	41	58	36	29
Optic	70	45	43	82	50	53	71	42	36
Scarlett	65	39	37	66	41	38	66	45	33
Regina	78	44	31	87	59	42	71	57	37
Tiffany	61	45	37	77	52	43	77	57	44
Esterel	50	35	30	79	41	26	71	54	45

Tabelle 3 Freie und triglycerid-gebundene Hydroxyfettsäuren in den 2000er Gersten [ppm TrS.]

Sorte	frische Gerste			gelagerte Gerste		
	HOD	DHOE	THOE	HOD	DHOE	THOE
Barke	84	68	37	99	68	37
Extract	87	33	28	95	72	46
Scarlett	73	53	34	83	64	47
Regina	87	64	47	106	78	54
Tiffany	85	78	56	115	91	57
Esterel	79	57	37	92	77	47

Tabelle 4 Freie und triglycerid-gebundene Hydroxyfettsäuren in den 1999er Gersten [ppm TrS.]

Sorte	frische Gerste			gelagerte Gerste		
	HOD	DHOE	THOE	HOD	DHOE	THOE
Alexis	98	64	40	99	77	52
Optic	68	45	37	103	82	53
Scarlett A	92	65	37	75	60	52
Scarlett B	102	71	43	87	61	59
Clarine	78	56	31	92	66	47
Tiffany	75	53	23	95	71	44
Esterel	84	61	35	91	92	58
Plaisant	91	56	31	86	72	52

Es ist zunächst ersichtlich, dass weder für die HOD noch für die DHOE und THOE eindeutige, für alle Sorten innerhalb der drei Versuchsansätze gleiche, Trends zu erkennen sind, dergestalt, dass beispielsweise die Malze aus gelagerter Gerste generell mehr HOD besäßen als die frischen Malze. Jedoch zeigt sich, dass die frischen Malze, mit jeweils einer Ausnahme, niemals die höchsten Werte, weder bei HOD noch bei DHOE oder THOE besitzen. Lediglich das Malz der Sorte Kendall zeigt bei den HOD und DHOE ein Maximum in der frischen Probe. Dies verdeutlicht, dass im Rahmen der Lagerung, entweder der Gerste und/oder des Malzes, überwiegend eine Erhöhung in der Summe an Hydroxyfettsäuren stattgefunden hat. Der Vergleich zwischen den beiden gealterten Proben untereinander liefert dagegen keine eindeutige Zuordnung: Bei den HOD besitzen sieben Proben aus gelagertem Malz höhere Werte als die Muster aus gelagerter Gerste, welche achtmal den höchsten Wert liefern. Das Verhältnis bei den DHOE ist hier vier Proben zu zehn Mustern und das bei den THOE neun Malze zu sechs Malzen. Das bedeutet, dass zwar die Chargen aus gelagertem Malz bzw. die Malze aus gelagerter Gerste stets die Maxima an allen Hydroxyfettsäuren aufweisen, jedoch untereinander keine klare Zuordnung möglich ist.

Ein direkter Vergleich der Resultate für freie und triglycerid-gebundene Hydroxyfettsäuren in den Gersten der Ernte 2000 zeigt einen sehr eindeutigen Trend. In allen sechs in dieser aufwandsbedingten, verkleinerten Versuchsreihe gemessenen Gerstenproben haben die halbjährig gelagerten Gersten höhere Werte als die frischen, und zwar bei allen drei Gruppen an oxygenierten Fettsäuren, wie Tabelle 3 zeigt. Bei den Gerstensorten der Ernte 1999 ist diese Entwicklung demgegenüber nicht ganz so eindeutig, wie Tabelle 4 zeigt.

Zwar haben in der Mehrzahl der Fälle auch hier die gelagerten Gerstenproben höhere Mengen an Hydroxyfettsäuren, allerdings nicht in allen Gruppen dieser Oxidationsprodukte. Bei den HOD zeigen fünf der acht Proben ein Maximum nach halbjähriger Lagerung, bei den DHOE sind es sechs von acht und bei den THOE schließlich alle Muster. Somit ist der Schluss berechtigt, dass zumindest die THOE, die bei allen hier betrachteten Proben über die Lagerung in ihrer Konzentration zunehmen, als Indikator für eine abgelaufene Lipidoxidation und darüber hinaus auch für eine Alterung der Gersten verwendet werden können, wie Abbildung 1 darstellt.

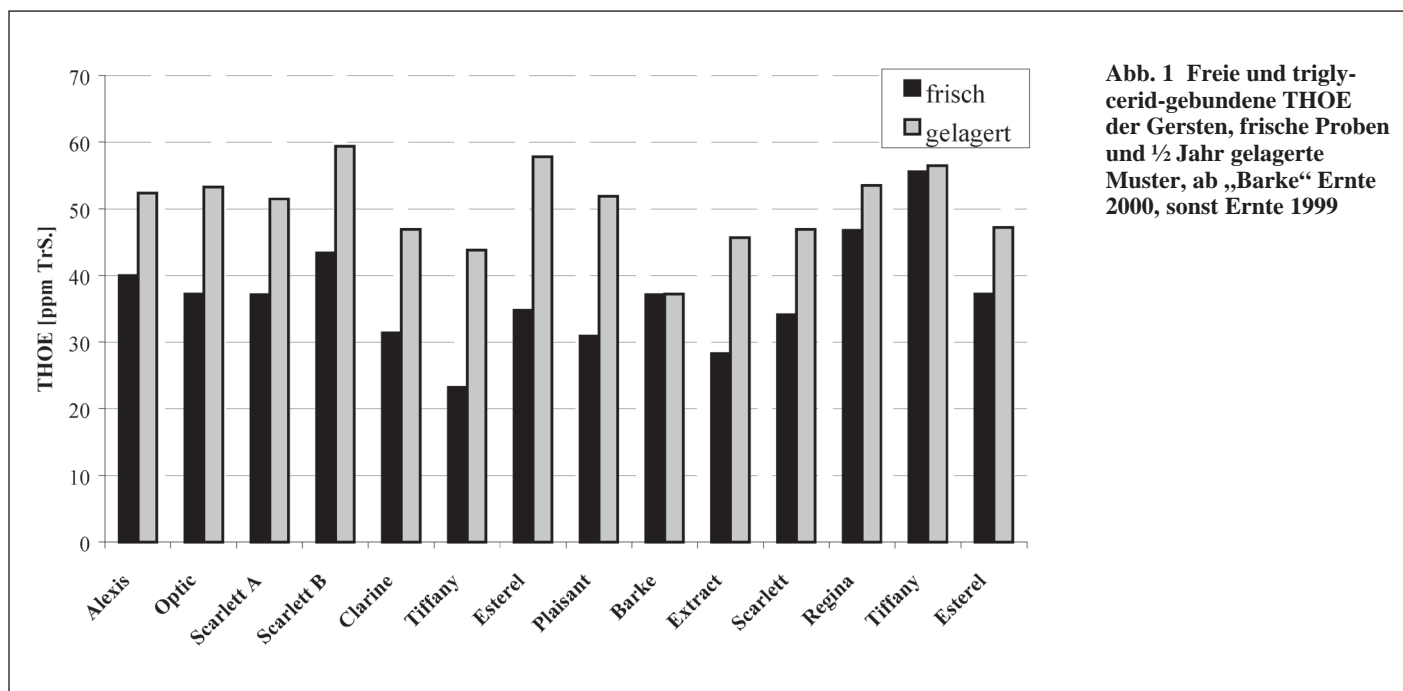


Abb. 1 Freie und triglycerid-gebundene THOE der Gersten, frische Proben und 1/2 Jahr gelagerte Muster, ab „Barke“ Ernte 2000, sonst Ernte 1999

Tabelle 5 Ergebnisse der Verkostungen; Gesamtqualität: Skala von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut)

Sorte	frisches Malz		gelagertes Malz		Malz aus gelagerter Gerste	
	frisch	4 W, 28 °C	frisch	4 W, 28 °C	frisch	4 W, 28 °C
Alexis	3,3	3,0	3,5	3,1	3,4	3,4
Optic	3,3	3,3	23,3	3,0	3,2	3,2
Scarlett A	3,3	3,1	3,4	3,0	3,3	3,1
Scarlett B	3,3	2,8	3,4	3,0	3,3	2,9
Clarine	3,2	2,5	3,1	3,1	3,2	2,9
Tiffany	3,3	3,2	3,2	2,8	3,3	3,2
Esterel	3,1	3,0	3,6	3,4	3,2	3,0
Plaisant	3,4	3,3	3,5	2,9	3,3	3,3
Mittelwert	3,3	3,0	3,4	3,0	3,3	3,1

Ergebnisse der Verkostungen

Als derzeit einzige Referenzmethode zur Beurteilung der geschmacklichen Stabilität des Bieres dient die Verkostung durch ein geschultes Panel. Hierbei hat sich die Lagerung eines frischen Bieres bei 28 °C mit Verkostungen nach zwei und vier Wochen als bewährte Methode herausgestellt. Tabelle 5 zeigt die Resultate der Verkostungen im Kriterium „Allgemeine Qualität“ der hergestellten Biere, unter Berücksichtigung der einzelnen Lagerstufen, d. h. Bier aus frischem Malz, Bier aus Malz, welches sechs Monate gelagert wurde und letztendlich Bier aus Malz, welches aus sechs Monate gelagerter Gerste hergestellt wurde. Hierbei werden exemplarisch die Ergebnisse der Verkostung der frischen, ungelagerten Biere und diejenigen der vier Wochen bei 28 °C gelagerten Biere anhand der Ernte 1999 gezeigt. Die zugrundeliegende Bewertungsskala reicht von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut). Generell ist zu bemerken, dass alle produzierten Biere einen hohen SO₂-Gehalt aufweisen, worin die gute Geschmacksstabilität, d. h. die insgesamt nicht übermäßig verschlechterte Bewertung nach der Alterung, zu erklären ist.

Ein Zusammenhang zwischen den Verkostungsergebnissen und der Lagerung der Rohstoffe ist nicht zu erkennen, d. h. die Biere aus gelagertem Malz und auch diejenigen aus Malz, welches aus gelagerter Gerste hergestellt wurde, zeigen in ihrer geschmacklichen Qualität keine schlechteren Ergebnisse als die Biere, welche aus frischem Malz produziert wurden. Des Weiteren ist festzustellen, dass auch die Geschmacksstabilität der Biere nicht durch den Einsatz gelagerter Rohstoffe vermindert wurde, sondern sich auf ebenso hohem Niveau wie bei den Suden mit frischem Malz als Grundlage befindet.

Fazit

Im Rahmen der Standardanalytik konnte gezeigt werden, dass weder die halbjährige Lagerung der Gerste noch die des Malzes zu wesentlichen Veränderungen im Bereich von Proteolyse, Cytolyse und Amylolyse geführt hat. Lediglich eine Erhöhung des Wassergehaltes, vermutlich in Folge von Atmungsprozessen, sowie eine Verringerung des Tausendkorngewichtes bei der Gerstenlagerung konnten gefunden werden. In Bezug auf die Alterung der Gerste kann insbesondere nicht von einer einheitlichen Entwicklung bei Keimenergie und -fähigkeit ausgegangen werden. Die Malze aus gealterter Gerste zeigten in der Mehrzahl ferner einen leichten Trend zu einer etwas stärkeren Proteolyse, wenn auch nicht bei allen Proben. In diesem Zusammenhang ist gewiss auch die etwas höhere Farbe und Kochfarbe dieser Malze zu

sehen, da schlichtweg mehr niedermolekularer Stickstoff für die Maillard-Reaktion zur Verfügung steht.

Die Mengen an freien und triglycerid-gebundenen Hydroxyfettsäuren konnte als durch jeglichen Alterungsprozess beeinflussbar gefunden werden. Die in der Literatur häufig zu findende Aussage, dass im Rahmen von Alterungsprozessen insbesondere die Lipidoxidation von Wichtigkeit ist, konnte somit mit Hilfe der freien und triglycerid-gebundenen Hydroxyfettsäuren als Marker bestätigt werden. Vor allem die bedeutendste Fraktion der Trihydroxyfettsäuren kann in diesem Zusammenhang als Indikator für eine Gerstenalterung dienen.

Danksagung

Diese Arbeit ist aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft unter der Projektkennziffer AiF 11890 N durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) und die Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft unter dem Kennzeichen B 59 gefördert worden.

Summary

Wackerbauer, K., Meyna, S., and Westphal, M.: Changes in barley and malt during storage and the effects on flavour stability of the beers produced — Monatsschrift für Brauwissenschaft 56, No 1/2, 27 – 33, 2003

BC 11 Barley

Within an experiment concerning the influence of barley and malt storage on their general quality and lipid oxidation in particular different spring and winter barley varieties of the crops 1999 and 2000 were processed. In addition to malting the barleys the produced malts were also used for brewing purposes. The flavour stability of the resulting beers was evaluated by a trained taste panel by comparing the fresh ones with those that were stored for four weeks at 28 °C. Five different raw material batches were analysed: Fresh barley and malt, barley and malt stored for six months and malt produced from barley which has been stored for six months. Three different beers have been produced using these five batches: Beer from fresh malt, beer from a half year stored malt and beer from malt which was produced from stored barley. It could be shown that there is only a slight influence of a suitable six month storage period of the raw materials on their standard parameters: Only the moisture content of the raw materials of all

three batches increases slightly (respiration, hygroscopicity etc.) and the proteolysis of the malts produced from stored barleys was a little bit more intensive than that produced from the fresh ones. The flavour stability of the beers produced from stored raw materials was not found to be worse than that produced from fresh barley resp. malt although the amount of free and triglyceride-bonded hydroxy fatty acids, especially trihydroxy fatty acids (THOE), was noticeable influenced by the storage period. In particular the THOE of barley and malt could be a suitable marker for ageing processes on the base of lipid oxidation.

Wackerbauer, K., Meyna, S., et Westphal, M.: Modification de l'orge et du malt pendant le stockage et leur répercussion sur la stabilité de flaveur de la bière produite — *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 56, No. 1/2, 27 – 33, 2003

BC 11 Orge

Dans le cadre d'une série d'essais pour examiner l'influence du stockage de l'orge et du malt on a transformé différentes variétés d'orges d'hiver et de printemps de la récolte de 1999. On a évalué la qualité générale de ces matières premières et en particulier l'oxydation lipidique. A côté d'un maltage on a effectué une fabrication de bière à partir des malts produits. Les bières obtenues ont été soumises à un test de stabilité de flaveur grâce à d'une évaluation sensorielle en comparant la bière fraîche à une bière stockée pendant quatre semaines à 28 °C. Concernant les matières premières on a évalué cinq versements : orges fraîches, malts frais, orges et malts stockés pendant une demi-année ainsi qu'un malt où l'orge a été stockée pendant une demi-année. A partir des cinq versements on a obtenu trois sortes-différentes de bières : bière à partir de malt frais, bière à partir d'un malt stocké pendant une demi-année et bière produite à partir d'un malt où l'orge a été stockée pendant une demi-année. On a pu montrer que l'influence d'un stockage approprié de matières premières pendant une demi-année était faible dans le domaine des paramètres standards : on a observé une légère augmentation de la teneur d'humidité des trois versements (respiration, hygroscopicité) ainsi qu'une légère augmentation de la protéolyse sur les malts produits à partir d'orges stockées comparativement au malt fabriqué à partir d'orges fraîches. La stabilité de flaveur des bières produites à partir de matières premières stockées n'était pas plus mauvaises que celle des bières fabriquées à partir de matières premières fraîches. Toutefois la quantité d'acides gras libres et liés aux triglycérides, en particulier, les acides trihydroxyoctadécéniques (THOE) sont fortement influencés pendant le stockage. En particulier les THOE dans l'orge et le malt peuvent servir de marqueur du vieillissement sur la base d'une oxydation lipidique.

Literatur

- Scriban, R.: Lagerung und Trocknung von Braugerste, *Brauwissenschaft* **18**, 41 – 48, 1965.
- Lund, A., Pedersen, H., Sigsgaard, P.: Storage Experiments with Barley at Different Moisture Contents, *J. Sci. Fd. Agric.* **22**, 458 – 463, 1971.
- Schildbach, R., Hühn, G.: Wassergehalt von Braugerste – Einfluss auf den Schimmelpilzbefall und die technologische Qualität während der Lagerung, *Brauwelt* **137**, 1144 – 1149, 1997.
- Isebaert, L., van der Beken, M. R.: Recherches sur la technologie de la fabrication du malt, *Brass. Malt. Europe* **21**, 215 – 217, 1971.
- Briggs, D. E.: Drying and storage treatments for overcoming dormancy in malting barley, *J. Inst. Brew.* **100**, 271 – 278, 1994.
- Agna, M. U.: Untersuchungen über die Kälteeinwirkung auf lagernde Getreidefrüchte mit verschiedenen Wassergehalt, *Diss. Univ. Bonn*, 1961.
- Gerstenkorn, P., Weipert, D., el Baya, A. W., Münzing, K., Meyer, D., Zwingelberg, H.: Veränderungen der Getreidequalität bei der Lagerung, *Getreide, Mehl und Brot* **44**, 104 – 111, 1990.
- Sychra, L., Psota, V., Marecek, J.: Effect of long-term storage of malting barley on malt quality, *Monatsschrift für Brauwissenschaft* **54**, 114 – 118, 2001.
- Jochimsen, M.: Erntezeitpunkt und Behandlungs- bzw. Lagerungsbedingungen auf die Brauwertmerkmale einiger Gerstensorten des „guten Jahrgangs“ 1967, *Brauwelt* **109**, 1389 – 1395, 1969.
- Aufhammer, G., Jochimsen, M.: Erntezeitpunkt und Behandlungs- bzw. Lagerungsbedingungen auf die Brauwertmerkmale einiger Gerstensorten aus der „nassen“ Ernte 1966, *Brauwelt* **108**, 1358 – 1365, 1968.
- Gothard, P. G.: Effect of storage time on the malting quality of some barley varieties, *J. Inst. Brew.* **90**, 40 – 43, 1984.
- Sommer, G., Schilfarth, H.: Untersuchungen über die Lagerfestigkeit des Malzes, *Msch. Brauerei* **28**, 5 – 10, 1975.
- Kieninger, H., Narziß, L.: Über die Veränderungen von Malzen unterschiedlichen Ausdarrgrades bei der Lagerung, *Proc. EBC Congress* **15**, 29 – 38, Nice 1975.
- Kieninger, H., Narziß, L., Reicheneder, E.: Über Lagerung und Verarbeitung von Malzen verringerter Ausdarrung, *Brauwelt* **116**, 999 – 1008, 1976.
- Narziß, L., Lintz, B.: Verfolgung der Eiweißfraktionen und der Proteolytischen Enzyme in Grünmalz, Schwelkmalz, Darmmalz und gelagertem Darmmalz, *Brauwissenschaft* **28**, 360 – 362, 1975.
- Malcev, P. M., Jemeljanowa, N. A., Welikaja, E. I.: Issedowanija sweescheoutsuschengo jazmennogog soloda, *Izvestija VUZ Pissev. Techn.* **45**, 77 – 80, 1965.
- Warchalewski, J. R., Klockiewicz-Kaminska, E., Madaj, D.: Changes in α -amylases activity in wheat and malted wheat grain after long storage, *Acta Alimentaria Polonica* **11**, 379 – 384, 1985.
- Feussner, I., Kühn, H., Wasternak, C.: Do specific linoleate 13-lipoxygenases initiate β -oxidation?, *FEBS Letters* **406**, 1 – 5, 1997.
- Holtman, W. L., Vredenburg-Heistek, J. C., Schmitt, N. F., Feussner, I.: Lipoxygenase-2 oxygenates storage lipids in embryos of germinating barley, *Eur. J. Biochem.* **248**, 452 – 458, 1997.
- Spiteller, P., Kern, W., Reiner, J., Spiteller, G.: Aldehydic lipid peroxidation products derived from linoleic acid, *Biochimica et Biophysica Acta* **1531**, 188 – 208, 2001.
- Spiteller, P., Spiteller, G.: 9-Hydroxy-10,12-octadecadienoic acid (9-HODE) and 13-hydroxy-9,11-octadecadienoic acid (13-HODE): excellent markers for lipid peroxidation, *Chem. Phys. Lipids* **89**, 131 – 139, 1997.
- Melchior, D.: Entwicklung von MEKC- und HPLC-Methoden zur Bestimmung von Fettsäuren, Fettsäurehydroperoxiden und Hydroxyfettsäuren, *Diss. Univ. Wuppertal*, 2001.
- Rutgersson, A., Toukkuri, V.-M., Reinikainen, P., Lingnert, H.: Influence of Hydrothermal Treatment on Lipid Oxidation in Barley, *Cereal Chem.* **77**, 407 – 413, 2000.
- Kaukovirta-Norja, A., Reinikainen, P., Laakso, S., Olkku, J.: Lipoxygenase activity during malting and storage of malt, *Proc. EBC Congress* 25, 193 – 200, Brussels 1995.
- Zürcher, A., Krottenthaler, M., Back, W.: Lipoxygenasen im Brauprozess, *Der Weihenstephaner* **69**, 34 – 37, 2001.
- Möller-Hergt, G., Roderfeld, H.-J., Waterkamp, H.-J.: Changes of hydroxy acids and other ageing relevant compounds in wort and beer depending on storage of malt and barley, *EBC Monograph* **31**, 7, Symposium Flavour and Flavour Stability, Nancy 2001.
- Wackerbauer, K., Meyna, S.: Freie und triglycerid-gebundene Hydroxyfettsäuren in Gerste und Malz, *Monatsschrift für Brauwissenschaft* **55**, 52 – 57, 2002.
- Tressl, R., Garbe, L., Hübke, H.: *J. Agric. Food Chem.* 2003 (in prep.).
- N. N.: Methodensammlung der mitteleuropäischen brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), *Brautechnische Analysenmethoden Band I-IV*, 4. Auflage, 1996.