



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Herstellung von Bierpulver

durch Optimierung der Sprühtrocknungsparameter

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ingrid Steiner

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Bernd Trimmel

9725641

Sonnleithnergasse 34/33

1100 Wien

Wien, Oktober 2015

Bernd Trimmel

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einen Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, Oktober 2015

Bernd Trimmel

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Eltern, Ing. Franz Trimmel und Elisabeth Trimmel bedanken, die mich wesentlich unterstützt haben.

Bei Mag^a. Katja Podzeit bedanke ich mich für großzügige Hilfestellung im prinzipiellen Verfassen wissenschaftlicher Arbeiten.

Für ihre hilfreiche Unterstützung bei meiner Arbeit möchte ich mich bei den MitarbeiterInnen der Arbeitsgruppe Lebensmittelchemie für die gute Zusammenarbeit bedanken; ganz besonders bei meinem Kollegen DI Anatol Desser, meiner Betreuerin Prof. Dr. Ingrid Steiner und Herrn Herbert Hafner.

Der das Bier erfand, war ein weiser Mann.

- Platon

Abstract

Beer is a beverage with one of the highest amounts of dry matter. The isolated dry matter could be an interesting product with a variety of usage scenarios. This dry matter consists of several different classes of compounds, most of them sensible to high temperature: carbohydrates, proteins, bitter compounds, nutrients like vitamins and traces of flavouring substances. Spray drying is a widely applied technology and already in use for other beverages like coffee.

The process of spray drying depends on a range of parameters that are interdependent: the inlet temperature, the outlet temperature, the volumetric flow rate, the aspirational performance and the pumped supply. An optimization can be measured on the amount of resulting dry matter, the amount of compounds within the dry matter and the residual water content. The analysis of the resulting powder included the volumetric, spectroscopic and fluorescence spectroscopic methods.

A stable beer powder can be produced, mostly by using a **low volumetric flow of 550 cm³/s**. **The optimized range of supplied heat depends on the desired composition of the beer powder. Generally, an outlet temperature range of 80°C to 85°C can be recommended. The maximum stability of constituents can be achieved, while serving as a compromise for yield and residual water content.**

If the recommended outlet temperature range is applied, the resulting powder can be rehydrated to produce a palatable beverage.

Bier ist ein Getränk mit einem der höchsten Gehalte an Trockenmasse. Die isolierte Trockenmasse wäre ein interessantes Produkt, mit einer Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten. Sie besteht aus verschiedenen Verbindungsklassen, von denen die meisten bei höheren Temperaturen unbeständig sind: Kohlenhydrate, Proteine, Bitterstoffe, Vitamine und Aromastoffe. Die Sprühtrocknung bietet sich daher als Verfahren an, sie wird industriell in großem Maßstab eingesetzt, beispielsweise bei der Herstellung von Löskaffee.

Der Ablauf einer Sprühtrocknung hängt von einer Reihe an Parametern ab, die sich auch untereinander beeinflussen: der Eingangstemperatur, der Ausgangstemperatur, dem Volumenstrom, der Ansaugleistung des Aspirators und der Leistung der Zufuhrpumpe. Eine Optimierung kann in Hinblick auf die gewonnene Menge an Trockenmasse, den enthaltenen Verbindungen der Trockenmasse und dem Restwassergehalt vorgenommen werden. Die Analyse der gewonnenen Trockenmasse wurde volumetrisch, spektroskopisch und fluoreszenzspektroskopisch durchgeführt.

Wird ein **niedriger Volumenstrom von 550 cm³/s** eingesetzt, dann ist es möglich ein Bierpulver herzustellen, das verwendbar scheint. **Der optimale Temperaturbereich hängt von der gewünschten Zusammensetzung des Pulvers ab. Im Allgemeinen kann eine Ausgangstemperatur von 80°C bis 85°C empfohlen werden. In diesem Bereich bleibt ein Großteil der Inhaltsstoffe stabil, während eine Verringerung der Ausbeute und erhöhter Restwassergehalt in akzeptablen Rahmen bleiben.**

Wird der optimale Temperaturbereich verwendet, kann das Bierpulver wieder in Wasser gelöst werden, um ein angenehm schmeckendes, trinkbares Getränk herzustellen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	4
1. Vorwort und Aufgabenstellung.....	7
2. Grundlagen Bier	8
2.1 Ausgangsprodukte.....	8
2.1.1 Hopfen	8
2.1.3 Gerste	10
2.1.4 Hefe	10
2.1.5 Wasser	11
2.2 Inhaltsstoffe.....	11
2.2.2 Kohlenhydrate.....	12
2.2.2 Bitterstoffe	12
2.2.3 Vitamine	13
2.3.4 Proteine	13
3. Grundlagen der Sprühtrocknung	14
3.1 Ablauf der Sprühtrocknung	14
3.2 Parameter	15
4. Proben und Methoden /Empirischer Teil	17
4.1. Proben	17
4.2. Probenaufbereitung	17
4.3. Geräte	17
4.4. Gehaltsbestimmungen	18
4.4.1 Messung des Bitterstoffgehaltes.....	18
4.4.2 Messung des Thiamingehaltes.....	18
4.4.3 Messung des Stickstoffgehaltes.....	19
4.4.4 Messung des Wassergehaltes	20
4.5.5 Messung des Maltosegehaltes	21
4.4.5 Bestimmung der Trockenmasse durch Trocknung im Trockenschrank.....	21
5. Ergebnisse.....	22
5.1 Überblick.....	22
5.2 Zusammenhänge Ausbeute/Temperatur bei verschiedenen Volumenströmen.....	22
5.3 Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen und Eingangstemperaturen.....	24
5.4 Korrelation des Feuchtigkeitsgehaltes und der Ausbeute	26
5.5 Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen und Eingangstemperaturen	27

5.6 Ausbeute und Feuchtigkeitsgehalte bei verschiedenen Aspiratorleistungen	29
5.7 Inhaltstoffe des Bierpulvers.....	31
5.7.1 European Bitterness Units.....	31
5.7.2 Thiamin.....	36
5.7.3 Stickstoff.....	36
5.7.4 Kohlenhydrate.....	39
6. Diskussion & Ausblick.....	42
6.1 Optimale Sprühparameter für möglichst niedrigen Restwassergehalt	42
6.2 Optimale Sprühparameter für möglichst hohe Ausbeute	44
6.3 Optimale Sprühparameter für möglichst hohe Stabilität der Inhaltsstoffe	47
6.4 Schlussfolgerungen	50
6.5 Rehydrierung und Verkostung.....	51
6.6 Möglichkeiten der Verbesserung der Herstellung des Bierpulvers.....	52
6.6.1 Alkoholzugabe.....	52
6.6.2 Zugabe von Cyclodextrinen.....	53
6.7 Ausblick	53
Abbildungsverzeichnis	54
Literaturverzeichnis	56

1. Vorwort und Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch Sprühtrocknung von Bier erhaltenes Pulver untersucht. Zum Einen wurde versucht die optimalen Parameter der Sprühtrocknung einzugrenzen zum Anderen aber auch die Eigenschaften und Inhaltsstoffe des Pulvers überprüft.

Die Forschungsfrage lautete dementsprechend:

„Welche Bedingungen und Voraussetzungen sind für die Herstellung eines wirtschaftlich verwertbaren Bierpulvers, unter Verwendung der Sprühtrocknung als Trocknungsverfahren, notwendig?“

Diese beiden Aufgabenstellungen resultieren aus der grundlegenden Frage der wirtschaftlichen Verwendbarkeit des Bierpulvers. Es sind mehrere Szenarien denkbar:

- Zur Verwertung von nicht mehr für den Konsum als Getränk geeigneten Bieres, etwa als Viehfutter
- Zur Verbesserung der Transporteigenschaften von Bier: der größte Teil (~88%) ist Wasser, dass auch am Bestimmungsort verfügbar wäre.
- Zur Erhöhung der Lagerstabilität durch Wasserentzug
- Als neuartiges zum Konsum bestimmtes Produkt, mit ähnlichen Anwendungsbereichen wie bereits am Markt erhältlicher Löskaffee
- Für die Herstellung alkoholfreien Bieres ohne Restgehalt an Ethanol

Vor diesem Hintergrund erfolgte die Auswahl der zu messenden Inhaltsstoffe:

- Thiamin (Vitamin B₁), als repräsentativen Vertreter der gesundheitsfördernden Inhaltsstoffe
- European Bitterness Units (EBU), die der verbleibenden Konzentration an hopfenbasierten Bitterstoffen entsprechen, um Aufschluss über die Aromaeigenschaften zu erhalten
- Der Restwassergehalt, der wichtig für die Lagerstabilität ist
- Der Stickstoffgehalt, um die Hochwertigkeit des Pulvers einschätzen zu können
- Der Glucose-, Saccharose- und Maltosegehalt, um einen Überblick über enthaltene Kohlenhydrate zu gewinnen

Das Ergebnis der Sprühtrocknung hängt von einer Reihe an Parametern während des Trocknungvorgangs ab; die wichtigsten sind: Die Eingangs- und Ausgangstemperatur, der Volumenstrom und die Ansaugleistung des Aspirators. Das erhaltene Bierpulver wurde auf die ausgewählten Inhaltsstoffe untersucht - die Auswertung erfolgt daher über den Vergleich der variierten Ausgangsparameter mit einzelnen Inhaltsstoffen.

2. Grundlagen Bier

Bier ist ein sehr altes Kulturgetränk mit weit zurückreichender Geschichte. Allerdings unterscheidet sich das moderne Bier, das heute als Produkt verkauft wird, erheblich von dem Getränk, das früher als Bier galt [1].

In dieser Hinsicht sind es vor allem **vier** entscheidende technologische Entwicklungen, die das moderne Bier ermöglicht haben:

- Reinheitsgebot; standardisierte die Herstellung und die verwendeten Ausgangsstoffe
- Flaschenabfüllung; erlaubte längere Lagerungsdauer und erleichterte die kommerzielle Distribution
- gekühlter Brauvorgang; ermöglichte die ganzjährige und von der Umgebungstemperatur unabhängige Herstellung von Bier
- Entwicklung des Lagerbieres; durch Züchtung neuer Hefestämme mit denen Biere mit „reinerem“ Geschmack gebraut werden

Auf Grund dieser Entwicklungen dominiert untergäriges Lagerbier den Weltmarkt; über 90% des weltweit hergestellten Bieres fällt in diese Kategorie [2]. Auf Grund dieser Tatsache, wurde im Rahmen dieser Arbeit untergäriges Lagerbier verwendet.

2.1 Ausgangsprodukte

Die meisten Biere werden aus Hopfen, Wasser und Gerstenmalz hergestellt, die Gärung erfolgt mit Hefen. Erlaubt ist die Verwendung anderer Getreidesorten, beispielsweise Weizen. In einigen Ländern, am bekanntesten ist Deutschland, ist dies gesetzlich geregelt. Das deutsche Reinheitsgebot hat Gesetzescharakter (BGB1, 1993) [3]. In Österreich wird der Begriff Bier im Österreichischen Lebensmittelbuch definiert:

„Bier ist ein aus Cerealien, Hopfen und Trinkwasser durch Maischen und Kochen hergestelltes, durch Hefe vergorenes, alkohol- und kohlenensäurehaltiges Getränk.“ – Österreichisches Lebensmittelbuch, Codexkapitel B 13 - Bier

In anderen Ländern ist die Auswahl an verwendbaren Rohstoffen nicht so streng reguliert, beispielsweise darf in den Vereinigten Staaten auch Saccharose zur Gärung verwendet werden.

2.1.1 Hopfen

Der Hopfen, *Humulus lupulus*, gehört zur Familie der *Cannabicae* und wird in Zonen mit gemäßigttem Klima angebaut: in Europa, Nordamerika und Ostasien. In allen drei Regionen existieren eigene Unterarten, wobei der ostasiatische Hopfen und der nordamerikanische Hopfen näher verwandt sind [4]. Der Ursprung des Hopfens liegt vermutlich in Ostasien [5]. Die genaue Bestimmung wurde allerdings durch menschliche Züchtung erschwert, da gewünschte

Eigenschaften aus Wildtypen häufig eingekreuzt wurden und besonders vielversprechende Züchtungen schnell weiterverbreitet wurden [5].

Die Blüten der weiblichen Hopfenpflanze werden gemeinsam mit dem Malz während des Brauprozesses zur Stammwürze gekocht. Dies hat vorwiegend zwei Gründe: Die Blüten verbessern durch Erhöhung der Bitterkeit die gewünschten Aromaeigenschaften des Bieres. Gleichzeitig wirken sie antibakteriell, wodurch bessere Wuchsbedingungen für die Hefe ermöglicht werden [6]. Es gibt auch Biersorten, bei denen eine zweite „Hopfung“ (Zugabe von Hopfen) nach Abschluss des Gärungsvorgangs erfolgt. Diese Kalthopfung dient ebenfalls der Verbesserung der Aromaeigenschaften [7].

Die entscheidenden Inhaltstoffe des Hopfens werden in zwei Gruppen eingeteilt: in α -Säuren und β -Säuren [8]. Unter den α -Säuren werden Humulone, Cohumulone und Adhumulone zusammengefasst; Lupulone, Colupulone, und Adlupulone als β -Säuren [9]. Häufigste α -Säuren sind Trans-dihydro-isocohumulon und Cohumulon [10]. Während des Brauvorgangs werden sie isomerisiert und liegen als wesentlich wasserlöslichere Form vor [11] [12]. Diese Isoformen weisen auch eine höhere Oxidationsbeständigkeit auf und wirken um ein vielfaches antibakterieller [6].

Da die Isoformen der α -Säuren entscheidend für die Bitterkeit des Bieres sind, ist ihre Kinetik von wichtiger Bedeutung für den Brauvorgang. Die Konversionsrate kann stark schwanken und wird unter Anderem beeinflusst von der verwendeten Hopfensorte, dem pH-Wert, Länge und Temperatur des Brauvorgangs, Anwesenheit von zweiwertigen Kationen, der Einbringungsgeschwindigkeit und der Dispersionsrate [13]. Das erzielbare Maximum liegt für gewöhnlich bei 50-60% [14].

Der nach Abschluss des Brauens vorliegende Restgehalt an Iso- α -Säuren ist nochmals beträchtlich niedriger, da es zu Verlusten während der Klärung, der Reifung und der Filtration kommt – meist liegt er bei 30-40% der ursprünglich eingebrachten Menge an α -Säuren, er kann aber auch lediglich 10-20% betragen [14].

Der relative Gehalt an Iso- α -Säuren wird in Bitterness Units (BU) angegeben. Es existieren zwei minimal variierende Methoden der Bestimmung, wodurch es allerdings auch zwei verschiedene Einheiten gibt: International Bitterness Units (IBU) [15] und European Bitterness Units (EBU). Beide Methoden basieren auf photometrischer Messung der extrahierten Iso- α -Säuren, wobei bei EBUs noch ein Zentrifugationsschritt eingefügt wird, der zu minimal niedrigeren Werten führt. Bittereinheiten (Bitterness Units) sind definiert als 1 mg / L Iso- α -Säuren [15].

Der maximal erreichbare Wert liegt bei etwa 110 BU, der Sättigungsgrenze von Iso- α -Säuren in Bier. Einige amerikanische Leichtbiere weisen Werte im Bereich von 1 -5 auf, bei europäischen Lagerbieren sind üblicherweise mindestens 25 zu erwarten. Die sensorische Wahrnehmung der Bitterkeit eines Bieres kann allerdings von den gemessenen BUs stark abweichen [16] [17]. Vor Allem der verbleibende Anteil an Maltose erniedrigt die wahrgenommene Bitterkeit. Eine erhöhte Konzentration von Carbonat erhöht diese [2].

2.1.3 Gerste

Die Gerste, *Hordeum vulgare*, ist eine Getreideart aus der Familie der Süßgräser. Sie wird in Gebieten mit gemäßigttem Klima angebaut. Die Domestikation erfolgte in Südwestasien, wobei es deutliche Hinweise für eine polyphyletische Domestikation, beispielsweise in Tibet, gibt [18].

Gerste wird in zwei Varianten angebaut: als zweizeilige Sommergerste und als mehrzeilige Wintergerste. Die Körner der Sommergerste sind voller entwickelt und besitzen einen höheren Stärkeanteil, die der Wintergerste enthalten mehr Protein. Aus diesem Grund dient die Wintergerste vorwiegend als Futtermittel – für das Bierbrauen wird die Sommergerste verwendet [3].

Hauptbestandteil eines Gerstenkorns ist Stärke (51-63%), gefolgt von Ballaststoffen (~20%) [19] [20]. Der Gehalt an β -Glucanen, die den Brauvorgang gut überstehen, ist entscheidend für die Viskosität der Stammwürze und des Bieres. An Proteinen sind bei Sommergerste ~8-13,5% enthalten, davon sind ~75% Gluten [21]. Die Proteine, von denen etwa ein Drittel den Brauvorgang überstehen, sind entscheidend für die Schaumbildungsfähigkeit des Bieres [22].

Fette sind mit ~3% gering vorhanden, trotzdem ist ihre Anwesenheit für die Gärung wichtig [3] [23]. Enthaltene Mineralstoffe sind vor Allem Silizium, Kalium und Phosphor (teilweise als Phytin gebunden vorliegend) [3].

Das in Bier enthaltene Thiamin bzw. Vitamin B₁ stammt aus der Gerste (0,27-0,36% der Trockenmasse) [24] [25]. Gemeinsam mit Riboflavin und Nicotinamid, sowie Ascorbinsäure stellen sie den Großteil an vorhandenen Vitaminen [3].

Die Gerste wird zu Malz verarbeitet und gemeinsam mit dem Hopfen zur Stammwürze gekocht. In Deutschland ist es nach Vorgabe durch das Reinheitsgebot üblich, ausschließlich Gerstenmalz für die Stammwürze zu verwenden, in den Vereinigten Staaten dürfen auch reines Getreide und reine Zucker zum Brauen verwendet werden [3].

2.1.4 Hefe

Für die Herstellung von Bier sind zwei Hefearten von Bedeutung: die obergärige *Saccharomyces cerevisiae* und die untergärige *Saccharomyces carlsbergensis* bzw. *uvarum*. Seit einigen Jahren wird für *S. Carlsbergensis* auch der Name *Saccharomyces pastorianus* als passender erachtet [26].

Hefen vergären unter anaeroben Bedingungen Zucker zu Ethanol und CO₂ – es gibt aber auch Hefearten die unter aeroben Bedingungen die Veratmung von Zuckern blockieren und Ethanol herstellen (Crabtree-Effekt). Da Hefen Ethanol ebenfalls weiter verbrauchen können, liegt es nahe bei den Vorfahren der Hefen eine „make-accumulate-consume“-Strategie zu vermuten.

Obergärige Hefen verbleiben dabei an der Oberfläche und können leicht abgeschöpft werden, untergärige Hefen bilden „Lager“ am Beckenboden. Heutzutage sind die überwiegende Mehrheit an Bieren Lagerbiere (> 99%), werden also mit untergärigen Hefen hergestellt. Ausschlaggebend dafür ist der als „reiner“ empfundene Geschmack.

Historisch betrachtet waren, bis zur Entwicklung effizienter Kühltechniken, obergärige Hefen stärker im Gebrauch, da sie nicht nur bei höheren Temperaturen (14-25°C) sondern auch schneller fermentieren [27]. Ihr großer Nachteil liegt in der Bildung von Estern, die

Fruchtaromen zum Bier hinzufügen und der Bildung von Diacetyl, das einen „butterigen“ Geschmack erzeugt. Lagerbiere, die mit untergärigen Hefen hergestellt werden, besitzen eine zweistufige Fermentation: eine kürzere bei 7-12°C und eine abschließende längere bei 4-7°C [26].

Oft werden Wildtypen der Hefe eingeschleppt und beeinflussen das Ergebnis des Brauprozesses. Sie können bereits ab einem Verhältnis von 10^5 - 10^6 an gewünschten Hefen zu eingeschleppten zu deutlichen Aromafehlern führen.

2.1.5 Wasser

Als flüssiges Lebensmittel enthält Bier Wasser als Hauptbestandteil. Entsprechend wichtig ist die Qualität des zur Herstellung verwendeten Wassers [3]. Neben der weitgehenden Keimfreiheit und Unbelastetheit, sind der pH-Wert und der Härtegrad des Wassers entscheidend für den Geschmack.

2.2 Inhaltsstoffe

Substances	Concentration	Number of compounds	Source or agent
Water	90–94%	1	–
Ethanol	3–5% v/v	1	Yeast, malt
Carbohydrates	1–6% w/v	~100	Malt
Carbon dioxide	3.5–4.5 g/l	1	Yeast, malt
Inorganic salts	500–4,000 mg/l	~25	Water, malt
Total nitrogen content	300–1,000 mg/l	~100	Yeast, malt
Organic acids	50–250 mg/l	~200	Yeast, malt
Higher alcohols	100–300 mg/l	80	Yeast, malt
Aldehydes	30–40 mg/l	~50	Yeast, hops
Esters	25–40 mg/l	~150	Yeast, malt, hops
Sulfur compounds	1–10 mg/l	~40	Yeast, malt, hops
Hop derivatives	20–60 mg/l	>100	Hops
Vitamin B compounds	5.0–10 mg/l	13	Yeast, malt

Abbildung 1 Bierinhaltsstoffe

Abbildung aus **Buiatti, Stefano**. Beer Composition: An Overview. *Beer in Health and Disease Prevention*. Department of Food Science, University of Udine, Udine, Italy : V R Preedy, 2008 [2].

Anhand obenstehendes Tabelle ist gut erkennbar, dass die Zusammensetzung verschiedener Biere stark voneinander abweichen kann. Ebenso ist ablesbar, dass der größte Teil an erwartbarer Trockenmasse aus Kohlenhydraten besteht.

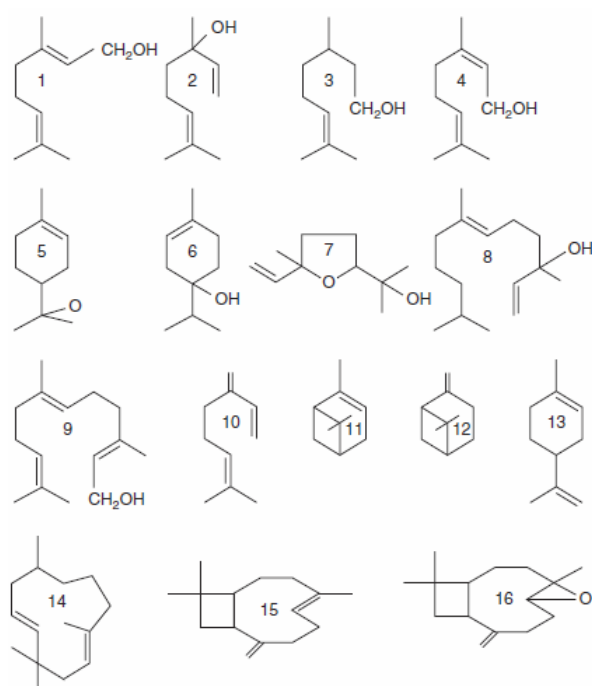
2.2.2 Kohlenhydrate

Die zum Brauen verwendete Stammwürze besteht zu 90% aus Kohlenhydraten, wovon 64-77% fermentiert werden können [28]. Überwiegend wird als Getreide Gerste verwendet. Während der Malzherstellung werden die Enzyme (α - und β -Amylasen, Carbohydase und Carboxypeptidase) freigesetzt, die im Anschluss in der Maische Glucane hydrolisieren – im wesentlichen also Stärke in Maltose, Maltotriose und höhere Dextrine zerlegen (während des Mälzens werden nur ungefähr 15% abgebaut). Das Wichtigste vorhandene β -Glucan ist Cellulose, das ebenfalls abgebaut wird. Ein häufiges Problem während des Brauvorgangs sind nicht-hydrolisierte β -Glucan-Reste, diese behindern maßgeblich die abschließende Filtration.

Diese Kohlenhydrate stehen der Hefe zur Vergärung zur Verfügung. Tendenziell ist diese Fermentierung bei untergärigen Bieren weiter fortgeschritten als bei obergärigen, Lagerbiere weisen daher einen niedrigeren Gehalt an verbleibenden Glucanen auf. Bei diesen besteht die Stammwürze zu 60% aus Maltose. Der Anteil an Kohlenhydraten, die aus dem beigesetzten Hopfen stammen, ist sehr gering und $<0.15\%$ [28], weswegen ungehopfte Stammwürze einen ähnlichen Gehalt an Kohlenhydraten aufweist. Sowohl unter- als auch obergärige Hefen können Saccharose, Glucose, Fructose, Maltose und Maltotriose verwerten. Die restlichen Kohlenhydrate verbleiben in Lösung. Dementsprechend sind in Bier, nach dem Brauvorgang, aus dem verwendeten Getreide stammende Dextrine und von den Hefen nicht verwertete Restzucker zu finden. Als Richtwert kann ein Gehalt von 20 bis 30 g/L an Kohlenhydraten angenommen werden.

2.2.2 Bitterstoffe

Die im Bier vorkommenden Bitterstoffe gehören zu den Terpenen, [7] sie sind für die organoleptischen Eigenschaften des Biers von großer Bedeutung [29]. Zum Teil stammen sie direkt aus dem Hopfen, einige werden aber im Verlauf der Gärung aus Metaboliten des Hopfens durch Hefen gebildet [9].



Einige typische in Bier vorkommende Terpene, von besonderer Bedeutung ist **14, α -Humulen**.

- 01: Geraniol (floral, nach Rose, Citrus)
- 02: Linalool (floral, frisch, Koriander)
- 03: Citronellol (süß, nach Rose, Citrus)
- 04: Nerol (floral, frisch, grün)
- 05: α -Terpineol (Veilchen)
- 06: Terpinen-4-ol (scharf, medicinal)
- 07: Linalooloxid (grasig, medicinal)
- 08: Nerolidol (floral)
- 09: Farnesol (floral)
- 10: β -Myrcene (medicinal);
- 11: α -Pinene (Pinie)
- 12: β -Pinene (Pinie)
- 13: Limonen (süß, scharf, Citrus)
- 14: α -Humulen (medicinal)**
- 15: β -Caryophyllene (grasig)
- 16: β -Caryophyllenoxid (scharf)

Abbildung 2 In Bier vorkommende Terpene [29]

2.2.3 Vitamine

In Bier sind vor Allem B-Vitamine enthalten, die zum größten Teil aus der verwendeten Getreideart stammen [2]. Ein Vergleich mit traditionellen Getreidesorten aus Afrika, wie Sorghum und Millet, zeigen, dass Gerste eine wesentlich höhere Menge an B-Vitaminen beiträgt [30].

Fettlösliche Vitamine sind in Bier kaum zu finden, sie werden nach dem Brauvorgang durch die Filtration entfernt. Ascorbinsäure (Vitamin C) ist in geringen Mengen vorhanden. In manchen Bieren kann eine größere Menge nachgewiesen werden, diese wurde dann nachträglich als Antioxidationsmittel zugesetzt [2].

<i>Vitamin B compounds</i>	<i>Concentration (mg/l)</i>
Aminobenzoic acid	0.01–0.15
Biotin (B ₈)	<0.015
Ethyl nicotinoate	<1.5
Folic acid (B ₉)	0.04–0.6
Methylbutylnicotinoate	<0.01
Methyl nicotinoate	<0.01
Nicotinic acid, niacin (B ₃)	0.3–5
Phenylethyl nicotinoate	<0.01
Pyridoxine (B ₆)	0.07–1.7
Riboflavin (B ₂)	0.02–0.1
Pantothenic acid (B ₅)	0.04–2
Thiamin (B ₁)	0.08
Cyanocobalamin (B ₁₂)	<0.03

Source: Modified from Hardwick (1995).

Abbildung 3 B-Vitamine in Bier [1]

2.3.4 Proteine

Bier enthält zwischen 0,5-1 g/L Proteine, es handelt sich um hitzestabile Proteine aus dem Gerstenmalz [22]. Der größte Anteil an Proteinen kann in zwei Klassen eingeteilt werden: antimikrobiell wirkendes Protein Z, ein Cysteinproteaseinhibitor, und die Familie der Lipidtransport-Proteine (LTP) [31]. Die LTP-Proteine sind entscheidend in der Bildung des Bierschaumes, die dafür notwendige Oberflächenaktivität entsteht erst im Verlauf der, während des Mälzens ablaufenden, Maillard-Reaktion. ebenso erfolgt eine Acylierung des LTP1-Proteins. Beim folgenden Brauschritt entfalten sich die Proteine durch Hitzeeinwirkung. Die ausreichende Anwesenheit von modifiziertem LTP1 ist sehr wichtig für die Produkteigenschaften des Bieres, da es ansonsten zu nicht ausreichender Schaumbildung kommt.

Die restlichen Proteine aus der Gerste sind meist schwer wasserlöslich und verursachen das Problem der übermäßigen Trübung, das die Brillanz und Klarheit des Bieres beeinträchtigt – dieses Problem wird zumeist durch die abschließende Filtration vermieden.

Ein kleiner Zyklon führt zu verstärkter Inaktivierung der Proteine während der Sprühtrocknung [32].

3. Grundlagen der Sprühtrocknung

Die Sprühtrocknung ist ein industriell weitverbreitetes Verfahren, um den Wassergehalt flüssiger Lebensmittel soweit zu reduzieren, dass die verbleibenden Inhaltsstoffe in fester Form vorliegen. In den meisten Fällen ist die Sprühtrocknung ein wesentlich teureres und aufwändigeres Verfahren, als ein Zwei-Stufen-Prozess aus Eindampfen und Trocknung [33]. Diese höheren Kosten werden durch die schonendere und thermisch weniger belastende Behandlung der zu verarbeitenden Lebensmittel gerechtfertigt [34].

Lebensmittel wie Tee, Kaffee und auch Bier können nicht durch Eindampfen in einem zufriedenstellenden Zustand getrocknet werden, da die für eine ausreichende Trocknung benötigte Temperatur und Wärmemenge zu starker Beschädigung der Inhaltsstoffe der Trockensubstanz führen.

3.1 Ablauf der Sprühtrocknung

Als ersten Schritt der Sprühtrocknung, muss das Sprühgut in kleinen Tröpfchen in die Trockenkammer eingebracht werden. Gebräuchlich sind zwei Methoden: mit Hilfe von Druckluft durch eine Düse oder durch das Auftragen auf einen rotierenden Teller [33]. Bei Sprühtrocknungen im Labormaßstab werden Düsen verwendet, die weiters den Vorteil besitzen, gleichzeitig die Erhitzung durchzuführen, beziehungsweise den Erhitzungsschritt vor dem Eintritt in die Düse durchzuführen. Dies ermöglicht eine genauere Anpassung der Eingangstemperatur und eine schonendere Behandlung des Sprühgutes. Ihr Nachteil liegt im erhöhtem Reinigungsaufwand und dem niedrigeren Durchsatz.

Im Falle der Verwendung einer Düse, wird das erhitzte, als Tröpfchen vorliegende Sprühgut durch den Fluss der Druckluft in den Sprühzylinder eingebracht. Das im Sprühgut enthaltene Wasser nimmt hier einen Teil der vorhandenen Wärme auf und tritt in die Gasphase über. Am Ende des Sprühzylinders, noch vor dem Übergang in den Zyklon, wird die Ausgangstemperatur (Outlet-Temperatur) bestimmt [35].

Die Abscheidung, der nicht mehr in Lösung befindenden Feststoffpartikel aus dem Sprühgut, erfolgt im Zyklon, der Auffangbehälter ist auf dessen Unterseite befestigt, am oberen Auslass saugt der Aspirator die feuchte Restluft ab. Im Auffangbehälter verbleibt das Endprodukt.

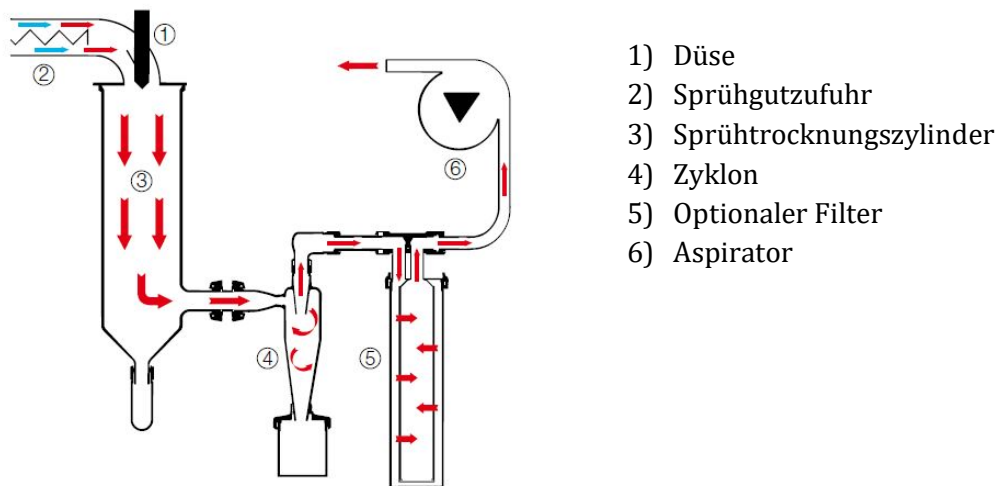


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Sprühtrocknung [35]

Um eine über alle Parameter gleichmäßige Sprühtrocknung zu erreichen, wird vor Beginn der Trocknung konditioniert, dh. die Sprühtrocknung wird nur mit destilliertem Wasser durchgeführt, bis vor Allem die gemessene Outlet-Temperatur stabil ist.

Ebenso ist es sehr wichtig, nach dem vollständigen Verbrauch des Sprühgutes noch eine längere Zeit mit destilliertem Wasser fortzufahren, da es sonst zu Ablagerungen oder Beschädigungen der Düse kommen kann.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle, die zu einer Verfälschung der Messreihen führen kann, ist ein starker Temperaturunterschied zwischen dem Sprühgut und der Umgebung, sie führt im Falle der Kühlung zu einem erhöhten Wärmeverbrauch zu Beginn, der in höherer Restfeuchte des Produkts resultiert.

3.2 Parameter

Die Zusammensetzung und Menge, des durch Sprühtrocknung erhaltenen Pulvers, wird durch eine Reihe an Parametern während des Trocknungsvorgangs bestimmt [34]:

- Ansaugleistung des Aspirators
- Eingangstemperatur (Inlet-Temperatur), entspricht der eingestellten Temperatur direkt an der Düse
- Ausgangstemperatur (Outlet-Temperatur), entspricht der Temperatur des Sprühguts direkt vor dem Eintreten in den Zyklon
- Zufuhrrate (Feed Rate), diese entspricht der Leistung der Pumpe am Probengefäß. Es ist allerdings zu beachten, dass auch bei ausgeschalteter Pumpe bereits ein Eintrag in den Sprühtrockner erfolgt.
- Druckluftzufuhr an der Düse, Druck und Feuchtigkeitsgehalt
- Der regelbare Druckluftfluss an der Düse (Flow Rate)
- Ausgangstemperatur des Sprühguts
- Zusammensetzung des Sprühgutes, vor Allem der Wassergehalt und größere Anteile an Flüssigkeiten mit von Wasser abweichenden Siedepunkten

Die wichtigsten Parameter der Sprühtrocknung sind für gewöhnlich die Ansaugleistung des Aspirators, die Zufuhr rate, die Eingangstemperatur und die Druckluftflussrate [36]. Die Ausgangstemperatur hängt direkt proportional von der Eingangstemperatur ab und ist nicht isoliert variierbar. Die Ausgangstemperatur des Sprühgutes wird konstant gehalten, ebenso der Feuchtigkeitsgehalt der Druckluftzufuhr und dessen Eingangsdruck. Die Zusammensetzung des Sprühgutes ist ein entscheidender Einflussfaktor, daher müssen bei einer Änderung des Sprühgutes alle Parameter von Neuem bestimmt werden.

Zur Veranschaulichung der gegenseitigen Beeinflussung der Parameter, eine Grafik der Firma Büchi:

parameter dependence	aspirator rate ↑	air humidity ↑	inlet tempe- rature ↑	spray air flow ↑	feed rate ↑	solvent ins- tead of wa- ter	concen- tration ↑
outlet tempe- rature	↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑ more energy stored in humidity	↑↑↑ direct proportion	↓ more cool air to be heated up	↓↓ more solvent to be evapo- rated	↑↑↑ less heat of en- ergy of sol- vent	↑↑ less water to be evaporated
particle size	-	-	-	↓↓↓ more energy for fluid disper- sion	(↑) more fluid to dis- perse	(↓) less surface tension	↑↑↑ more remaining product
final humidity of product	↑↑ lower par- tial pressure of evapo- rated water	↑↑ higher partial pres- sure of dry- ing air	↓↓ lower relative humidity in air	-	↑↑ more wa- ter leads to higher particel pressure	↓↓↓ no wa- ter in feed leads to very dry product	↓ less water evaporated, lower partial pressure
yield	↑↑ better separation rate in cy- clone	(↓) more humidity can lead to sticking pro- duct	(↑) eventu- ally dryer pro- duct prevent sticking	-	(↓↑) de- pends on application	↑↑ no hygroscopic behaviour leads to easier dying	↑ bigger particles lead to higher separation

Abbildung 5 Übersicht der Wechselwirkungen der Trocknungsparameter [34]

Gut erkennbar aus Abbildung 5 sind einige wesentliche Attribute des erhaltenen Produktes:

- **Korngrösse (particle size):** diese steigt mit abnehmendem Luftstrom, zunehmender Konzentration und zunehmender Zufuhr, und beeinflusst stark die Löslichkeit des Produkts [37]
- **Restfeuchte (final humidity):** diese steigt mit zunehmender Ansaugleistung des Aspirators, zunehmender Feuchtigkeit der Druckluft, sinkender Eingangstemperatur, zunehmender Zuführ rate und sinkender Konzentration. Sie beeinflusst die Lagerstabilität und die Stickiness des Produkts und damit stark die wirtschaftliche Verwertbarkeit.
- **Ausbeute (yield):** diese steigt mit zunehmender Aspiratorleistung und steigender Konzentration und beeinflusst generell die Wirtschaftlichkeit der Methodenwahl zur Herstellung des Produkts.

4. Proben und Methoden /Empirischer Teil

4.1. Proben

Als Proben wurde untergäriges Vollbier der Firma Ottakringer verwendet; der Markenname war „Ottakringer Helles“.

4.2. Probenaufbereitung

Um das enthaltene Kohlendioxid als Störfaktor bei der Sprühtrocknung auszuschließen, wurden alle Proben vor der Trocknung für zehn Minuten in einem Ultraschallbad entgast. Da die Trocknung über mehrere Minuten verläuft, wäre sonst ein zusätzlicher Gradient des Kohlendioxidgehaltes entstanden, der die Ergebnisse verändert hätte.

Aufgrund der Empfindlichkeit des Sprühtrocknungsvorgangs wurden alle Proben vor Beginn der Trocknung auf Raumtemperatur ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) gebracht. Auch hier hätte während des Trocknungsvorgangs Kühlung erfolgen müssen, um eine gleichmäßige Trocknung gekühlten Bieres zu erproben.

4.3. Geräte

Der verwendete **Sprühtrockner** war das Modell Mini Spray Drier B-190 der Firma BÜCHI. Es handelt sich um einen Sprühtrockner, der über eine Düse zerstäubt, in der gleichzeitig der Heizvorgang erfolgt. Der Sprühtrockner ist laut Herstellerbeschreibung für den Labormaßstab gedacht. [35]

Zentrifuge:	Sorvall RC 6+
Waage:	Sartorius Analytics
Schüttelapparat:	MT Lauda M12
Photometer:	Hitachi U-1600
Fluorimeter:	Kontron SFM23
Ultraschallbad:	Bransonic 221

4.4. Gehaltsbestimmungen

Für die Messung des jeweiligen Inhaltsstoffes wurden folgende Verfahren ausgewählt:

- Photometrische Messung des Bitterstoffgehaltes
- Fluorimetrische Messung des Thiamingehaltes
- Messung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldhal
- Messung des Restwassergehaltes mittels Karl-Fischer-Titration
- Enzymatische Messung des Maltosegehaltes
- Bestimmung der Trockenmasse durch Trocknung im Trockenschrank

4.4.1 Messung des Bitterstoffgehaltes

Die Methode der Messung der Bitterstoffe wurde dem *Schweizerischen Lebensmittelbuch* (2005) entnommen [38]. Bestimmt werden die Bitterstoffe dabei als European Bitterness Units (EBU). Diese unterscheiden sich von International Bitterness Units durch einen zusätzlichen Zentrifugationsschritt [39]. Alternativ wäre auch eine Messung mittels Fluoreszenzspektroskopie möglich gewesen [40].

Vorgehensweise: 10 mL entgastes Bier/Äquivalentmenge an Bierpulver wurden in einem 35-ml-Zentrifugenglas mit 0,5 mL 6M HCl und 20 mL Iso-Oktan versetzt und für 15 Minuten bei 20°C in einer Schüttelmaschine mit 130 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Anschließend wurde 3 Minuten lang bei 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert.

Im Anschluss wurde die Extinktion der Iso-Oktan-Phase bei 275 nm gemessen, als Vergleichswert diente immer reines Iso-Oktan. Die ermittelte Extinktion wird mit 50 multipliziert und ergibt die Anzahl an EBU.

Da die Bestimmung der Stabilität der Bitterstoffe während des Sprühtrocknungsvorganges ein Ziel des Analysevorganges war, wurde zeitgleich immer auch der Bitterstoffgehalt einer Probe des zuvor für die Sprühtrocknung verwendeten Bieres untersucht.

4.4.2 Messung des Thiamingehaltes

Vitamin B₁ beziehungsweise Thiamin wurde fluorimetrisch bestimmt [41]. Es handelte sich um eine abgewandelte Methode für die Bestimmung in Blutserum, diese Methode bot sich aus zwei Gründen an. Zum Einen liegt eine Konzentration in ähnlicher Größenordnung vor; ca. 30 µg/L in Bier und ca. 20-60 µg/L in Blut. Zum Anderen wird bei dieser Methode auch gebundenes Thiamin erfasst, da eine Zugabe des Enzyms Diastase erfolgt.

Nach Abschluss der Reinigung und des Aufschlusses wird Thiamin mit Kaliumhexacyanoferrat(III) zu Thiochrom oxidiert und kann fluorimetrisch bestimmt werden.

Um ausschließlich den Thiamingehalt zu messen, wurden für jede Probe vier Werte bestimmt: Probe mit und ohne Diastase und Blindwerte (reines Wasser) mit und ohne Diastase. Zusätzlich wurden auch zwei Standardlösungen mit den gleichen Schritten aufbereitet um die Zuverlässigkeit der Methode zu verifizieren.

Vorgehensweise: Jeweils 2 mL Probe wurden mit 8 mL Wasser versetzt und für 10 Minuten stehen gelassen. Danach erfolgte eine Zugabe von 1 mL Trichloressigsäure (30% w/v) und weitere 10 Minuten Wartezeit. Im Anschluss wurde 15 Minuten bei 3800 U/min zentrifugiert und der pH-Wert auf 4-4,5 mit Natriumacetat eingestellt. Nach Auffüllen auf 20 mL mit Wasser wurde auf 2 x 10 mL aufgetrennt.

Zu den als Messprobe verwendeten 10 mL wurde eine Spatelspitze Diastase zugegeben, danach wurde sie über Nacht bei 38°C in den Trockenschrank gegeben. Bei den anderen 10 mL handelte es sich um einen der Blindwerte; hier wurde keine Diastase zugegeben.

Am nächsten Tag erfolgte die Messung, zunächst wurden alle Proben auf 2 x 5 mL aufgeteilt und mit jeweils 1 g KCl versetzt. Zu jeweils einer der 5 mL Proben wurde 1 mL einer 0,12% Kaliumhexacyanoferrat(III) in 10n NaOH hinzugefügt und 90s lang geschüttelt, nach 30s folgten 0,1 mL H₂O₂ und 3 Tropfen NaH₂PO₄·H₂O. Zu den anderen 5 mL-Proben wurden lediglich 1 mL 10n NaOH zugegeben. Danach wurden alle Proben mit 5 mL Isobutanol 30s lang ausgeschüttelt. Die Isobutanolphasen wurden in Epruvetten überführt und rasteten im Kühlraum noch für 20 Minuten. Anschließend wurde bei einer Excitation von 365 nm die Emission bei 436 nm gemessen.

Für die Berechnung des Thiamingehaltes wurde die Emission der Probenlösung minus der Emission der Blindlösung mit der Emission der Standardlösung verglichen.

4.4.3 Messung des Stickstoffgehaltes

Die Methode der Messung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldhal wurde dem *Schweizerischen Lebensmittelbuch* (2005) entnommen [42]. Bei dieser Methode wird der gesamte, in organischen Verbindungen aus Lebensmitteln zumeist in Proteinen, vorkommende Stickstoff mit konzentrierter Schwefelsäure mineralisiert und in Ammonium-Ionen umgewandelt. Diese lassen sich mit Hilfe einer stärkeren Base als Ammoniak freisetzen, welches während einer Wasserdampfdestillation aufgefangen wird und anschließend durch Titration bestimmt wird.

Der große Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, den gesamten enthaltenen Stickstoff zu messen, allerdings ohne Aufschluss über die genaue Quelle. Möchte man den Gesamtproteingehalt eines Lebensmittels bestimmen, muss mit einem statistisch erhobenen Faktor multipliziert werden.

Vorgehensweise:

- 1) **Aufschluss:** ca. 0,5 g Probe wurden eingewogen und mit stickstofffreien Papierschliffchen in Kjeldhalkolben überführt und mit 50 mL H₂SO₄, sowie zwei vorgefertigten Kjeldhal-Katalysatorgemischen in Tablettenform zu je 5 g versetzt (Katalysator enthielt: TiO₂, Stearinsäure, K₂SO₄ und CuSO₄·5 H₂O). Diese Lösung wurde vorsichtig erhitzt und über zwei Tage unterhalb des Siedepunkts gehalten bis eine klare Lösung vorlag. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit wenig Wasser verdünnt und in einen 250 mL-Messkolben überführt. In diesem wurde dann in mehreren Zwischenschritten auf 250 mL aufgefüllt.

- 2) Destillation:** Zunächst wurden 20 mL einer vorbereiteten Borsäure-Indikatorlösung in das Auffanggefäß der Destillationsapparatur gefüllt (Die Lösung bestand aus 1 L Wasser mit 20 g H_3BO_3 zu denen noch 7 mg Methylrot und 35 mg Bromkresolgrün gelöst in 40 mL Ethanol hinzugegeben wurden). Das Gefäß wurde unter den Auslass des Kühlers gestellt, sodass die Spitze des Auslasses in der Lösung versenkt war. 25 mL der Aufschlusslösung wurden anschließend in die Apparatur eingebracht und 15 mL 10 M NaOH hinzugegeben. Dieses Gemisch wurde destilliert bis mehr als 60 mL im Auffanggefäß vorhanden waren und der Umschlagpunkt von rot nach blau erreicht war. Danach wurde das Gefäß abgesenkt bis die Spitze des Kühlers nicht mehr in die Lösung reichte und noch eine Minute weiterdestilliert, sowie die Spitze mit Wasser abgespült.
- 3) Titration:** Das erhaltene Destillat wurde mit 0,1 N H_2SO_4 bis zum Umschlagpunkt von blau nach grau-braun titriert. Der Verbrauch der Blindprobe wurde von dem Verbrauch der Probenlösungen abgezogen um das Ergebnis zu errechnen.

4.4.4 Messung des Wassergehaltes

Die Messung des Wassergehaltes des Bierpulvers erfolgte mittels Karl-Fischer-Titration [43]. Hierbei wird ausgenutzt, dass SO_2 und I_2 nur unter Verbrauch von Wasser zu SO_4^{2-} und I^- reagieren können; liegt kein Wasser mehr vor verbleibt freies I_2 im Titrierkolben. Die Lösung schlägt von farblos zu gelb um.

Die zu untersuchende Probe wurde in wasserfreiem Methanol gelöst. Als Titrant wurde eine fertige Ein-Komponentenlösung verwendet: **CombiTitrant 5** der Firma Merck, 1 mL $\triangleq$ ca. 5 mg H_2O . Es enthielt SO_2 , I_2 und eine Base.

Da Wasser überall vorhanden ist, musste eine gründliche Vortrocknung durchgeführt werden um keine verfälschten Ergebnisse zu erhalten. Die verwendete Bürette wurde zunächst für 15 Minuten im Trockenschrank bei 70°C erhitzt und im Anschluss mit Methanol gespült. Während des Titrationsvorgangs wurde weiters ein Trockenrohr verwendet. An der Auslassspitze wurde mit Hilfe eines Guko-Satzes abgedichtet. Um trotzdem noch vorhandenes Wasser nicht in die Messergebnisse einfließen zu lassen wurde bei jeder Anwendung noch der Faktor, der in der Bürette vorhandenen Lösung, mit einer Wasser in Methanol-Standardlösung überprüft.

Der zur Lösung der Probe verwendete Methanol, wurde in der Apparatur vor Zugabe der Probe vorgetrocknet, indem Titrationslösung bis zum Umschlagpunkt zugegeben wurde. Um sichere Abdichtung zu gewährleisten wurde ein Magnetrührer verwendet.

Vorgehensweise: ca. 5 mg Probe von direkt zuvor gesprühgetrocknetem Bierpulver wurden zügig zu dem vorgetrocknetem Methanol hinzugegeben und für 1 Minute verrührt. Danach wurde bis zum Umschlagpunkt titriert.

4.5.5 Messung des Maltosegehaltes

Die Messung des Restgehaltes an Maltose erfolgte enzymatisch mittels einer Testkombination für Maltose, Saccharose und D-Glucose, hergestellt von der Firma Boehringer Mannheim / R-Biopharm (Artikelnummer: 11 113 950 035).

Das Grundprinzip ist eine differentialanalytische Betrachtung der Umsetzung der Probe mit mehreren Enzymen, wodurch die Konzentration der Inhaltsstoffe rückgerechnet werden kann:

In einem Teil der Probe werden Maltose und Saccharose durch das Enzym Maltase (bzw. α -Glucosidase) in zwei Moleküle D-Glucose oder D-Glucose und D-Fructose gespalten [44]. In einem Zweitem wird lediglich Saccharose mit β -Fructosidase in D-Glucose und D-Fructose gespalten. Eine dritter Teil wird vorerst noch nicht umgesetzt um lediglich die bereits enthaltene D-Glucose zu ermitteln.

Die in diesen Proben vorliegende D-Glucose wird mit Adenosintriphosphat (ATP) und Fructohexokinase zu D-Glucose-6-phosphat umgesetzt. Im Anschluss wird von dem Enzym Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase spezifisch Glucose-6-phosphat und Nictotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat (NADP) zu D-Gluconat-6-phosphat und NADPH umgesetzt.

Bei jeder der Proben kann nun photometrisch der NADPH-Gehalt gemessen werden und die Konzentration von Glucose daraus geschlossen werden. Der Gehalt an Maltose und Saccharose kann rückgerechnet werden.

4.4.5 Bestimmung der Trockenmasse durch Trocknung im Trockenschrank

100 mL entgastes Bier wurden bei 40°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden jeweils drei Proben parallel getrocknet und im Anschluss gewogen.

5. Ergebnisse

5.1 Überblick

In Kapitel 3.2 wurde bereits beschrieben, dass der Ablauf eines Sprühtrocknungsvorganges über mehrere Parameter beschrieben wird. Bei der Abbildung der Ergebnisse müssen zusätzlich noch die messbaren Parameter des Produktes mit einbezogen werden. Um hier eine sinnvolle Abbildung zu erreichen, wurde für die Darstellung der Ergebnisse jeweils zwei Parameter gegeneinander aufgetragen und oft noch ein Dritter zur Gruppierung hinzugezogen.

Volumenstrom 550 und 670 sind jeweils in cm^3/s ; Die **Leistung des Aspirators** konnte von **1 bis 20** eingestellt werden. **20 entspricht der maximalen Leistung**. In den folgenden Abbildungen sind Temperatur- und Gewichtsangaben **Einzelwerte**. Messwerte, wie die Gehalte an Bitterstoffen, Maltose, Glucose, Saccharose, Wasser, Stickstoff und Thiamin wurden jeweils dreimal gemessen und als **Mittelwert** dargestellt.

5.2 Zusammenhänge Ausbeute/Temperatur bei verschiedenen Volumenströmen

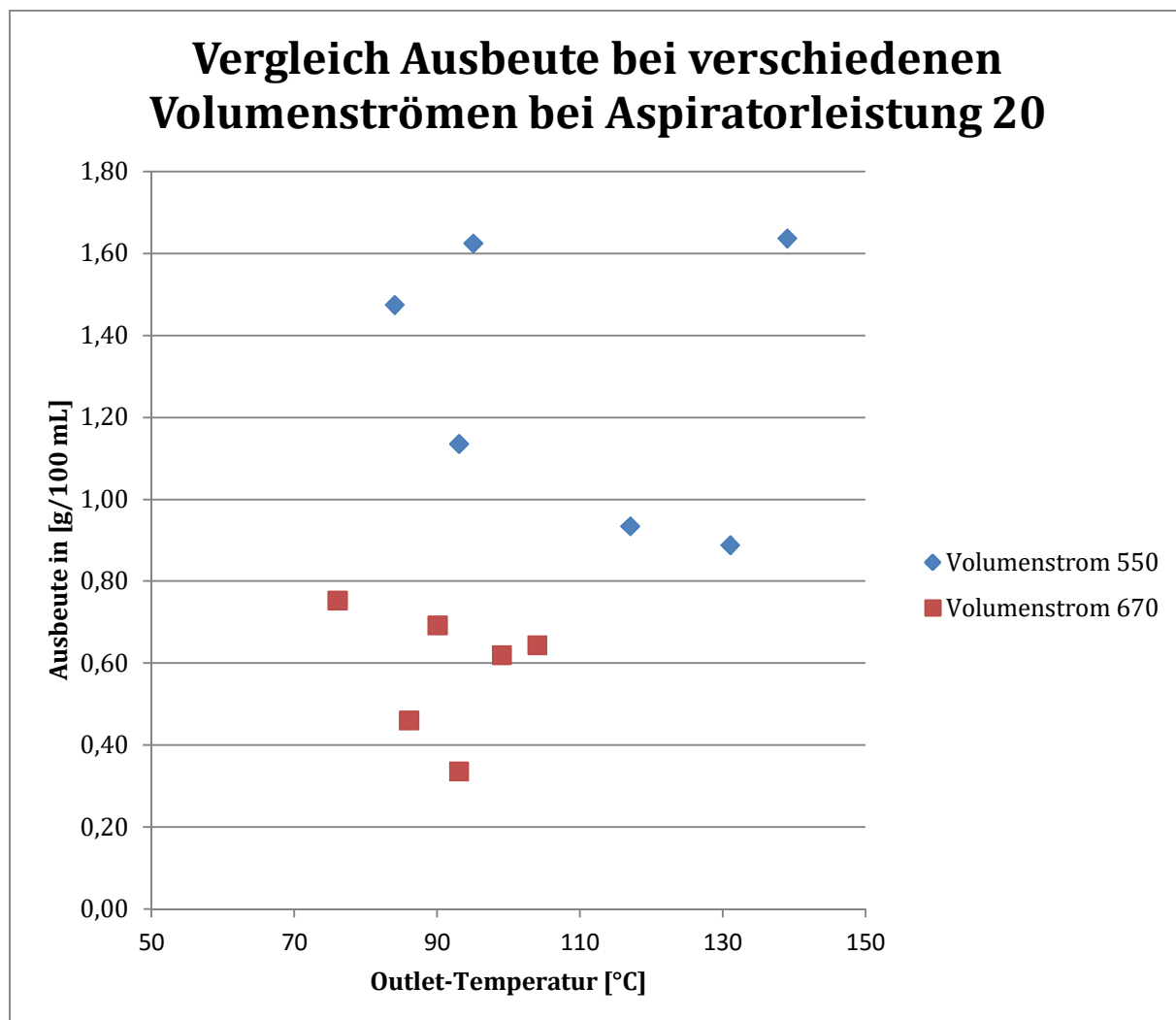


Abbildung 6 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen bei Aspiratorleistung 20

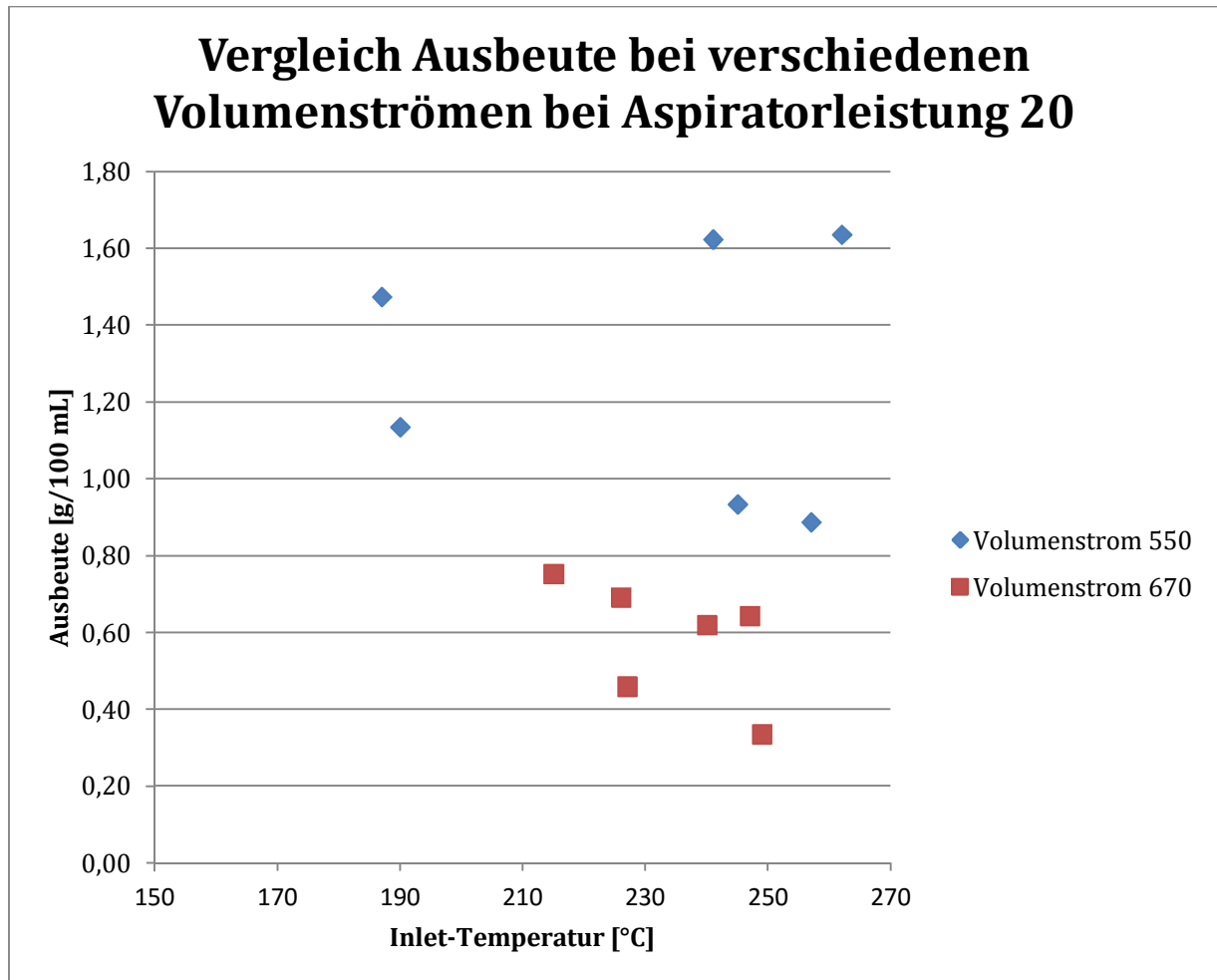


Abbildung 7 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen bei Aspiratorleistung 20

Niedriger Volumenstrom, und damit niedrigere Geschwindigkeit und niedrigerer Feststoffanteil pro cm^3 begünstigt die Ausbeute. Erhöhung der Eingangstemperatur führt zu niedriger Ausbeute, da der Wasseranteil im erhaltenen Pulver weiter absinkt.

5.3 Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen und Eingangstemperaturen

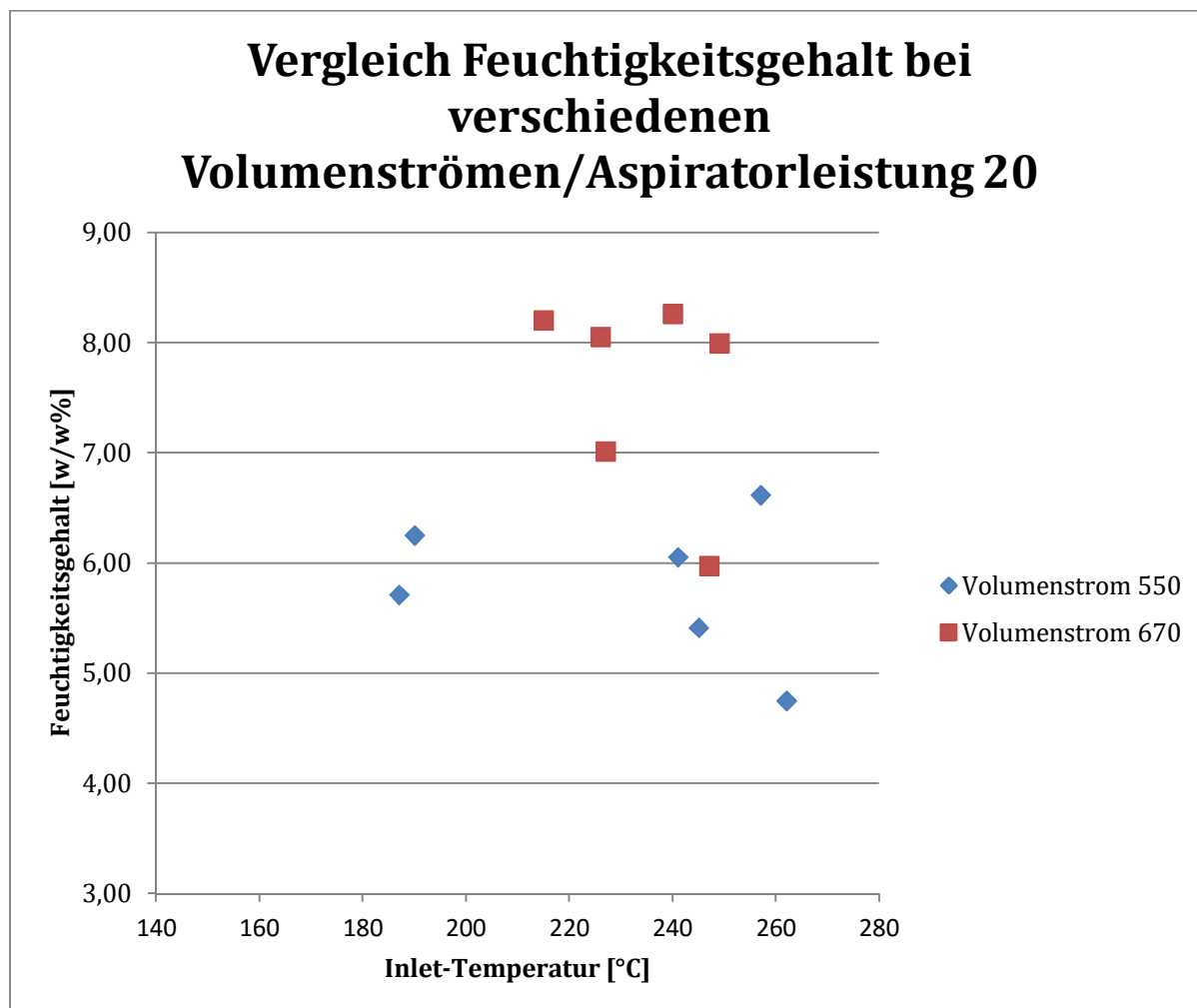


Abbildung 8 Vergleich Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20

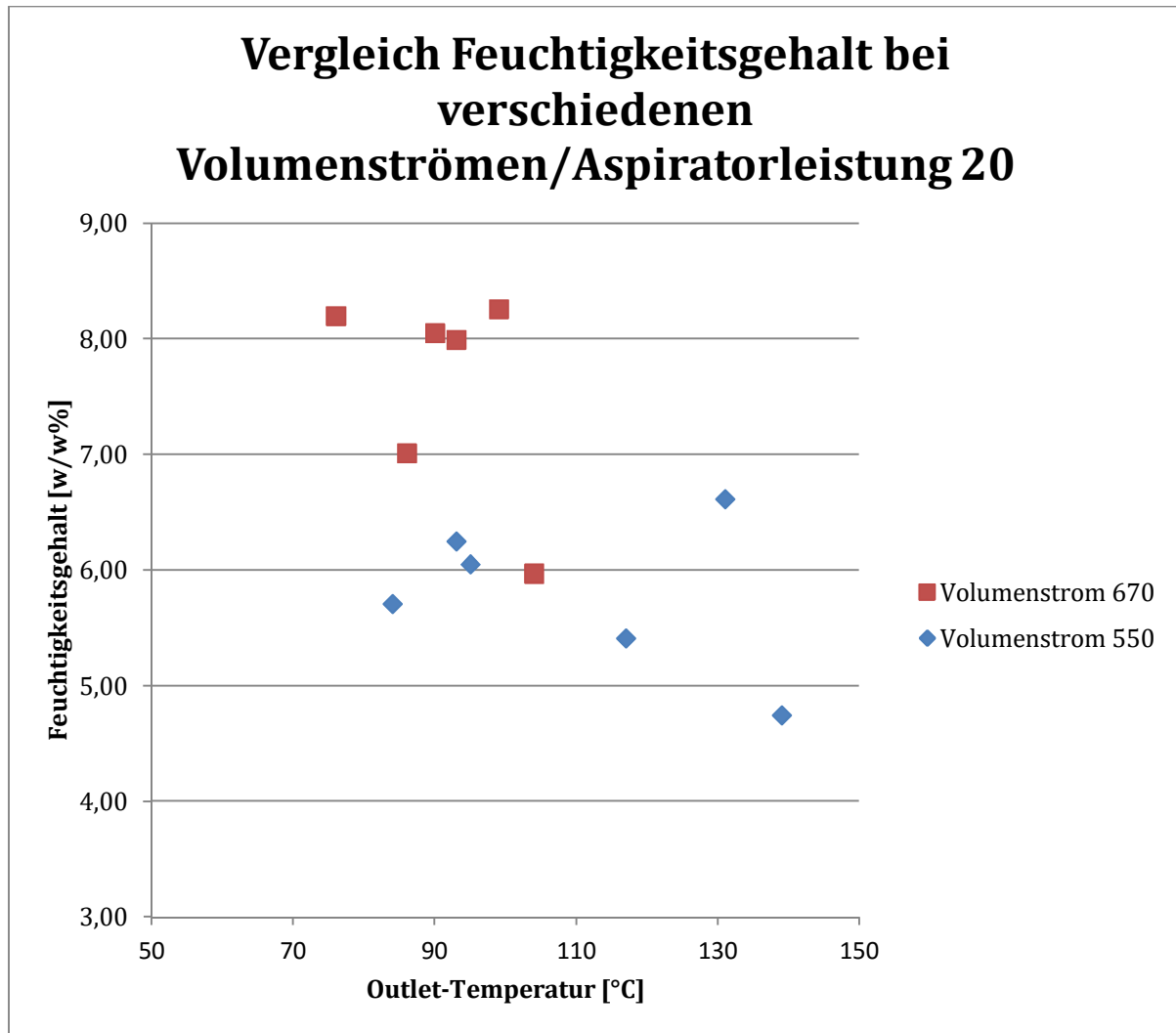


Abbildung 9 Vergleich Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20

Da bei höherem Volumenstrom mehr Wärme im gleichen Zeitraum eingetragen wird, sieht das man das erwartbare Ergebnis, eines erhöhten Feuchtigkeitsgehaltes. Bei maximaler Aspirationsleistung ist allerdings ebenfalls erkennbar, dass auch bei niedriger Inlet-Temperatur niedrige Restwassergehalte erzielt werden können.

5.4 Korrelation des Feuchtigkeitsgehaltes und der Ausbeute

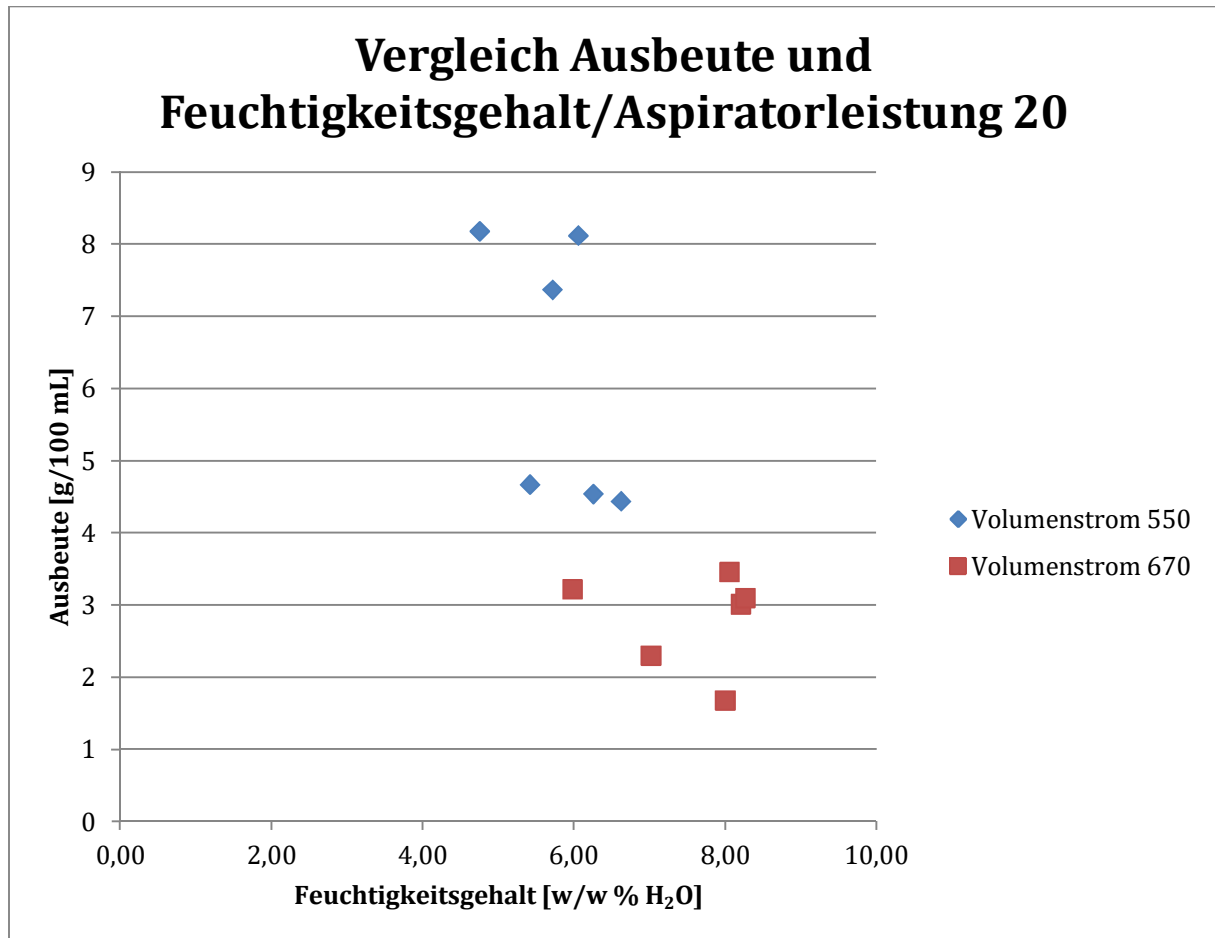


Abbildung 10 Vergleich Ausbeute und Feuchtigkeitsgehalt/Aspiratorleistung 20

Es ist auch im Zusammenhang zwischen Ausbeute und Feuchtigkeitsgehalt gut erkennbar, dass höherer Volumenstrom weniger Wärmeeintrag pro mL bedeutet, und damit höhere Restfeuchtigkeitsgehalte bedingt. Die Vergleichbarkeit innerhalb eines Clusters desselben Volumenstromes, ist allerdings nicht gegeben, da hier verschiedenen Eingangstemperaturen angewandt wurden.

5.5 Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen und Eingangstemperaturen

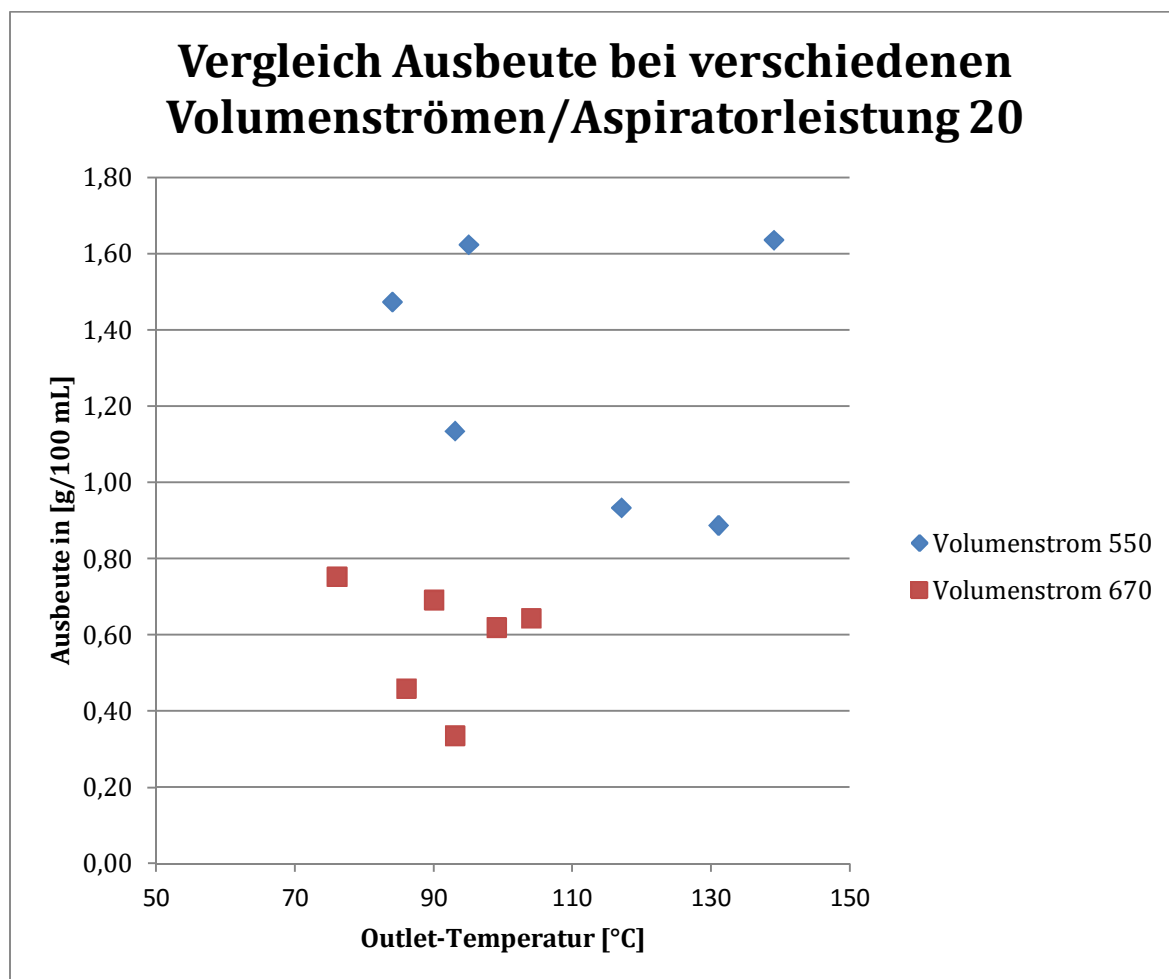


Abbildung 11 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20

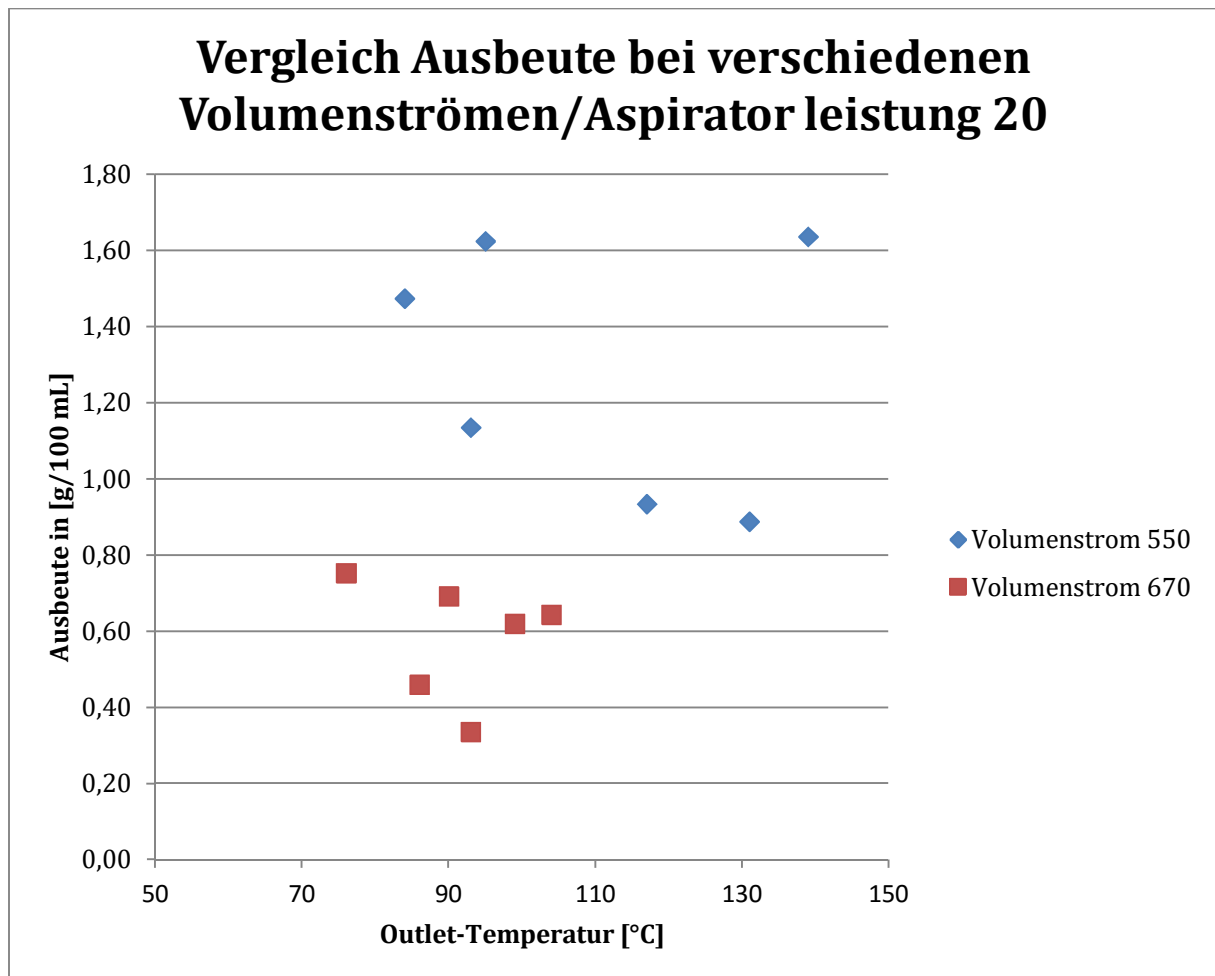


Abbildung 12 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20

Es ist deutlich erkennbar, dass die Ausbeute bei niedrigerem Volumenstrom höher ist. Ausschlaggebend hierfür sind:

- Verweilzeit: Bei niedrigerem Volumenstrom ist die Durchflussgeschwindigkeit verringert und somit die Verweilzeit erhöht, wodurch ein der Wärmeeintrag pro mL erhöht wird.
- Korngrösse: durch einen erhöhten Volumenstrom wird zwar die Entstehung von Teilchen geringer Korngrösse begünstigt, gleichzeitig aber deren Abscheidung erschwert.

Der Einfluss der Eingangstemperatur auf die erzielte Ausbeute scheint auf den ersten Blick nicht gegeben, es wird aber sehr wohl höhere Ausbeute bei höherer Temperatur erzielt. Bei niedrigeren Eingangstemperaturen ist allerdings der Restwassergehalt höher, was einen ausgleichenden Effekt bewirkt.

5.6 Ausbeute und Feuchtigkeitsgehalte bei verschiedenen Aspiratorleistungen

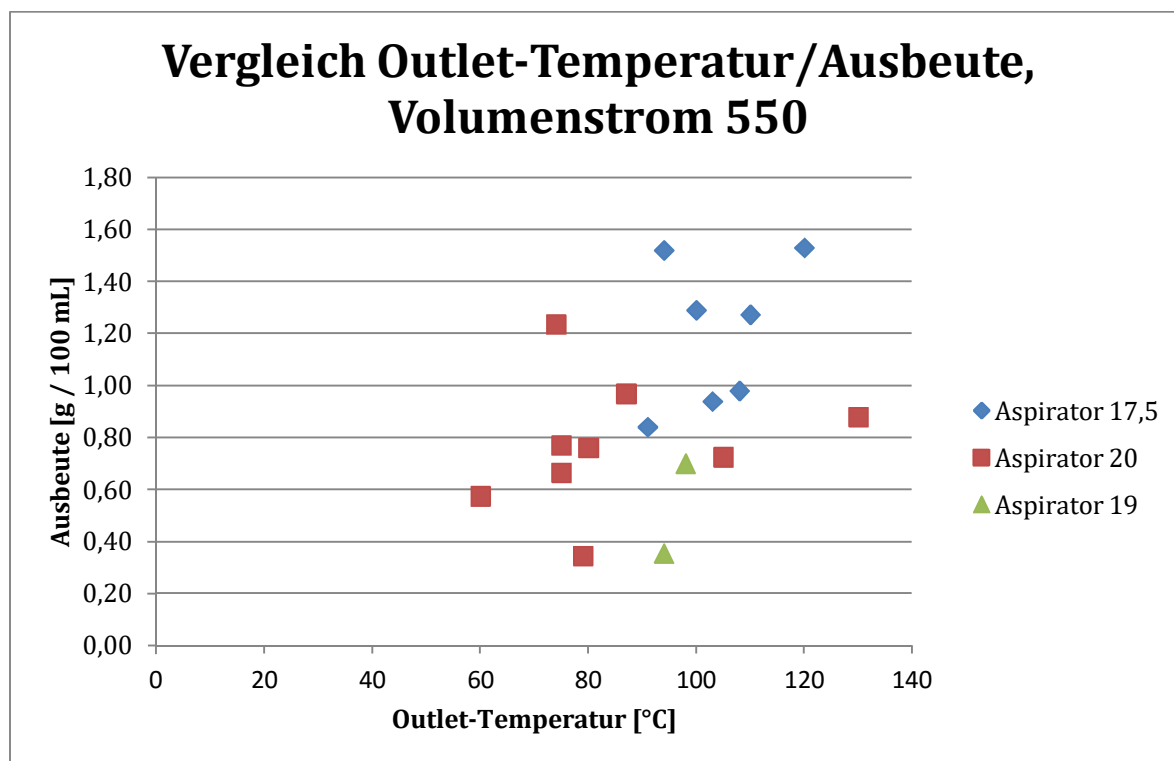


Abbildung 13 Vergleich Outlet-Temperatur/Ausbeute, Volumenstrom 550

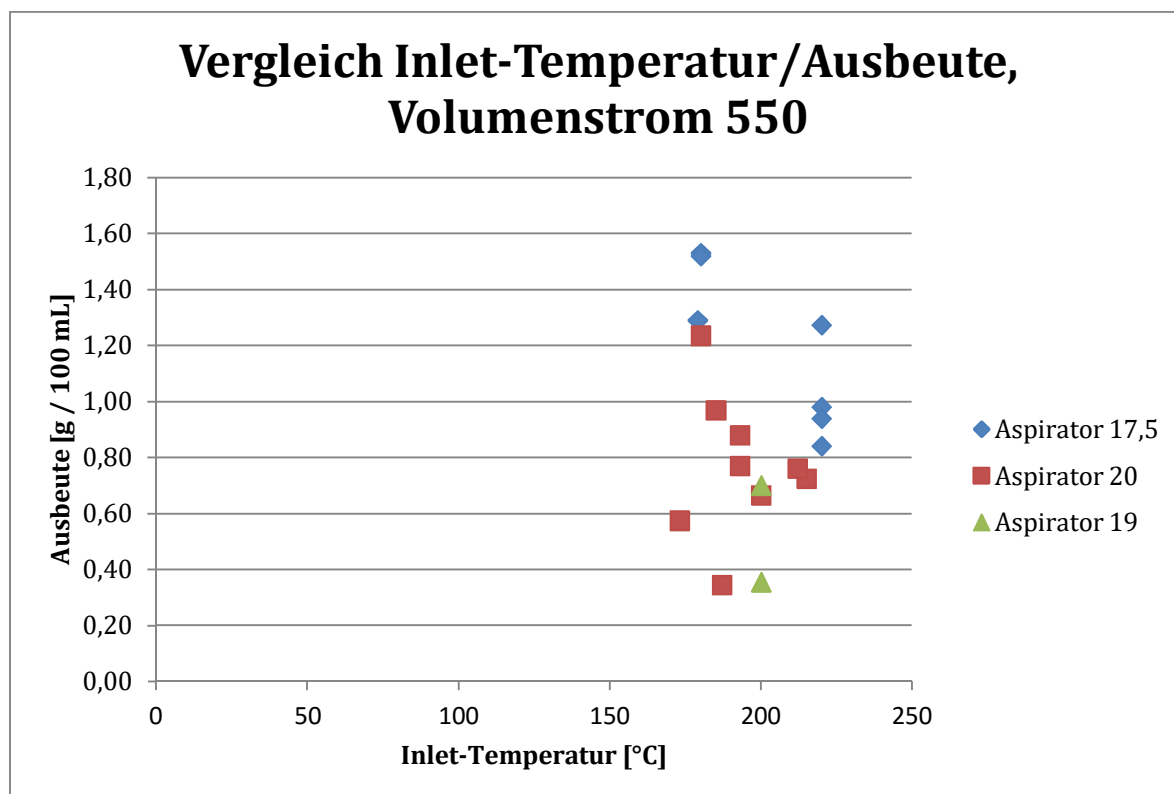


Abbildung 14 Vergleich Inlet-Temperatur/Ausbeute, Volumenstrom 550

Eine Verringerung der Aspirationsleistung führt zu einer erhöhten Verweildauer des Sprühguts im Trocknungszyylinder und im Zyklon. Das erhöht den äquivalenten Wärmeeintrag und erhöht die Ausbeute.

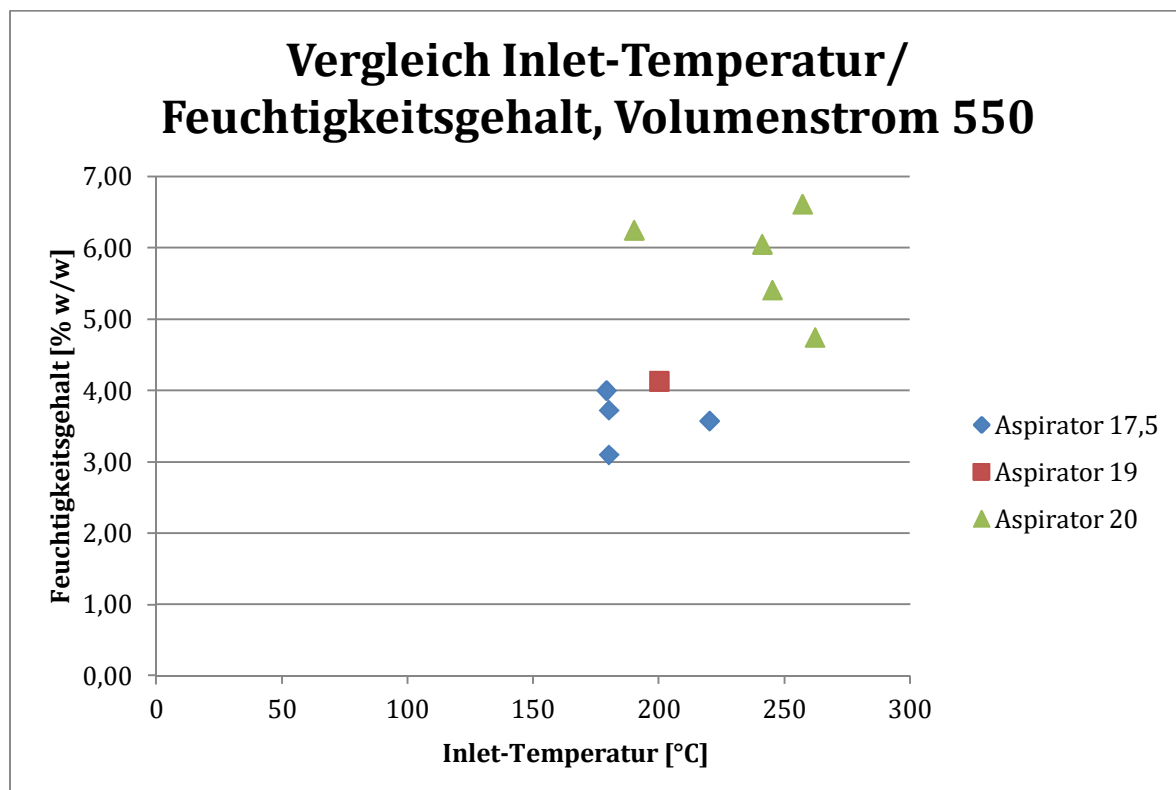


Abbildung 15 Vergleich Inlet-Temperatur/ Feuchtigkeitsgehalt, Volumenstrom 550

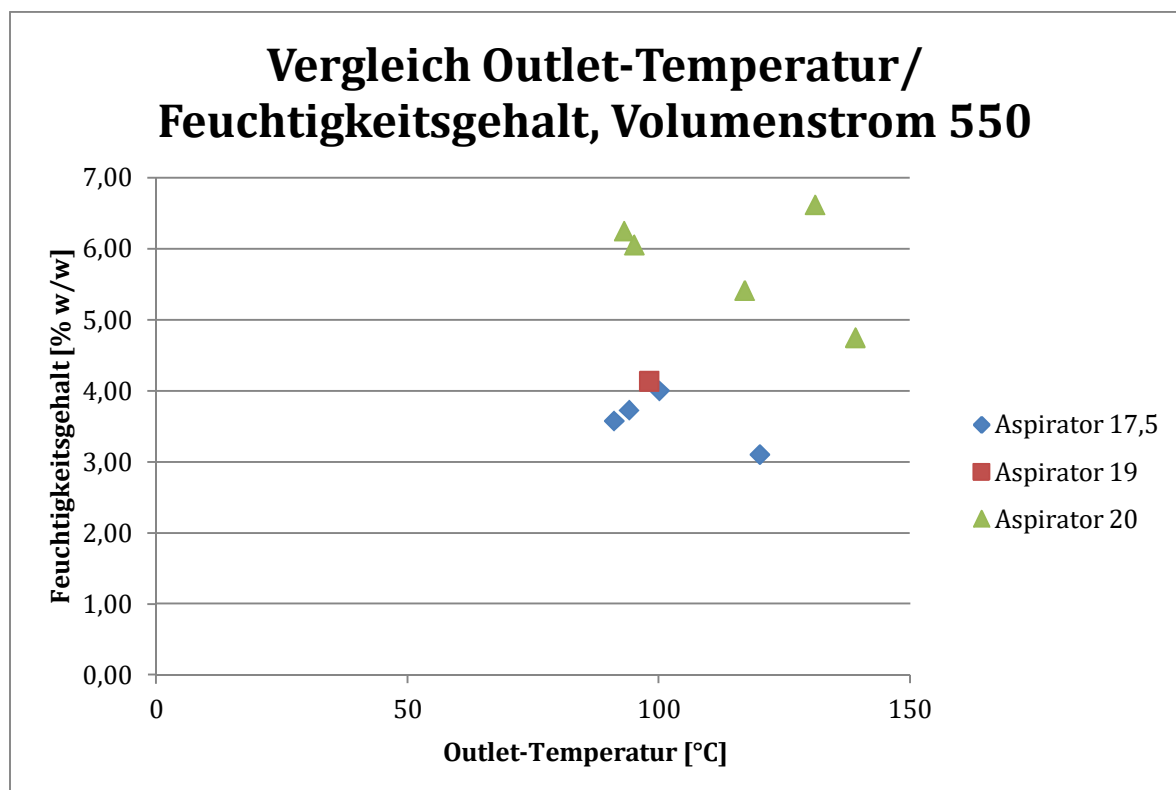


Abbildung 16 Vergleich Outlet-Temperatur/ Feuchtigkeitsgehalt, Volumenstrom 550

Derselbe Effekt ist im Bezug auf den Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers beobachtbar: durch die verringerte Ansaugleistung am Ende der Apparatur wird die Verweildauer erhöht und der Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers verringert.

5.7 Inhaltstoffe des Bierpulvers

Die erwartbare Trockenmasse lag bei ca. 2g/50 mL beziehungsweise 40g/L.

	Volumen in mL	Auswaage in g	%
Bierprobe 1	50	2,1	4,17
Bierprobe 2	50	1,9	3,79
Bierprobe 3	50	1,8	3,59

Bei allen drei Proben wurde eine separate Bierprobe verwendet und jeweils drei Proben entnommen und getrocknet. Die Auswaagen sind als Mittelwerte angegeben.

5.7.1 European Bitterness Units

Bittereinheiten (Bitterness Units) sind definiert als 1 mg / L Iso- α -Säuren; im Rahmen dieser Arbeit wurden immer European Bitterness Units (EBU) gemessen. Da die Stabilität der Bitterstoffe während des Sprühtrocknungsvorgangs im Vordergrund stand, wurde bei jeder Probe zunächst der Bitterstoffgehalt vor der Trocknung gemessen um den Bitterstoffgehalt in Prozent der Ausgangsmenge angeben zu können.

Dies war auch notwendig um die Schwankung des Bitterstoffgehaltes in den Ausgangsproben zu berücksichtigen. Diese entstehen da die enthaltenen Bitterstoffe während der Lagerung natürliche Autodegradationsprozesse durchlaufen, die auch einen wesentlichen Faktor für die Haltbarkeit darstellen. [45] Weiters sind Schwankungen durch den Brauprozess zu erwarten.

Der Vergleich des Bitterstoffgehaltes des Pulvers mit dem der Bierprobe wurde zweimal berechnet, einmal nur abhängig vom Gehalt des Pulvers pro Gramm und einmal normalisiert auf eine erwartbare Trockenmasse von 20g pro 500ml. Die Überlegung dahinter ist, dass bei Verwendung des Pulvers nicht zwingend von einer Rückmischung auf die Ausgangskonzentration ausgegangen werden muss. Sollten die gewünschten Eigenschaften bei bestimmten Parametern gegeben sein, aber die Ausbeute zu gering, könnte auch eine größere Menge eingesetzt werden.

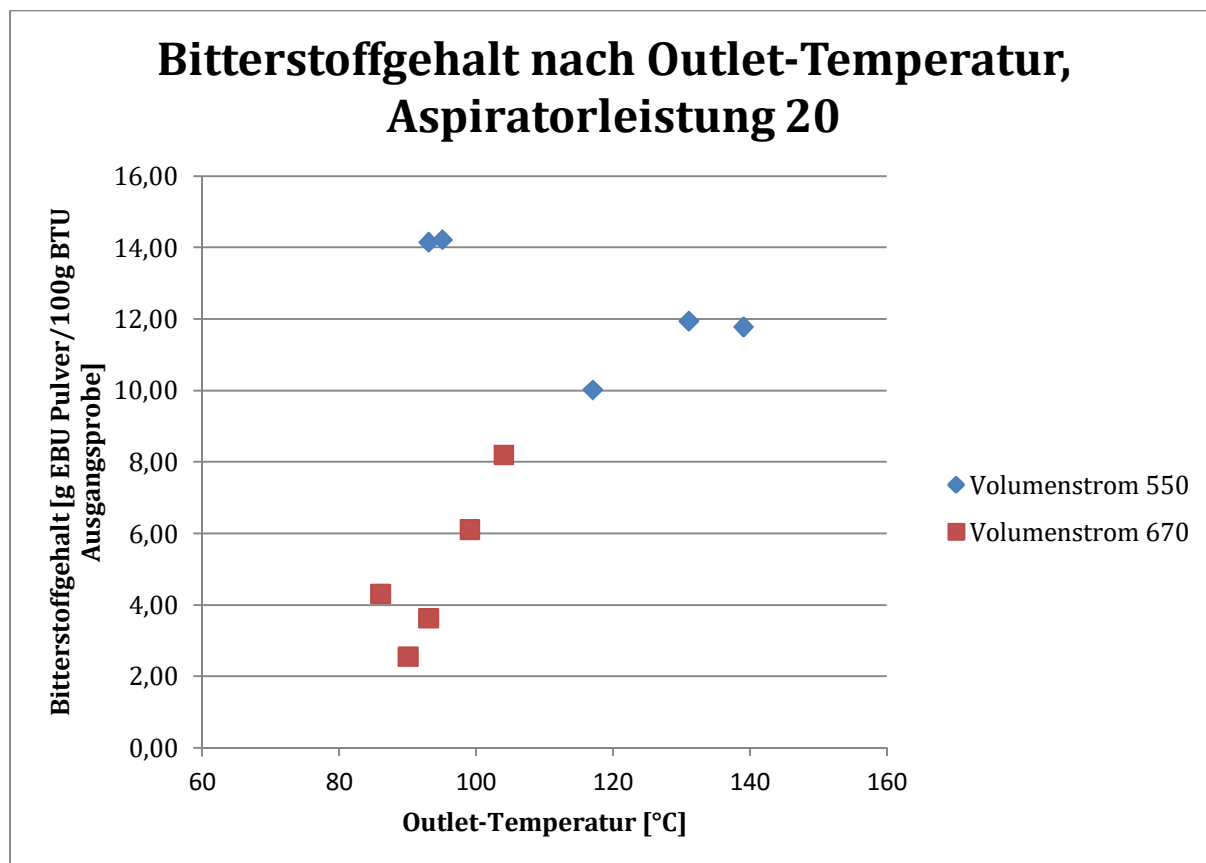


Abbildung 17 Bitterstoffgehalt nach Outlet-Temperatur, Aspiratorleistung 20

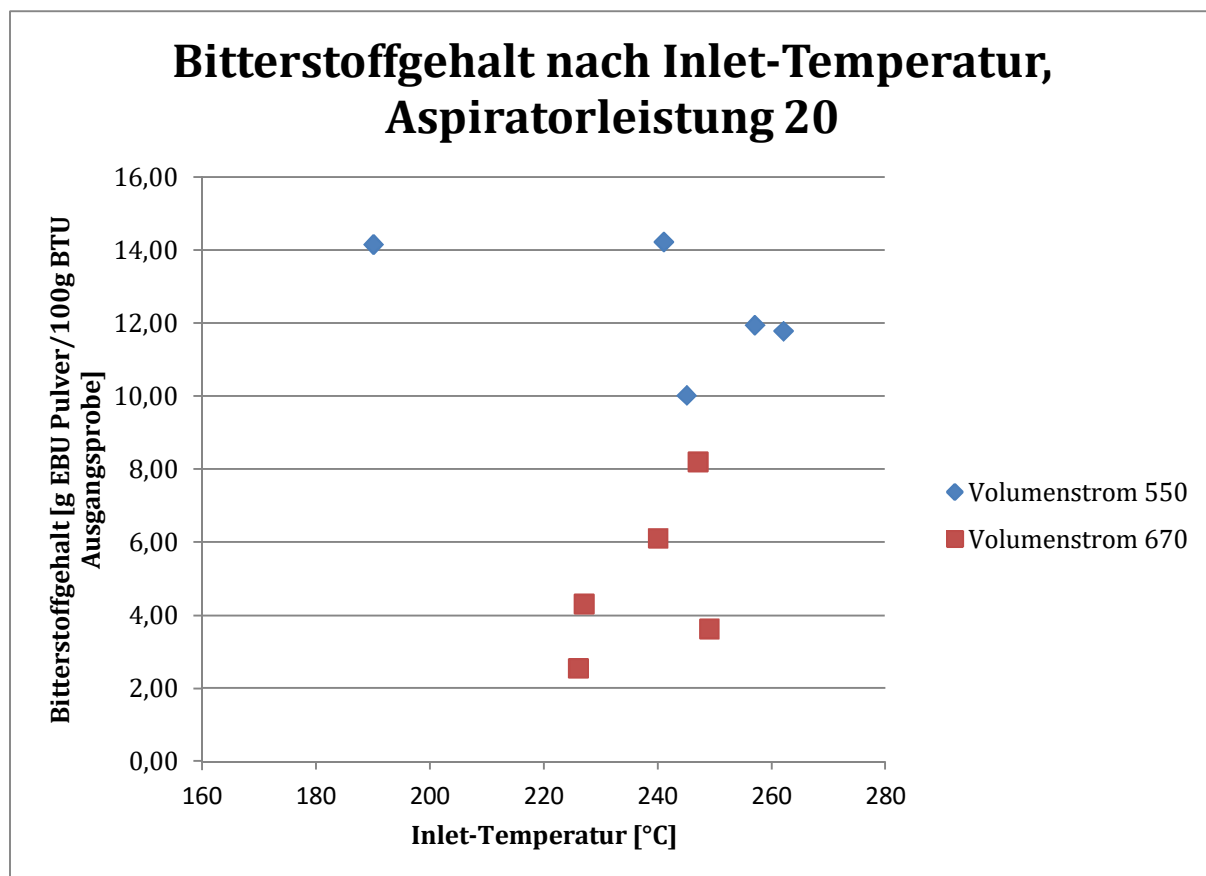


Abbildung 18 Bitterstoffgehalt nach Inlet-Temperatur, Aspiratorleistung 20

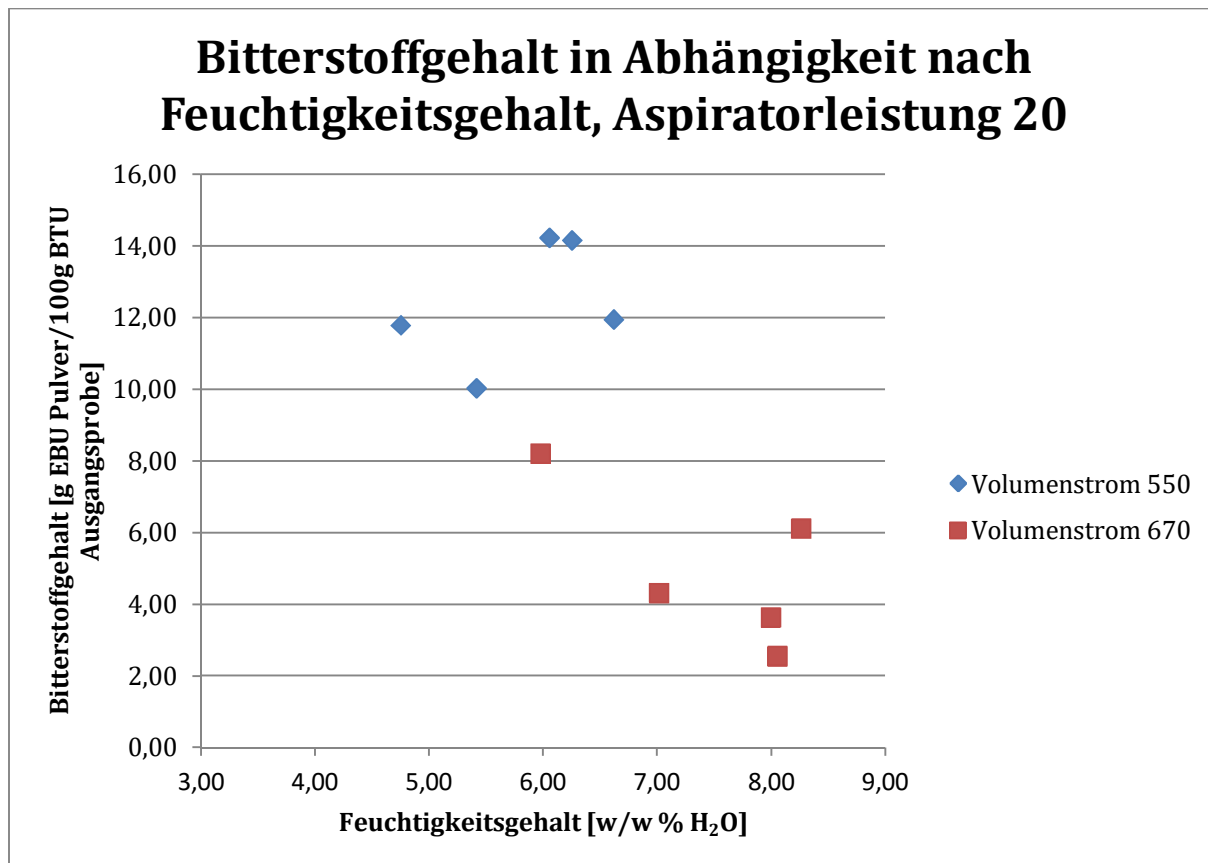


Abbildung 19 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt, Aspiratorleistung 20

Im Falle der Bitterstoffe zeigt sich, dass ein niedriger Volumenstrom von Vorteil ist. Dies liegt an der erhöhten Verweildauer im Zyklon und der verringerten Durchflussgeschwindigkeit. Deswegen ist auch eine Korrelation zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt und dem Bitterstoffgehalt erkennbar; der erhöhte Volumenstrom erhöht aus den gleichen Gründen den Feuchtigkeitsgehalt.

Bei höherem Volumenstrom ist erkennbar, dass der Bitterstoffgehalt mit steigender Temperatur zunimmt. Bei Volumenstrom 670 führt die erhöhte Trockenleistung noch zu einer Zunahme – bei Volumenstrom 550 bereits zu einer Verringerung, weil hier bereits die thermisch zersetzte Menge an Bitterstoffen die Gesamtausbeute verringert.

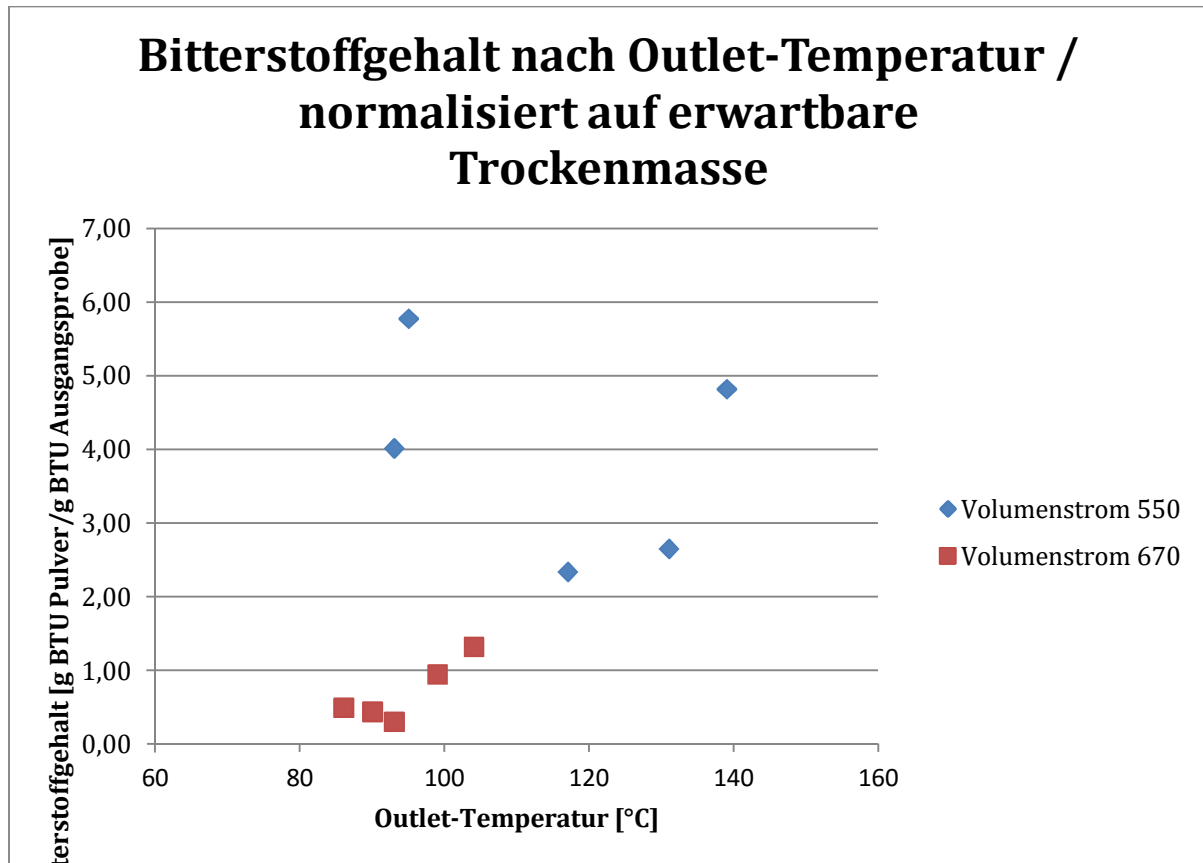


Abbildung 20 Bitterstoffgehalt nach Outlet-Temperatur / normalisiert auf erwartbare Trockenmasse

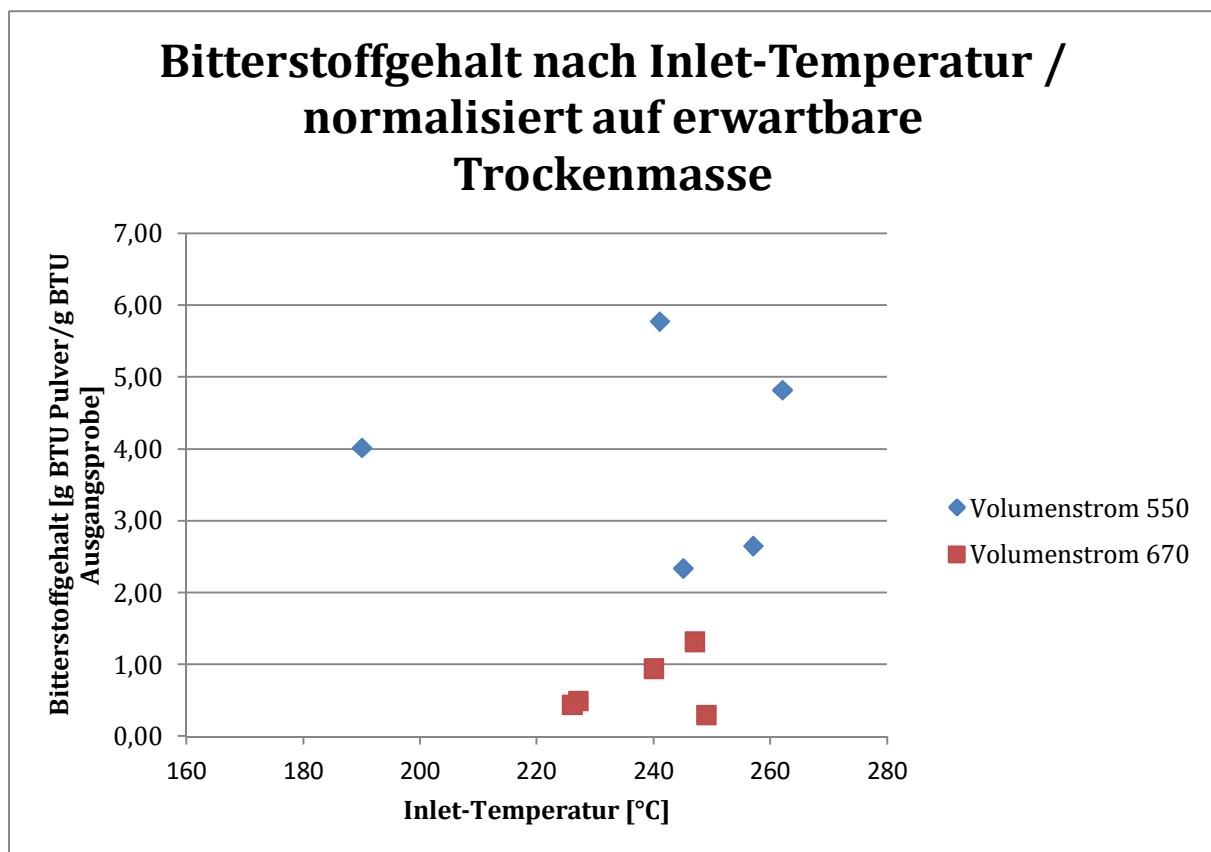


Abbildung 21 Bitterstoffgehalt nach Inlet-Temperatur / normalisiert auf erwartbare Trockenmasse

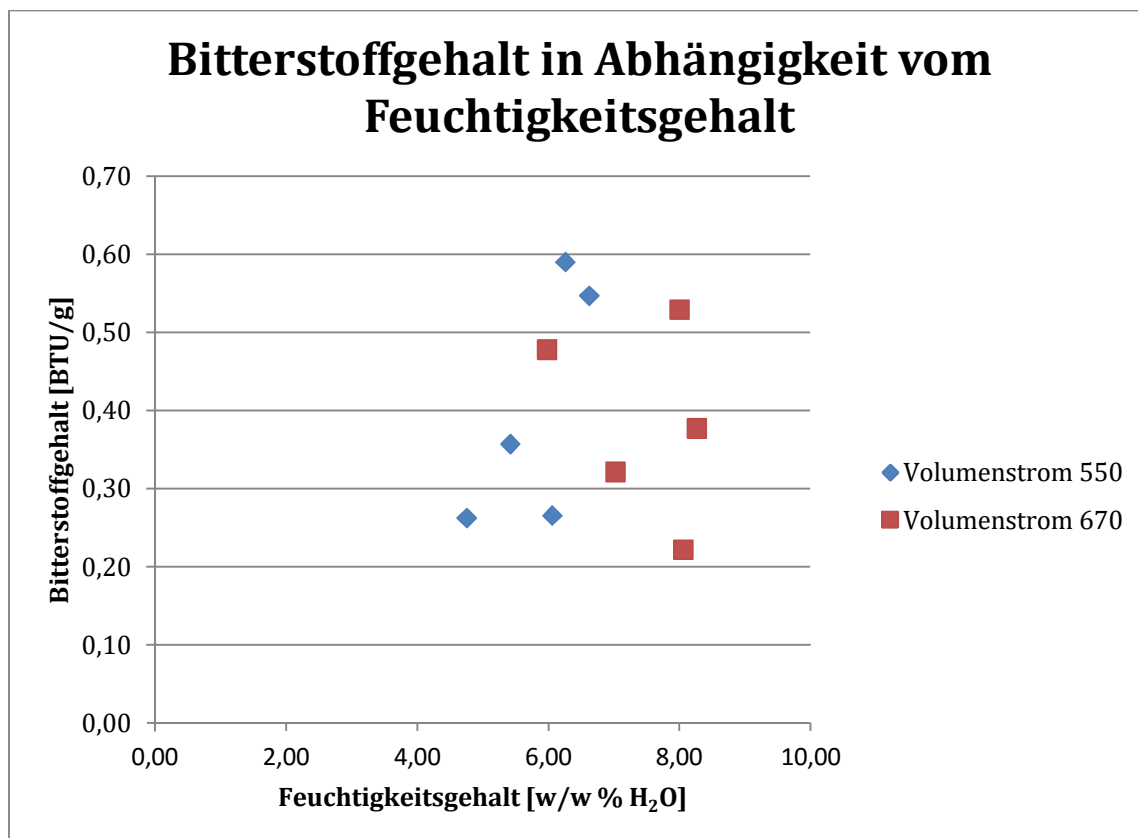


Abbildung 22 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt

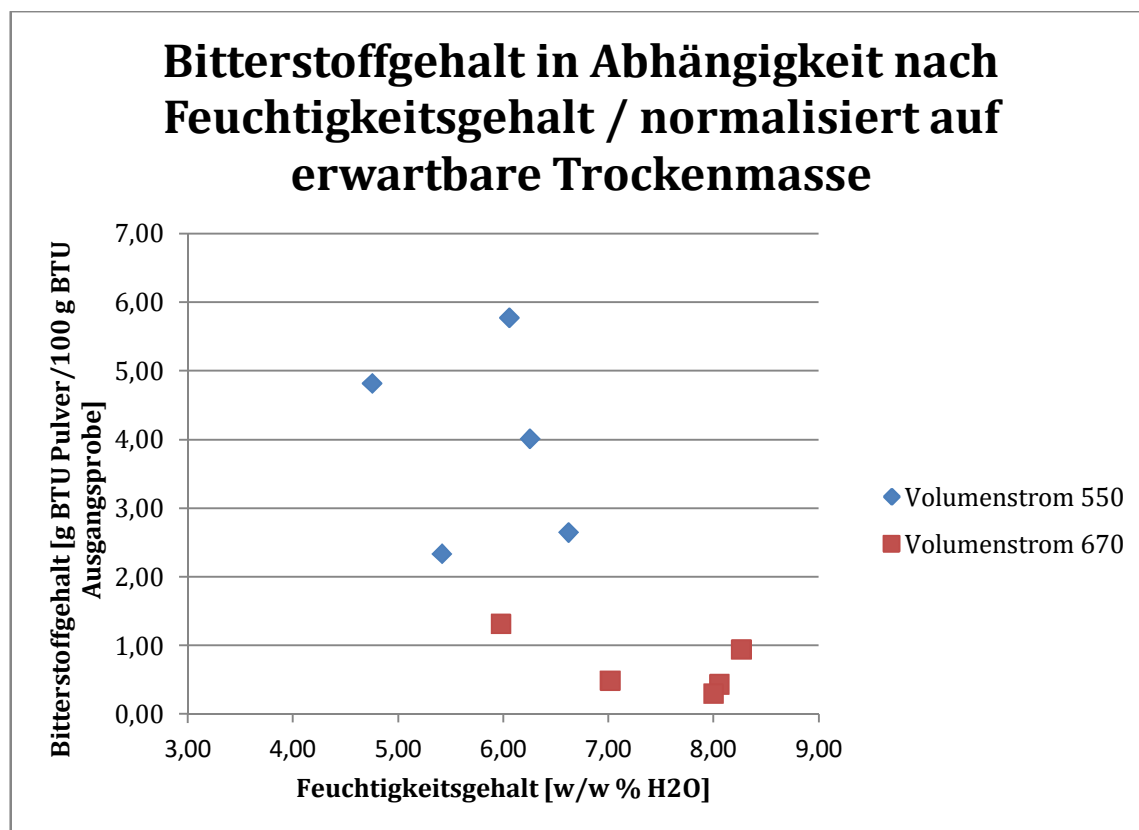


Abbildung 23 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt / normalisiert auf erwartbare Trockenmasse

5.7.2 Thiamin

Probe	µg Thiamin/100g Probe	T-Outlet [°C]	Volumenstrom [cm ³ /s]
Blindprobe	0,00		
entgastes Bier	4,29		
Standard 1 - 1 µg/100g	1,00		
Standard 2 - 0,1 µg/100g	0,14		
P45 – niedrige Temperatur	0,00	93	550
P54 – mittlere Temperatur	0,00	104	550
P57 – mittlere Temperatur	0,00	95	670
P60 – hohe Temperatur	0,00	139	550

Um herauszufinden, ob Thiamin prinzipiell per Sprühtrocknung aus Bier gewonnen werden kann, wurden vier repräsentative Proben ausgewählt: drei bei einem Volumenstrom von 550 cm³/s und niedriger, mittlerer und hoher Temperatur sowie eine bei 670 cm³/s und mittlerer Temperatur.

Bei allen gemessenen Proben lag der Thiamingehalt unter der Nachweisgrenze. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit bereits durchgeführten Messungen in anderen Lebensmitteln [46], die Kombination von hoher Temperatur, erhöhtem Druck und reichlichem Vorhandensein von Sauerstoff, erlaubt es nicht Thiamin bei Sprühtrocknung stabil zu halten.

5.7.3 Stickstoff

Probe	Stickstoffgehalt in g pro 100g	Proteingehalt in g pro 100g	Inlet-Temperatur [°C]	Outlet-Temperatur [°C]	Volumenstrom [cm ³ /s]
P44 – niedrige Temperatur	1,17	7,29	235	92	670
P45 - niedrige Temperatur	0,54	3,40	190	93	550
p54 - mittlere Temperatur	0,88	5,47	247	104	670
P57 - mittlere Temperatur	0,28	1,75	241	95	550
P60 – hohe Temperatur	0,00	0,00	262	139	550

Der Bitterstoffgehalt ist entscheidend für die Aromaeigenschaften und damit die Verwendbarkeit des Bierpulvers, der Stickstoffgehalt gibt Aufschluss über die Hochwertigkeit des Produktes. Es ist ein linearer Zusammenhang erkennbar – ein hoher Gehalt an verbleibenden Bitterstoffen im Pulver korreliert mit einem hohen Gehalt an Stickstoff.

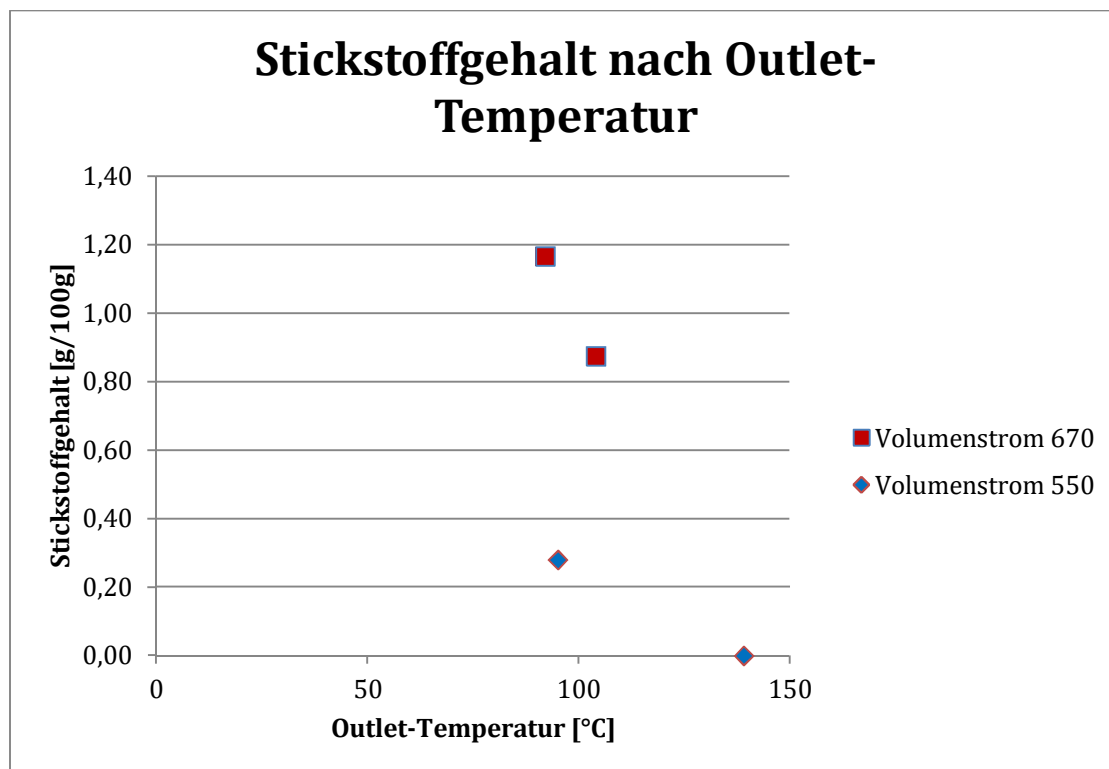


Abbildung 24 Stickstoffgehalt nach Outlet-Temperatur

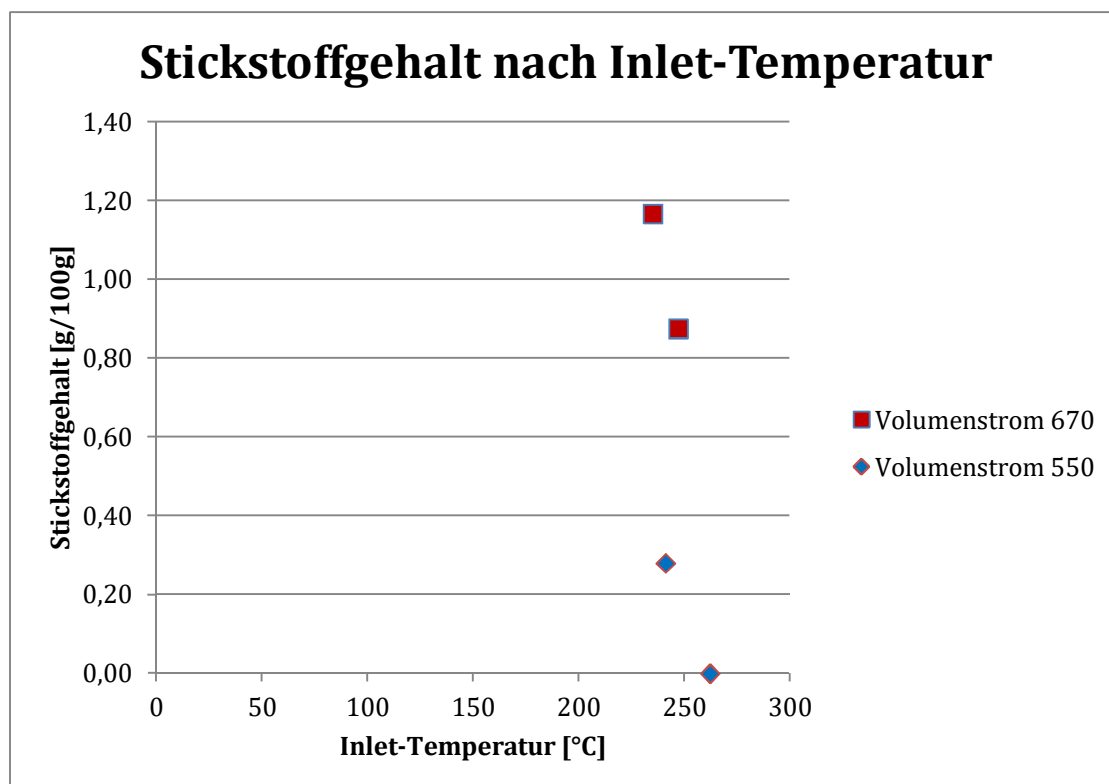


Abbildung 25 Stickstoffgehalt nach Inlet-Temperatur

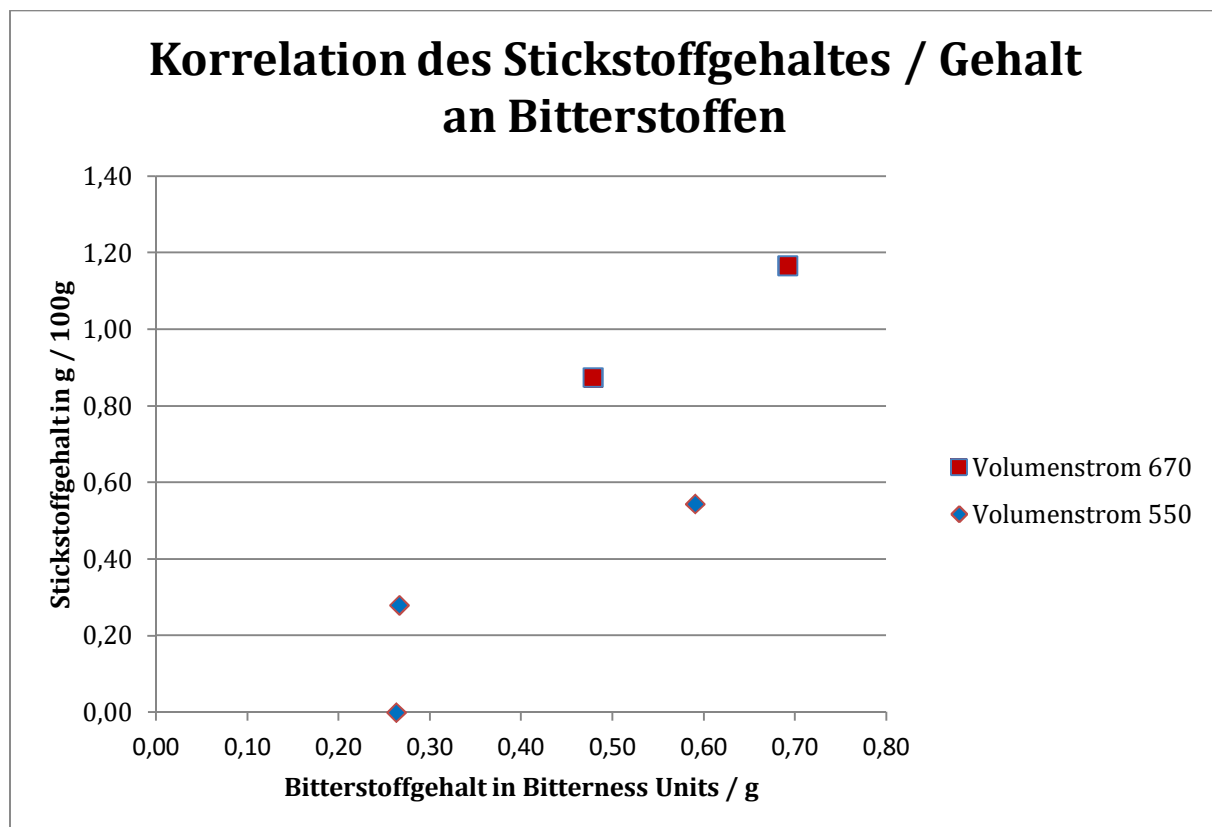


Abbildung 26 Korrelation des Stickstoffgehaltes / Gehalt an Bitterstoffen

5.7.4 Kohlenhydrate

Probe	Maltose w/w%	Saccharose w/w%	Glucose w/w%
P17 – hohe Temperatur	0,00	5,61	0,31
P21 – mittlere Temperatur	5,37	0,17	0,18
P30 – niedrige Temperatur	5,06	0,00	0,20
P30 – doppelte Einwaage	3,55	2,05	0,20
Maltoseprobe 38,2g/L	0,90	0,00	0,00

Der größte Teil an erwarteten niedermolekularen Kohlenhydraten war vor allem Maltose [47]. Erwartbar waren bis zu 15 g/L Maltose und 5 g/L Glucose. Bedingt durch Einschränkungen des Sprühtrockners, insbesondere dem Volumen des Zyklons, konnte die Abscheidung der Glucose nicht zufriedenstellend erfolgen. In keiner der Proben wurde eine zufriedenstellende Menge an Glucose gefunden, während die Maltose noch teilweise abscheidbar war.

Ebenso wurde eine reine Maltose-Lösung mit 38,2g / L (ein gemittelter Wert des durchschnittlichen Gehaltes an Maltose in einem Liter alkoholfreien Bier) getestet – hier konnte keine Abscheidung in ausreichendem Maß erfolgen.

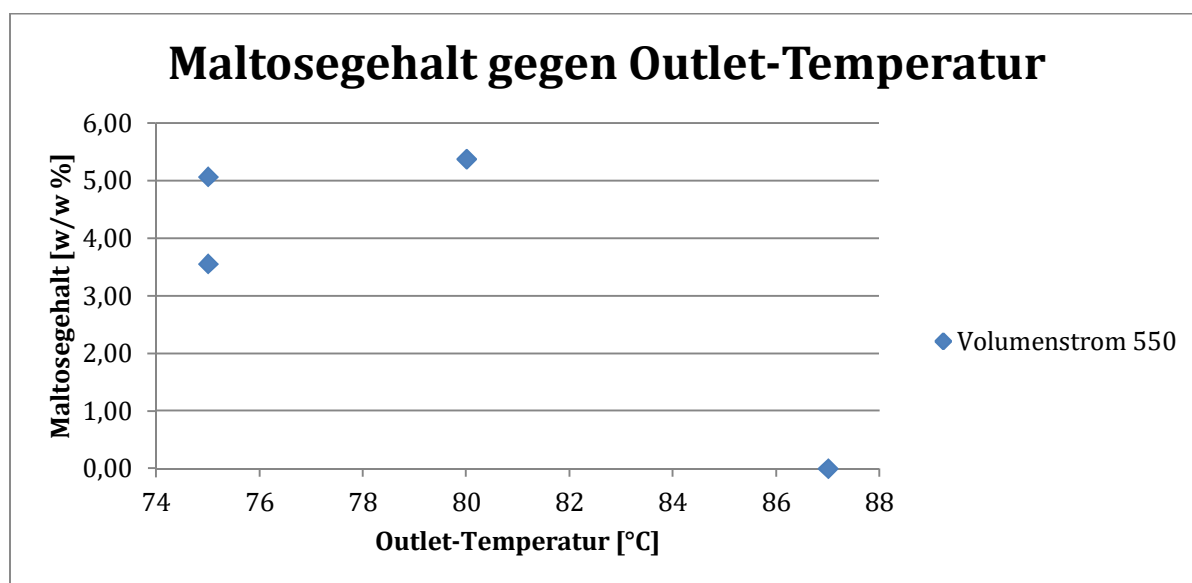


Abbildung 27 Maltosegehalt gegen Outlet-Temperatur

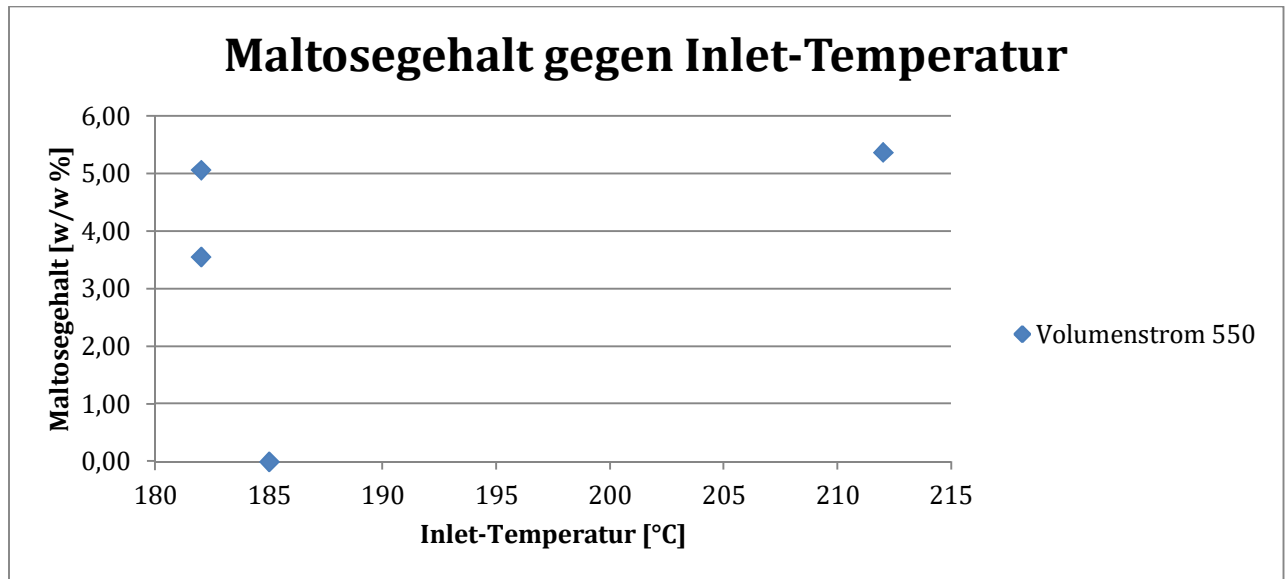


Abbildung 28 Maltosegehalt gegen Inlet-Temperatur

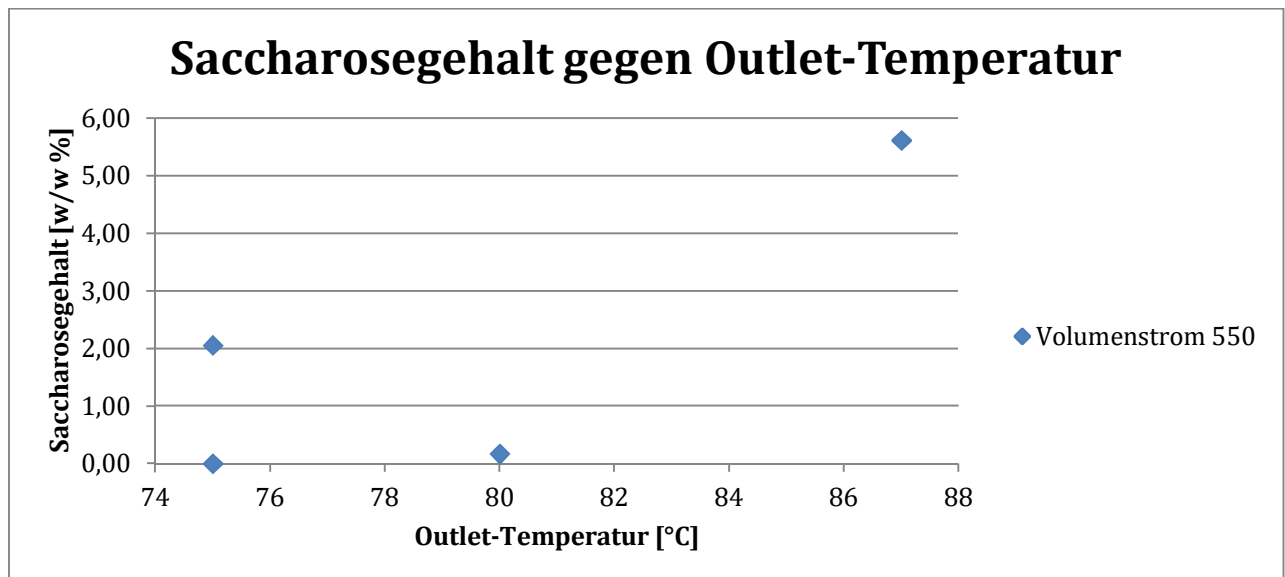


Abbildung 29 Saccharosegehalt gegen Outlet-Temperatur

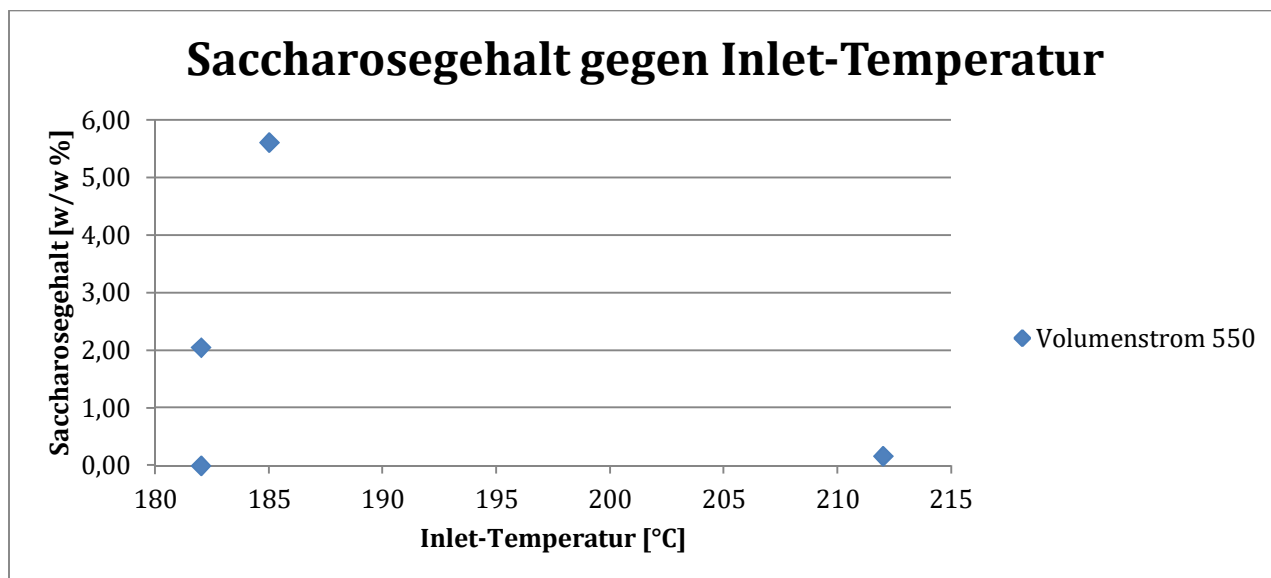


Abbildung 30 Saccharosegehalt gegen Inlet-Temperatur

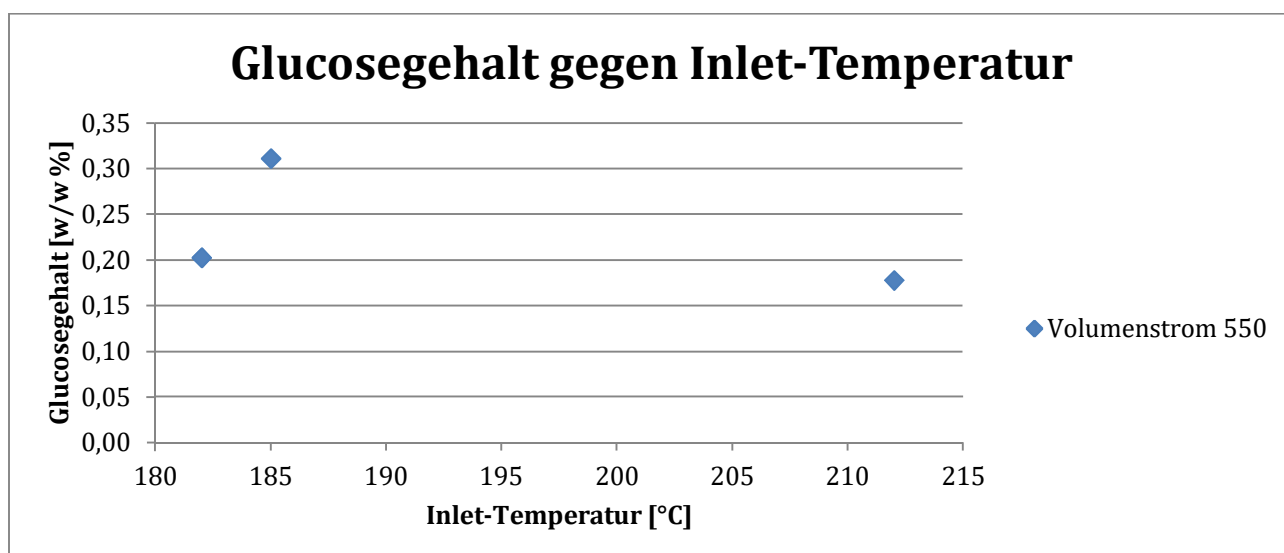


Abbildung 31 Glucosegehalt gegen Inlet-Temperatur

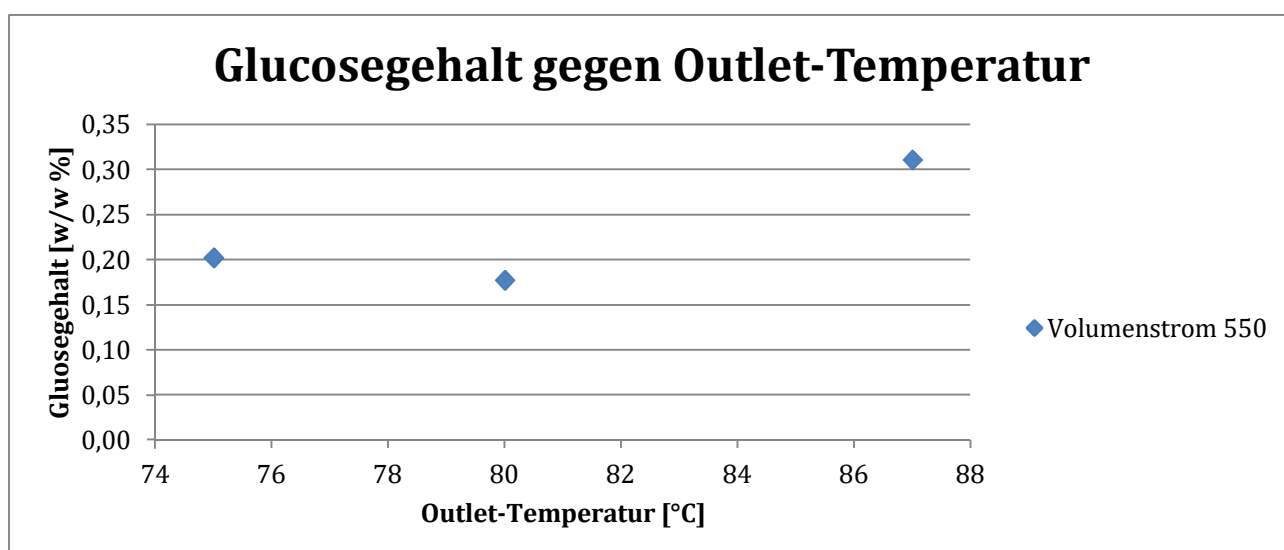


Abbildung 32 Glucosegehalt gegen Outlet-Temperatur

6. Diskussion & Ausblick

Im Hinblick auf die Forschungsfrage „**Welche Bedingungen und Voraussetzungen sind für die Herstellung eines wirtschaftlich verwertbaren Bierpulvers, unter Verwendung der Sprühtrocknung als Trocknungsverfahren, notwendig?**“ ist festzustellen, dass es möglich ist mit einem Sprühtrockner im Labormaßstab Bierpulver abzuscheiden.

Eine Optimierung der Sprühtrocknungsparameter kann im Rahmen der Auswertung der erhobenen Daten auf drei Aspekte hin erfolgen: Einem möglichst niedrigem Restwassergehalt des Pulvers, einer hohen Ausbeute im Vergleich zur erwarteten Trockenmasse und einer hohen Stabilität der gemessenen Inhaltsstoffe.

6.1 Optimale Sprühparameter für möglichst niedrigen Restwassergehalt

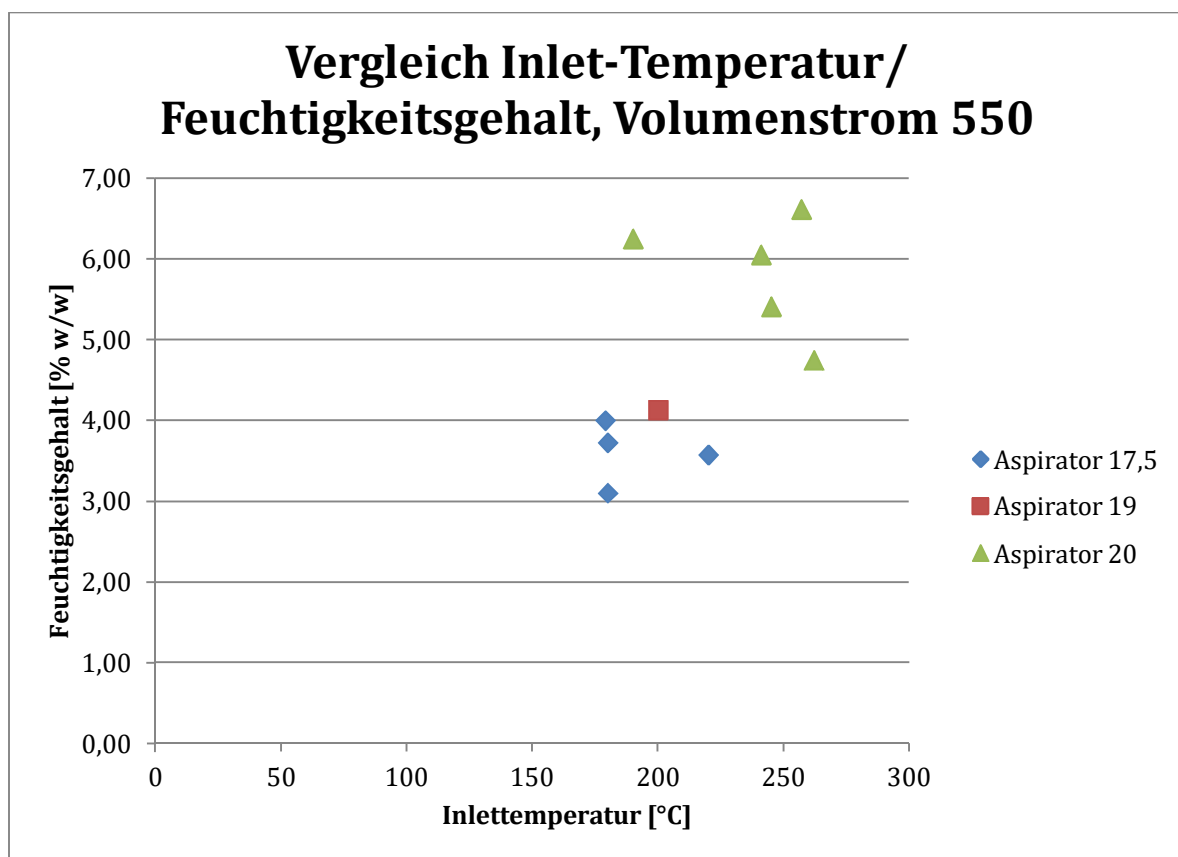


Abbildung 33 Vergleich Inlet-Temperatur/ Feuchtigkeitsgehalt, Volumenstrom 550

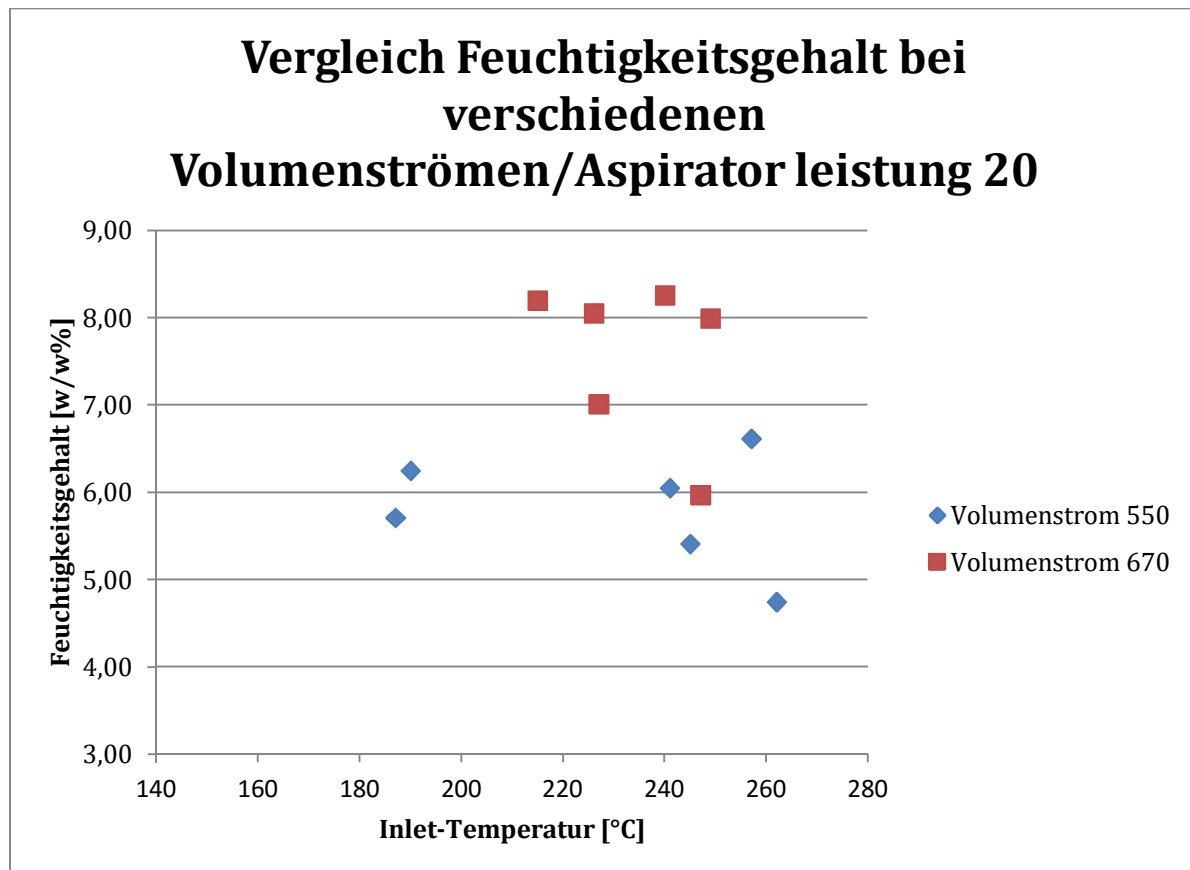


Abbildung 34 Vergleich Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20

Der Restfeuchtigkeitsgehalt korreliert direkt mit dem Volumenstrom. Da der gleiche Wärmeeintrag auf ein größeres Volumen an Probe verteilt wird, daher für jeden mL Wasser in der Probe weniger Wärme zur Verfügung steht, war dies zu erwarten. Interessant ist aber, dass hier keine erhebliche Verbesserung durch Erhöhung der Eingangstemperatur erfolgt. Der Einfluss des Volumenstroms bleibt wesentlich größer.

Eine weitere Erhöhung der Eingangstemperatur war bei dem verwendeten Sprühtrockner nicht mehr möglich – das würde den Wärmeeintrag aber auch soweit erhöhen, dass kein sinnvolles Produkt mehr gewonnen werden kann. Eine weitere Absenkung des Volumenstromes ist natürlich möglich allerdings wird dabei die Trocknungsdauer erheblich erhöht.

Eine Absenkung der Aspiratorleistung und damit eine Verringerung der Ansaugleistung hinter dem Zyklon, hat einen ähnlichen Effekt wie eine Erhöhung des Volumenstromes. Hier tritt aber das Problem auf, das eine auch nur leichte Absenkung der Aspiratorleistung bereits verhindert, dass ein Großteil des Sprühgutes den Zyklon verlässt – man erhält kein Pulver mehr sondern eine viskose Dispersion.

Zusammengefasst lässt sich also feststellen, dass für eine möglichst geringen Feuchtigkeitsgehalt, ein **niedriger Volumenstrom** am Entscheidenden ist. Betrachtet man den Erfolg der Sprühtrocknung nur über den Restwassergehalt, wäre die **maximal möglich** Eingangstemperatur zu empfehlen.

6.2 Optimale Sprühparameter für möglichst hohe Ausbeute

Bei der Betrachtung der Ausbeute an Bierpulver sieht man ein entgegengesetztes Bild: ein niedriger Volumenstrom führt zu höheren Ausbeuten. Durch den erhöhten Volumenstrom verbleibt ein höherer Anteil der Trockenmasse im Luftwirbel und wird durch den Zyklon nicht abgeschieden. Dieser Anteil landet in der Abluft und führt zu Problemen durch Verunreinigung des Aspirators und der Folgeapparaturen. Behebbar wäre dies durch einen größeren Zyklon.

Es ist aber nicht der einzige Grund, da ein niedrigerer Volumenstrom zu einem erhöhten Wärmeintrag pro mL führt, wodurch innerhalb der durch die Düse entstehenden Tröpfchen eine bessere Trennung durch Verdampfung des Wassers erfolgt.

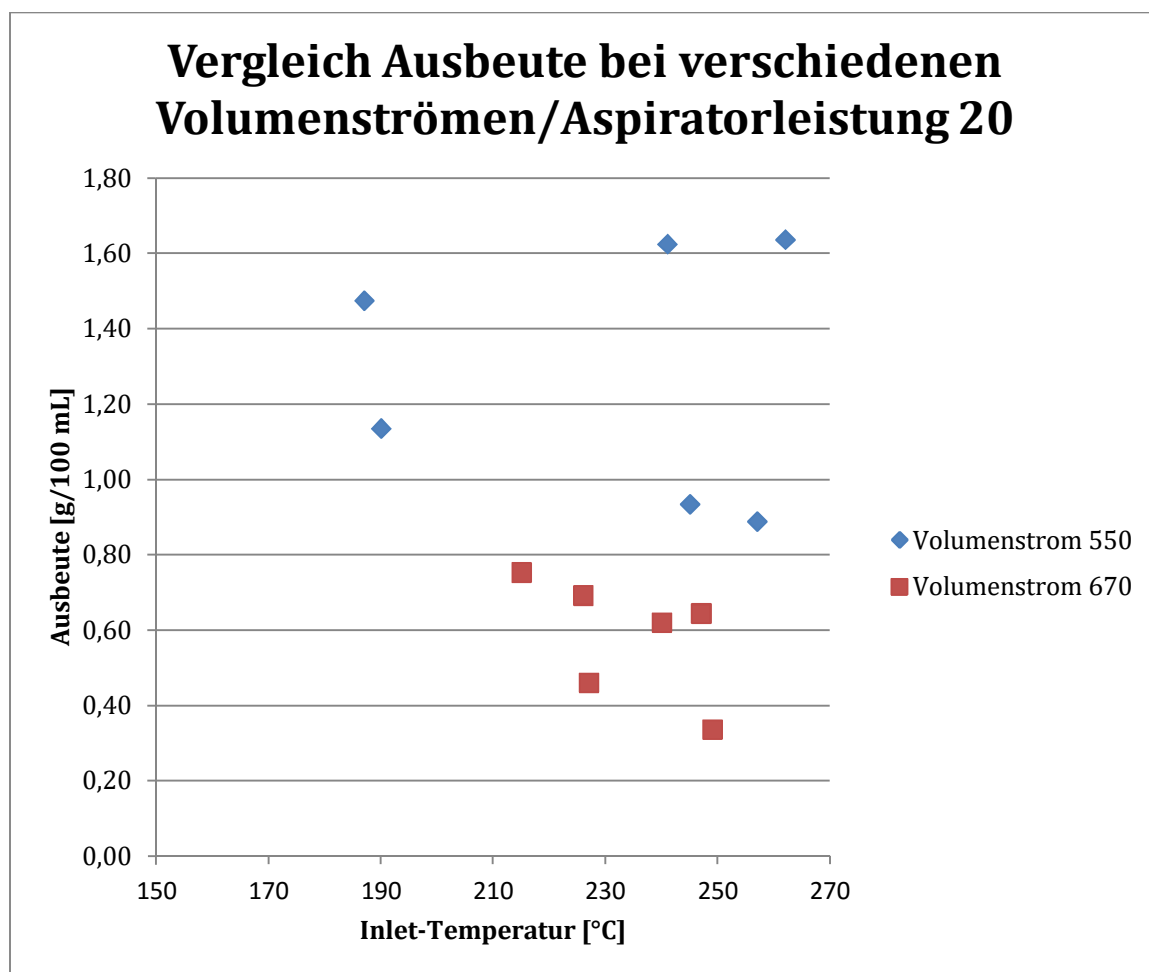


Abbildung 35 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20

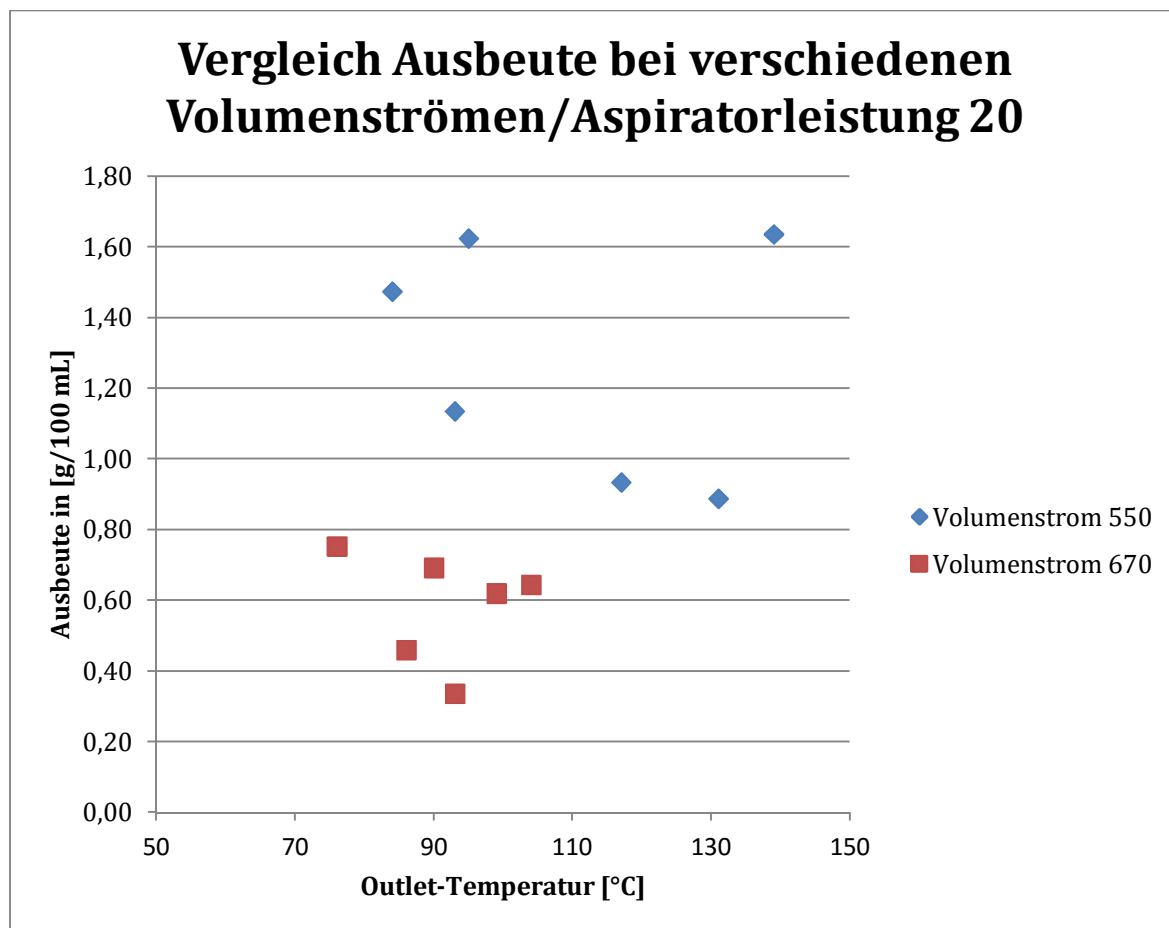


Abbildung 36 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20

Der Volumenstrom ist der wichtigste Parameter wie man anhand eines Vergleichs der Eingangs- und Ausgangstemperaturen beobachten kann. Selbst eine sehr hohe Eingangstemperatur führt zu einer wesentlich niedrigeren Ausgangstemperatur bei hohem Volumenstrom.

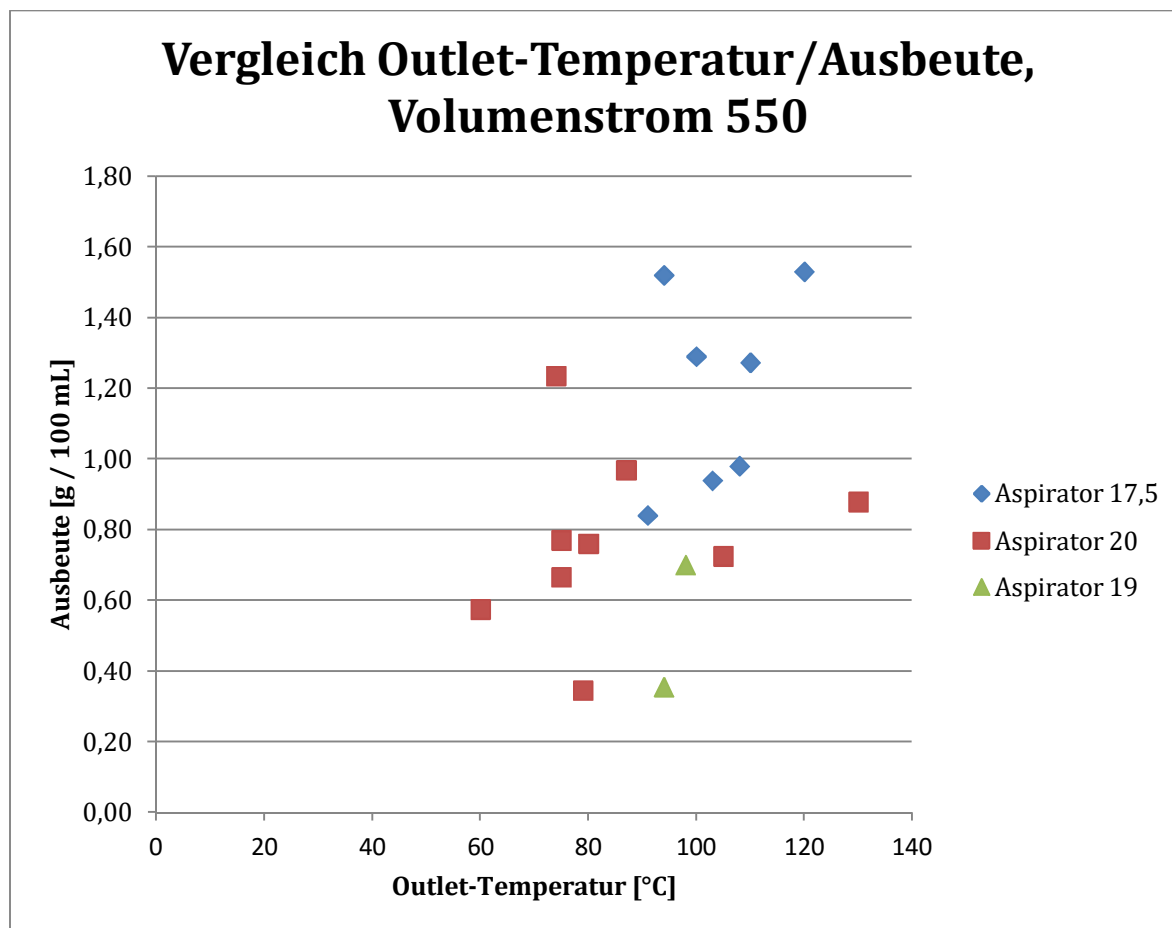


Abbildung 37 Vergleich Outlet-Temperatur/Ausbeute, Volumenstrom 550

Auch eine Absenkung der Aspiratorleistung führt zu einer höheren Ausbeute. Unter einer Leistung von 17,5 (von maximal 20) ist aber keine Abscheidung erzielbar – aus diesem Grund ist dieser Parameter von geringer Bedeutung. Durch eine mögliche Vergrößerung des Zyklons wird dieser Effekt sogar noch stärker, da es notwendig ist den Wasserdampf abzusaugen, bevor er wieder kondensiert.

Die Eingangs-Temperatur hat eine untergeordnete Rolle. Damit überhaupt eine Abscheidung erfolgt, muss sie so hoch liegen, dass die Ausgangstemperatur 70°C überschreitet, ansonsten ist keine Abscheidung möglich. Gleichzeitig führt eine übermäßige Erhöhung tendenziell zu besseren Ergebnissen, aber auch hier ist der Volumenstrom sehr limitierend und erlaubt keine beliebige Erhöhung.

Die Ausbeute war allerdings im Vergleich zur möglichen von Ausbeute von ca. 40g/L sehr gering und überschritt nie 16g/L.

Für eine möglichst hohe Ausbeute ist daher ein **niedrigerer Volumenstrom** besser geeignet.

Da durchgängig bessere Ergebnisse mit voller Aspirationsleistung erzielbar waren, kann als **ideale Ausgangstemperatur ein Richtwert von ~85°C** angesehen werden.

6.3 Optimale Sprühparameter für möglichst hohe Stabilität der Inhaltsstoffe

In keiner der Proben konnte Thiamin gefunden werden, das ist im Einklang mit Messungen anderer Arbeiten. Die verwendeten Temperaturen liegen entweder zu nahe an der Zersetzungstemperatur von 163°C, oder durch den hohen Druck und die erhöhte Temperatur kommt es zu Reaktionen mit dem vorhandenen Sauerstoff [46].

Bei den Bitterstoffen wurde der Gehalt an Bitterstoffen der Ausgangsprobe mit dem gemessenen Gehalt in der Bierprobe verglichen. auch bei den Bitterstoffen war ein **niedriger Volumenstrom** von Vorteil. Der ideale Temperaturbereich reicht bis zu einer **Outlet-Temperatur von ca. 110°C**. Höhere Temperaturen waren nicht mehr erreichbar, da sie bereits über maximal erreichbaren Heiztemperatur beziehungsweise Eingangstemperatur lagen.

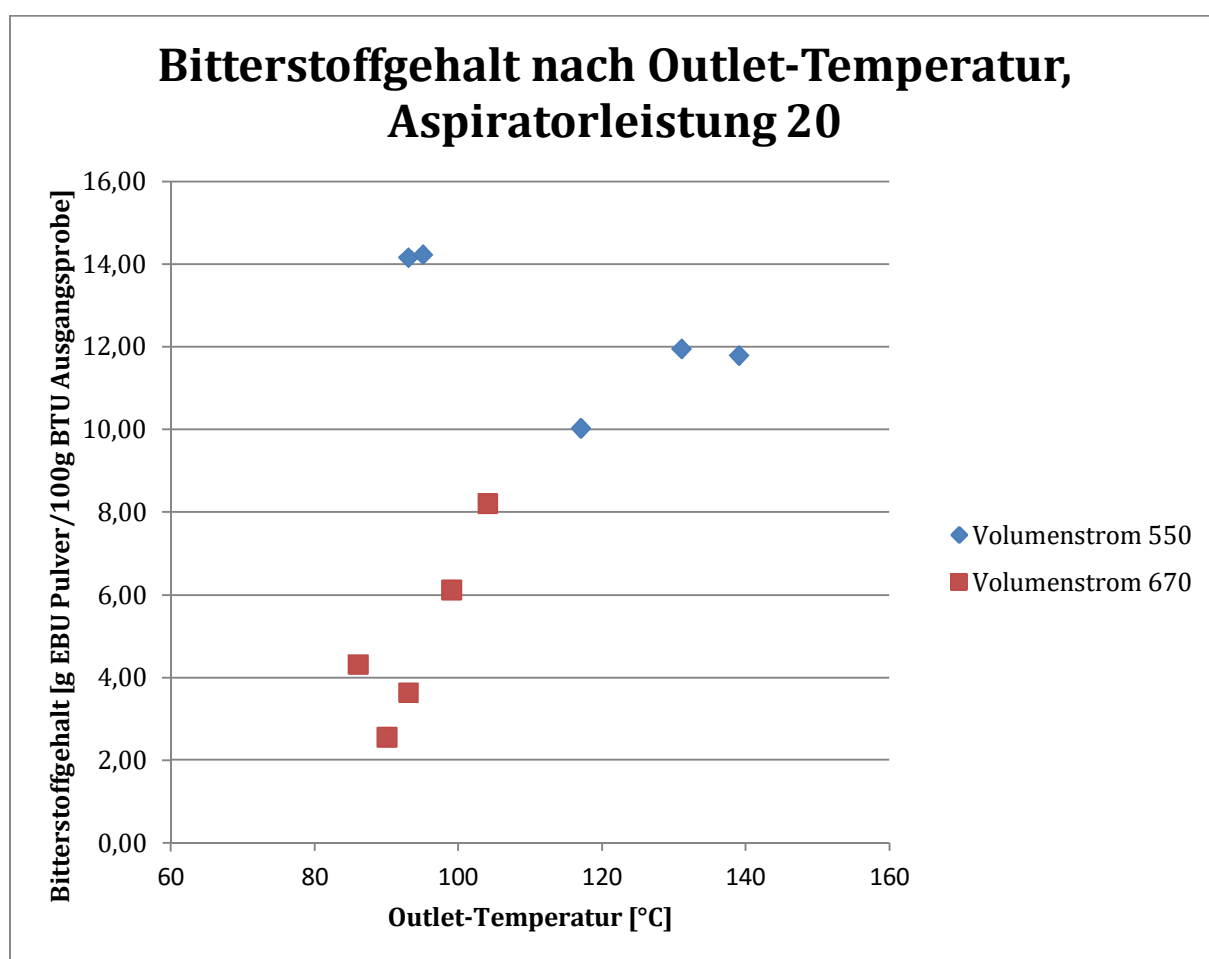


Abbildung 38 Bitterstoffgehalt nach Outlet-Temperatur, Aspirator 20

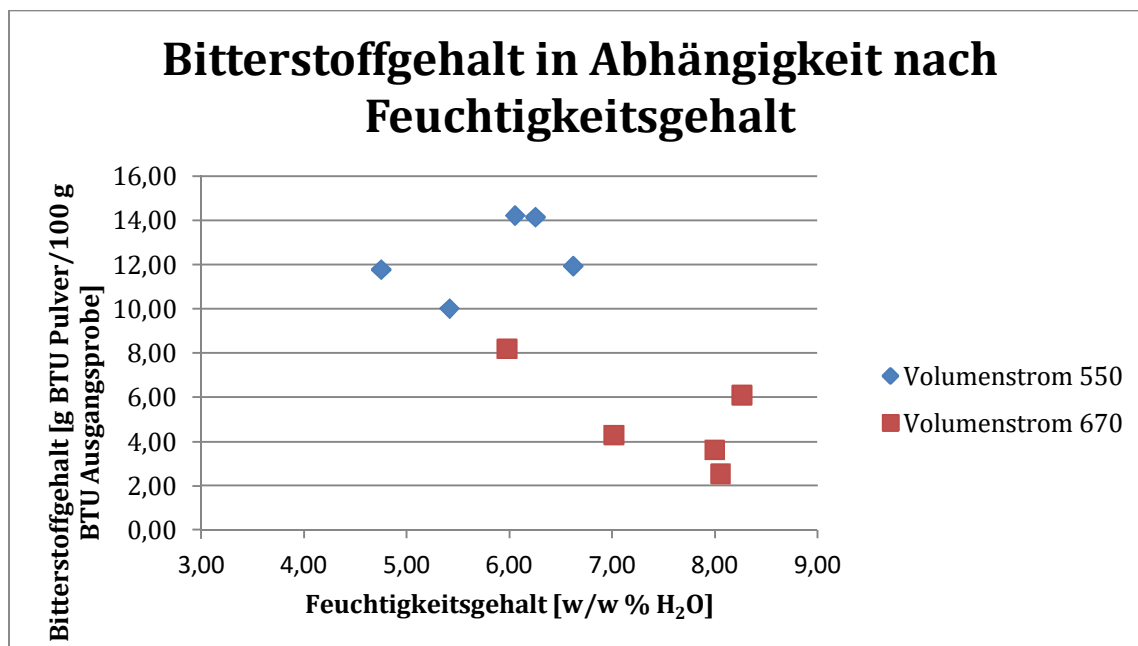


Abbildung 39 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt

Wird der Gehalt an Bitterstoffen mit der Restfeuchte korreliert, wird erkennbar, dass ein niedrigerer Gehalt an Wasser einen positiven Effekt auf den Bitterstoffgehalt hat.

Beim Stickstoffgehalt, aus dem sich der Proteingehalt rückrechnen lässt, ist ein **höherer Volumenstrom** von Vorteil – bei einem Volumenstrom von 550 cm³/s kommt es nur zu einer geringen Abscheidung.

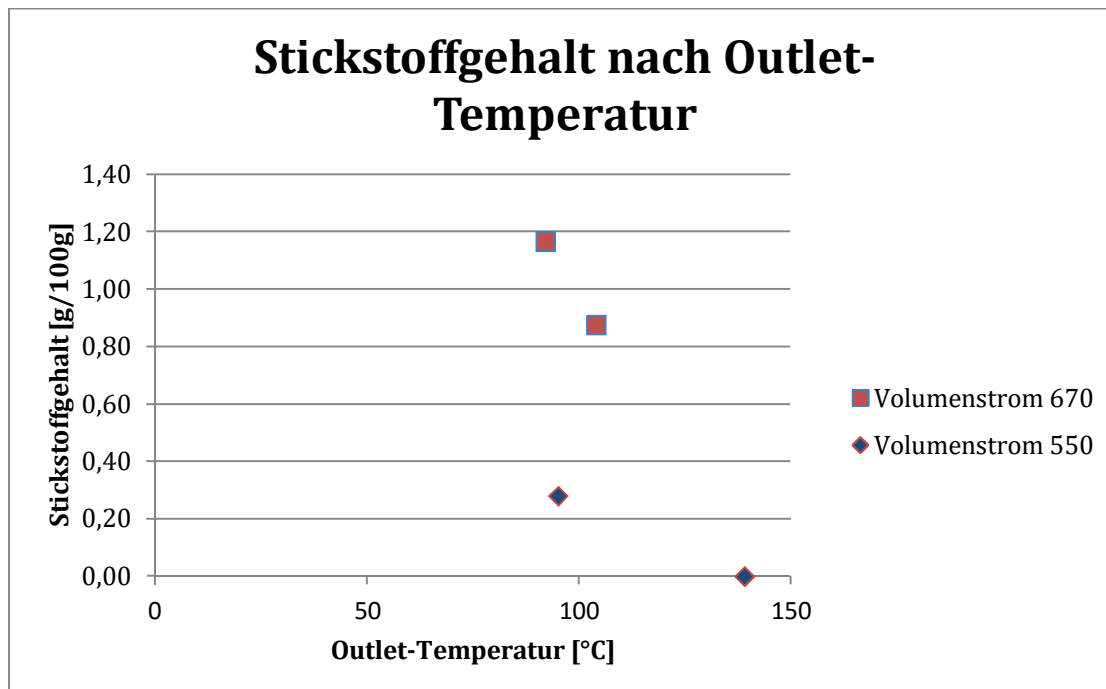


Abbildung 40 Stickstoffgehalt nach Outlet-Temperatur

Allerdings ist bei einer Korrelation des Stickstoffgehaltes mit den Bitterstoffen erkennbar, dass es eine positive Korrelation zwischen dem Stickstoffgehalt und dem Restgehalt an Bitterstoffen gibt.

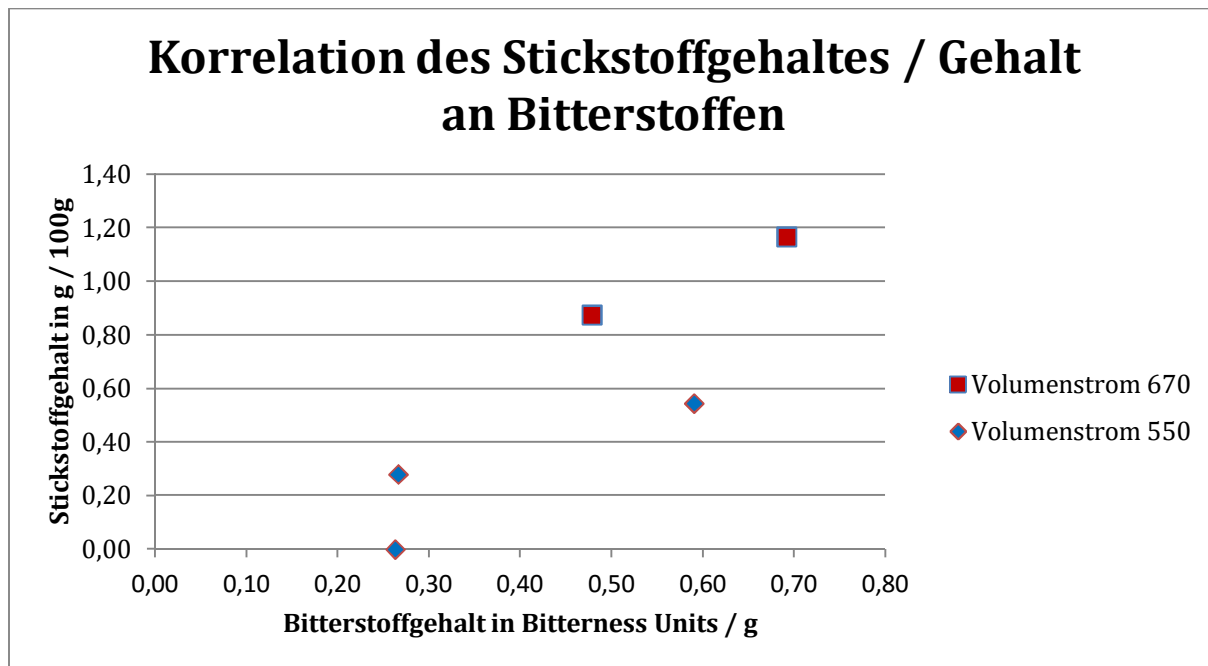


Abbildung 41 Korrelation des Stickstoffgehaltes / Gehalt an Bitterstoffen

Bei der Maltose und den restlichen Zuckern war eine Abscheidung bei 670 nicht möglich. Der Volumenstrom erlaubte, in Kombination mit der Zyklongröße, nicht, dass Maltose aus dem Wirbel absinken konnte.

Ebenso waren die Zucker sehr temperaturanfällig, ab **80°C an Ausgangstemperatur** wurde keine Maltose mehr gemessen. Da die Ausgangstemperatur deutlich unter der Zersetzungstemperatur von ~185°C von Maltose lag, konnte offensichtlich keine Abscheidung mehr in den Auffangbehälter erfolgen. Die Maltose verblieb in der Abluft.

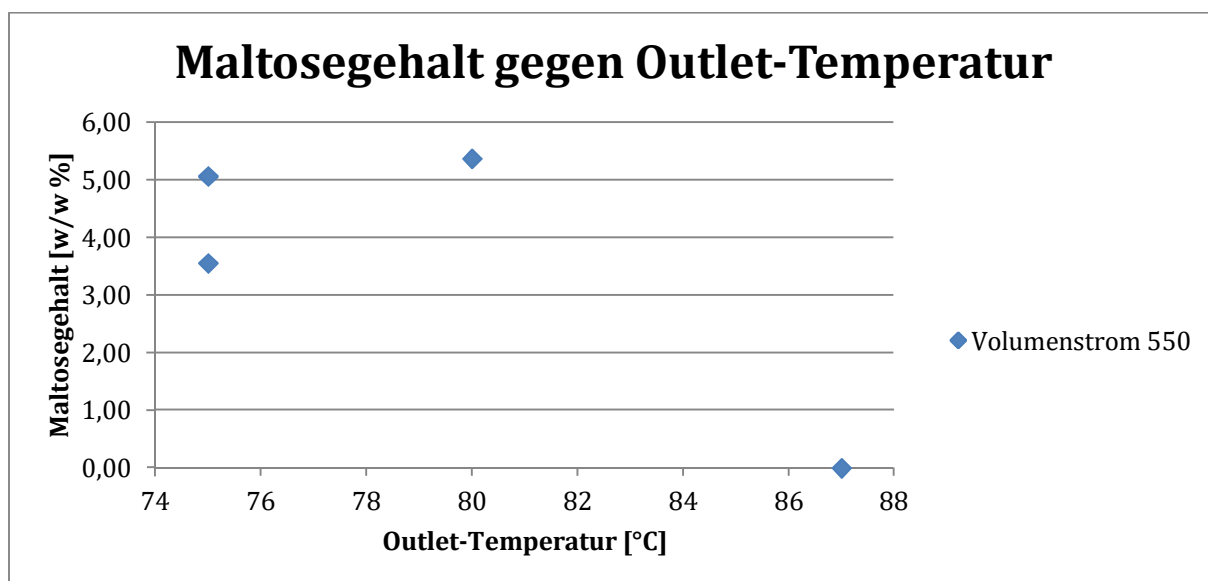


Abbildung 42 Maltosegehalt gegen Outlet-Temperatur

6.4 Schlussfolgerungen

Sowohl für die Ausbeute, als auch den Restwassergehalt, war ein niedrigerer Volumenstrom von Vorteil. Um diesen Zusammenhang besser zu veranschaulichen, ist eine Korrelation der Ausbeute mit dem Restwassergehalt hilfreich.

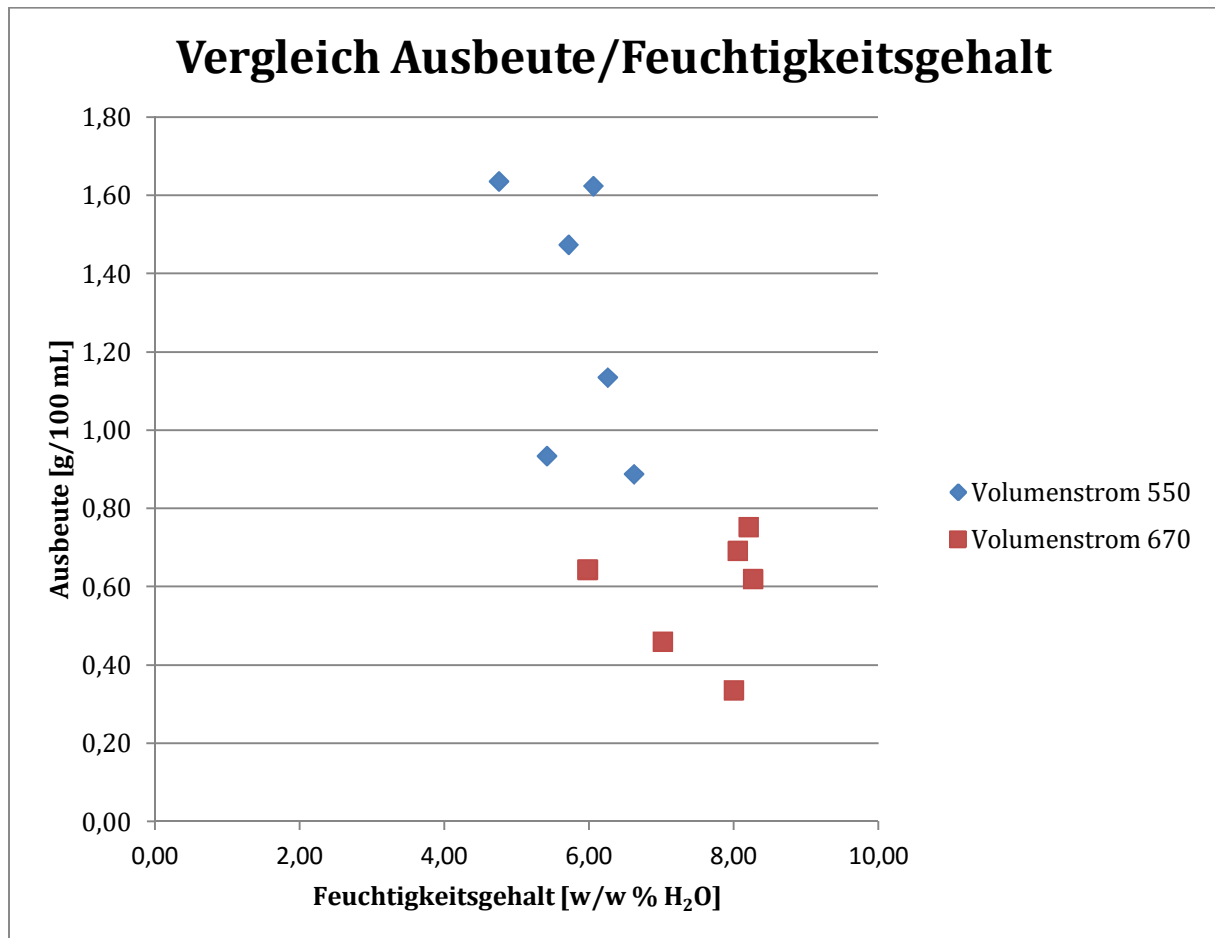


Abbildung 43 Vergleich Ausbeute/Feuchtigkeitsgehalt

Die Unterschiede innerhalb beider Cluster erklären sich durch unterschiedliche Eingangstemperaturen und Ansaugleistungen. Gut erkennbar ist aber, dass eine Optimierung auf hohe Ausbeute und möglichst trockenem Pulver, bei niedrigerem Volumenstrom vorliegt.

Das Gleiche ist bei einer Korrelation der Bitterstoffe mit Feuchtigkeitsgehalt zu beobachten: Beide liefern bessere Werte bei einem **niedrigerem** Volumenstrom von 550 cm³/s. Da es bereits ab ~85°C an Ausgangstemperatur zu einem kompletten Verlust der Maltose kommt, sollte die Outlet-Temperatur im Bereich von 80°C-85°C gehalten werden.

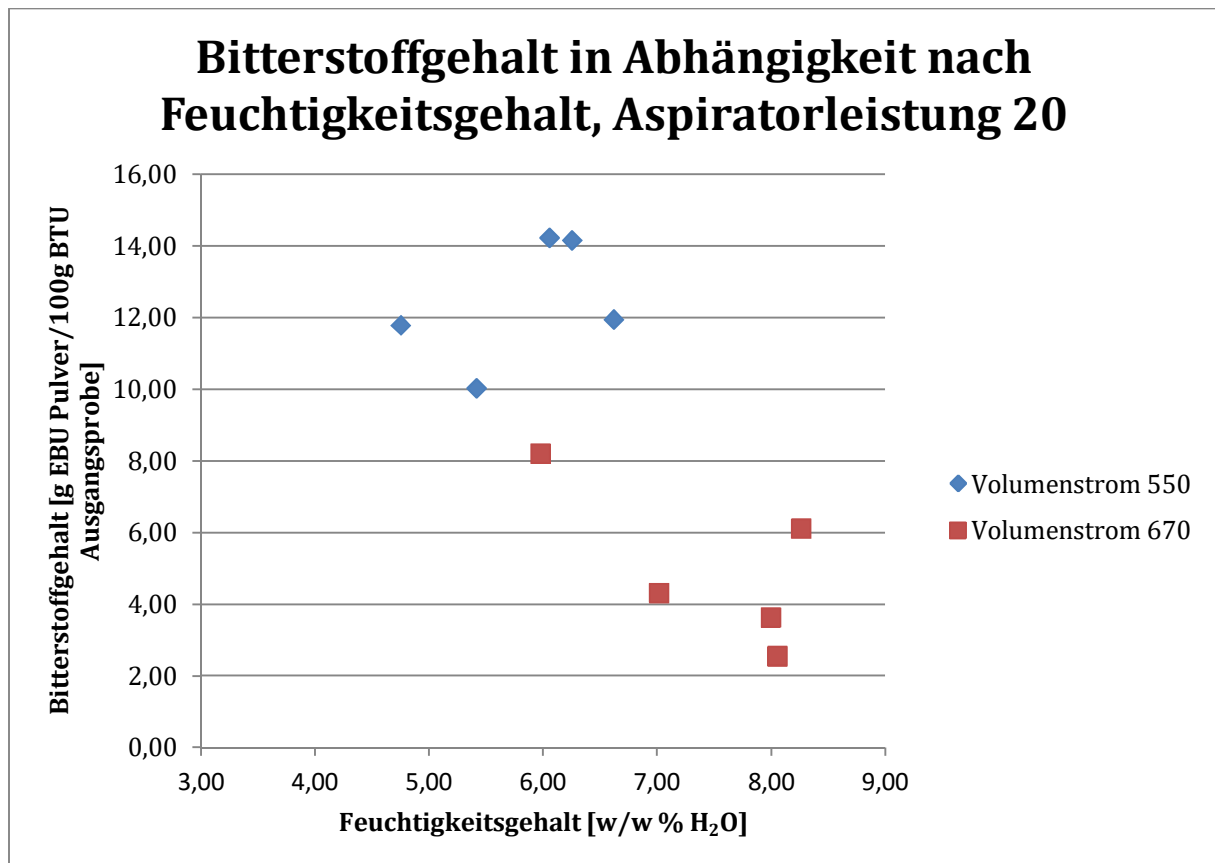


Abbildung 44 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt, Aspirator 20

6.5 Rehydrierung und Verkostung

Bei der Rehydrierung sind zwei Ansätze möglich: die Rückmischung mit einer der Ausgangsprobe entsprechenden Äquivalentmenge an Wasser, oder die Verwendung einer geringeren Wassermenge.

Wird mit einer Äquivalentmenge rückgemischt, fällt die, im Vergleich zum Ausgangsprodukt, deutlich hellere Farbe auf. Da die Ausbeute nur einen Anteil der gesamten Trockenmasse enthält, kann durch höhere Konzentration an Bierpulver annähernd die gleiche Farbe erreicht werden. In beiden Fällen bemerkt man schnell die relative Geruchslosigkeit; dies liegt vermutlich am Verlust der leicht flüchtigen, den Geruch erzeugenden, Verbindungen.

Bei der äquivalenten Rückmischung ist die Textur des Bieres sehr dünn und der Geschmack nicht sehr ausgeprägt. Mischt man aber mindestens die doppelte Menge an Pulver zu, dann wird die Textur wesentlich Bier-ähnlicher.

Die Proben die hoher Temperatur ausgesetzt waren, haben einen bitteren Eigengeschmack, verblieb die **Ausgangstemperatur aber unter 85°C war der Geschmack sehr angenehm**, obwohl er doch deutlich vom typischen Biergeschmack abwich. Anstatt deutlich bitter zu sein, ist die Bitterkeit reduziert. Weiters gibt es eine brotartige Geschmacksnote. Die besten Ergebnisse wurden daher erzielt, wenn bei einem Volumenstrom von 670 cm³/s die Eingangstemperatur unter 230°C und bei 550 cm³/s unter 190°C verblieb, bei maximaler Aspiratorleistung.

Ohne Zugabe von CO_2 entsteht kein Schaum. Wird mit Sodawasser rückgemischt, entsteht ein dünner Schaumfilm, der aber nicht vergleichbar zu dem von Bier üblichen ist. Da der Schaum durch oberflächeaktive, modifizierte LTP1-Proteine entsteht, ist hier vermutlich die Inaktivierung dieser Proteine erkennbar. Probiert wurde ebenfalls die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat, hier tritt ebenfalls Schaumbildung auf, allerdings entwickelt der Geschmack eine basische Note und ist nicht mehr wohlschmeckend.

Positiv fällt auf, dass bei keiner der Proben ein sichtbarer, unlöslicher Rückstand verblieb.

6.6 Möglichkeiten der Verbesserung der Herstellung des Bierpulvers

Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich der verbleibende Restgehalt an Stickstoff gemessen um einen Überblick über den Restproteingehalt zu bekommen. Da die Schaumbildung aber deutlich verringert war, ist davon auszugehen, dass es zu einer Inaktivierung kam. Prinzipiell führt ein größerer Zyklon zu einer erhöhten Erhaltung der Proteinaktivität, ob dies allerdings auch für LTP1, das entscheidende Protein für die Schaumbildung, gilt, ist noch nicht geklärt [32].

Generell führt ein größerer Zyklon zu höherer Ausbeute [33]. Möglicherweise könnte hier ebenfalls ein noch geringerer Volumenstrom verwendet werden und so zu einem höheren Ertrag an Bitterstoffen und Kohlenhydraten führen.

Ebenfalls wäre es sehr interessant, einen zusätzlichen Filter zwischen dem Zyklon und dem Aspirator einzubauen, um den verbleibenden Feststoffanteil der Abluft zu sammeln [35]. Während der Durchführung der Probenherstellung musste der Aspirator mehrmals zerlegt und gereinigt werden, da eine Abscheidung in der Absaugvorrichtung erfolgte. Diese Rückstände könnten, wenn sie direkt nach der Abscheidung am Filter entnommen werden, eventuell dem Pulver beigemischt werden.

6.6.1 Alkoholzugabe

Bei der Sprühtrocknung geht sämtliches in Bier enthaltenes Ethanol verloren – daher verbleibt im Unterschied zu herkömmlichen, alkoholfreien Bieren auch kein Restgehalt. Je nach gewünschter Anwendung kann dies aber auch ein Vorteil sein.

Eine Möglichkeit der der Zugabe von Ethanol wäre die Verwendung von Monoethylcarbonat [48], dass bei Kontakt mit Wasser in Ethanol und CO_2 zerfällt - womit vorteilhafterweise gleichzeitig CO_2 eingebracht wird. Allerdings ist diese Verbindung kein zugelassener Lebensmittelzusatzstoff und damit bislang nicht verwendbar.

Direkte Enthanolzugabe macht den Geschmack vollmundiger. Allerdings wäre dies für einen Direktverkauf als „Instant-Bier“ mit Hindernissen verbunden, da ein separates Gebinde dem Produkt hinzugefügt werden müsste. Ebenso ändert sich dabei die rechtliche Situation und der Verkauf wird erschwert.

6.6.2 Zugabe von Cyclodextrinen

Die Verwendung Cyclodextrinen wäre eine interessante Ergänzung. Bei Zugabe von Cyclodextrinen vor der Sprühtrocknung, könnte ein wesentlicher Anteil an flüchtigen Aromastoffen bewahrt bleiben. Cyclodextrine werden je nach Anzahl der Ringeinheiten von sechs, sieben oder acht in α -, β - und γ -Cyclodextrinen eingeteilt. Sie werden momentan durch genetisch modifizierte Organismen hergestellt, die, je nach Art, ein Gemisch an allen dreien erzeugen – für die ausschließliche Verwendung einer Sorte muss eine aufwendige und daher teure Separation erfolgen. für die Verwendung bei der Herstellung von Bierpulver wäre das aber gar nicht notwendig, da je nach resultierender Ringgröße verschiedene Substanzen besser eingefangen werden.

Ethanol wird von α -Cyclodextrin eingefangen [49]. Da Ethanol aber ~5 % Anteil an der Gesamtmasse an Bier hat, ist es kaum möglich einen signifikanten Anteil an Ethanol zu bewahren: ein α -Cyclodextrinring hat bereits ein Molekulargewicht von 966 und kann nur ein Molekül Ethanol einfangen.

6.7 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte Bierpulver aus Bier mittels Sprühtrocknung gewonnen werden. Durch geeignete Auswahl der Parameter lassen sich dessen Eigenschaften optimieren, das resultierende Pulver ist, in geschmacklicher Hinsicht, genießbar. Um die Lebensmitteltauglichkeit festzustellen, müsste natürlich eine vollständige Analyse mittels Chromatographie erfolgen; und um es in den Verkehr zu bringen noch wesentliche Schritte der Überprüfung und Kontrolle vorgenommen werden. Sollten diese positiv ausfallen, wäre die Verwendung als Löspulver möglich, denkbar wäre auch eine Mischung mit anderen Aromen zur Herstellung eines neuartigen Getränks.

An der Tatsache der Alkoholfreiheit lässt sich momentan wenig ändern, ebenso gibt es bislang keine marktreife Lösung des Verkaufs von zusetzbarem Ethanol in fester Form. Wenn dies aber als Produkteigenschaft gewünscht ist, wäre es tatsächlich ein Vorteil des Verfahrens.

Eine andere Verwertungsmöglichkeit wäre als Tierfutter, da Kohlenhydrate und Proteine teilweise verbleiben. Auch hier müssten aber noch ausführliche Tauglichkeitsprüfungen durchgeführt werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Bierinhaltsstoffe	11
Abbildung 2 In Bier vorkommende Terpene [29]	12
Abbildung 3 B-Vitamine in Bier [1]	13
Abbildung 4 Schematische Darstellung der Sprühtrocknung [35]	15
Abbildung 5 Übersicht der Wechselwirkungen der Trocknungsparameter [34]	16
Abbildung 6 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen bei Aspiratorleistung 20	22
Abbildung 7 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen bei Aspiratorleistung 20	23
Abbildung 8 Vergleich Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20	24
Abbildung 9 Vergleich Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20	25
Abbildung 10 Vergleich Ausbeute und Feuchtigkeitsgehalt/Aspiratorleistung 20	26
Abbildung 11 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20 ...	27
Abbildung 12 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20 ...	28
Abbildung 13 Vergleich Outlet-Temperatur/Ausbeute, Volumenstrom 550	29
Abbildung 14 Vergleich Inlet-Temperatur/Ausbeute, Volumenstrom 550	29
Abbildung 15 Vergleich Inlet-Temperatur/ Feuchtigkeitsgehalt, Volumenstrom 550	30
Abbildung 16 Vergleich Outlet-Temperatur/ Feuchtigkeitsgehalt, Volumenstrom 550	30
Abbildung 17 Bitterstoffgehalt nach Outlet-Temperatur, Aspiratorleistung 20	32
Abbildung 18 Bitterstoffgehalt nach Inlet-Temperatur, Aspiratorleistung 20	32
Abbildung 19 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt, Aspiratorleistung 20	33
Abbildung 20 Bitterstoffgehalt nach Outlet-Temperatur / normalisiert auf erwartbare Trockenmasse	34
Abbildung 21 Bitterstoffgehalt nach Inlet-Temperatur / normalisiert auf erwartbare Trockenmasse	34
Abbildung 22 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt	35
Abbildung 24 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt / normalisiert auf erwartbare Trockenmasse	35
Abbildung 25 Stickstoffgehalt nach Outlet-Temperatur	37
Abbildung 26 Stickstoffgehalt nach Inlet-Temperatur	37
Abbildung 27 Korrelation des Stickstoffgehaltes / Gehalt an Bitterstoffen	38
Abbildung 28 Maltosegehalt gegen Outlet-Temperatur	39
Abbildung 29 Maltosegehalt gegen Inlet-Temperatur	40
Abbildung 30 Saccharosegehalt gegen Outlet-Temperatur	40
Abbildung 31 Saccharosegehalt gegen Inlet-Temperatur	41
Abbildung 32 Glucosegehalt gegen Inlet-Temperatur	41
Abbildung 33 Glucosegehalt gegen Outlet-Temperatur	41
Abbildung 34 Vergleich Inlet-Temperatur/ Feuchtigkeitsgehalt, Volumenstrom 550	42
Abbildung 35 Vergleich Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20	43
Abbildung 36 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20 ..	44
Abbildung 37 Vergleich Ausbeute bei verschiedenen Volumenströmen/Aspiratorleistung 20 ..	45
Abbildung 38 Vergleich Outlet-Temperatur/Ausbeute, Volumenstrom 550	46

Abbildung 39 Bitterstoffgehalt nach Outlet-Temperatur, Aspirator 20	47
Abbildung 40 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt	48
Abbildung 41 Stickstoffgehalt nach Outlet-Temperatur.....	48
Abbildung 42 Korrelation des Stickstoffgehaltes / Gehalt an Bitterstoffen	49
Abbildung 43 Maltosegehalt gegen Outlet-Temperatur	49
Abbildung 44 Vergleich Ausbeute/Feuchtigkeitsgehalt	50
Abbildung 45 Bitterstoffgehalt in Abhängigkeit nach Feuchtigkeitsgehalt, Aspirator 20	51

Literaturverzeichnis

1. **Pavsler, Andrea and Buiatti, Stefano.** Lager Beer. *Beer in Health and Disease Prevention*. Department of Food Science, University of Udine : Victor R. Preedy, 2008, pp. 31-43.
2. **Buiatti, Stefano.** Beer Composition: An Overview. *Beer in Health and Disease Prevention*. Department of Food Science, University of Udine : Victor R. Preedy, 2008, pp. 213-226.
3. **Wunderlich, Sascha und Back, Werner.** Overview of Manufacturing Beer: Ingredients, Processes, and Quality Criteria. *Beer in Health and Disease Prevention*. Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, Freising-Weihenstephan : Victor R. Preedy, 2008, S. 3-16.
4. **Stajner, Natasa, Satovic, Zlatko, Cerenak, Andrea and Javornik, Branka.** Genetic structure and differentiation in hop (*Humulus lupulus* L.) as inferred from microsatellites. *Euphytica*. 2008, Vol. 161, pp. 301–311.
5. **Murakami, Atsushi, Darby, Peter, Pais, Maria S.S., Seigner, Elisabeth, Lutz, Anton and Svoboda, Petr.** Molecular phylogeny of wild Hops, *Humulus lupulus* L. *Heredity*. 2006, Vol. 97, pp. 66–74.
6. **Simpson, WJ and Smith, AR.** Factors affecting antibacterial activity of hop compounds and their derivatives. *Journal of Applied Microbiology*. 1992, Vol. 72(4), pp. 327-34.
7. **Eyres, Graham and Dufour, Jean-Pierre.** Hop Essential Oil: Analysis, Chemical Composition and Odor Characteristics. *Beer in Health and Disease Prevention*. Department of Food Science, University of Otago, Dunedin, New Zealand : Victor R. Preedy, 2008, pp. 239-254.
8. **García-Villalba, Rocio, Cortacero-Ramírez, Sonia, Segura-Carretero, Antonio, Martián-Lagos Contreras, Jose Antonio and Fernandez-Gutierrez, Alberto.** Analysis of Hop Acids and Their Oxidized Derivatives and Iso- α -acids in Beer by Capillary Electrophoresis-Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 2006, Vol. 54, pp. 5400-5409.
9. **Kishimoto, Toru, Wanikawa, Akira, Kagami, Noboru and Kawatsura, Katsuyuki.** Analysis of Hop-Derived Terpenoids in Beer and Evaluation of Their Behavior Using the Stir Bar-Sorptive Extraction Method with GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005, Vol. 53, pp. 4701-4707.
10. **Baiano, Antonietta and Terracone, Carmela.** Physico-Chemical Indices, Iso- α -Acid, Phenolic Contents and Antioxidant Activity of Commercial Beers. *Journal of Food Research*. 2013, Vol. 2, 4, pp. 107-120.
11. **Negri, Giuseppina, Di Santi, Daniel and Tabach, Ricardo.** Bitter acids from hydroethanolic extracts of *Humulus lupulus* L., Cannabaceae, used as anxiolytic. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*. 2010, Vol. 20 (6), pp. 850-859.
12. **Harms, Diedrich, Nietzsche, Frank, Hoffmann, Andreas, David, Frank and Sandra, Pat.** The Analysis of the Bitter and Other Flavour Compounds in Beer and Wort by Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) Followed by HPLC. *Gerstel Appnote*. 2001, Vol. 5.

13. **Jaskula-Goiris, Barbara, Aerts, Guido and De Cooman, Luc.** Hop α -acids isomerisation and utilisation: an experimental review. *Cerevisia*. 2010, Vol. 35, pp. 57-70.
14. **Jaskula, Barbara, Kafarski, Pawel, Aerts, Guido and De Cooman, Luc.** A Kinetic Study on the Isomerization of Hop α -Acids. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 2008, Vol. 56, pp. 6408–6415.
15. **Brynildson, Matt.** Bitterness Units. [ed.] Oxford University Press. *The Oxford Companion to Beer*. : Garrett, O., 2011, pp. 134-135.
16. **Schönberger, Christina.** Bitter is better. *Monatsschrift für Brauwissenschaft*. 2006, pp. 56-66.
17. **Fritsch, Annette N.** Hop Bittering Compounds and Their Impact on Peak Bitterness on Lager Beer. *Thesis for the degree of Master of Science in Food Science and Technology*. Oregon State University, 2007.
18. **Dai, Fei, Nevo, Eviatar, Wu, Dezhi, Comadran, Jordi, Zhou, Meixue, Qiu, Long, Chen, Zhonghua, Beiles, Avigdor, Chen, Guoxiong and Zhang, Guoping.** Tibet is one of the centers of domestication of cultivated barley. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012, Vol. 109 (42), pp. 16969–16973.
19. **Oscarsson, M, Andersson, R, Salomonsson, A-C and Aman, P.** Chemical Composition of Barley Samples Focusing on Dietary Fibre Components. *Journal of Cereal Science*. 1996, Vol. 24, pp. 161-170.
20. **Březinová Belcredi, N., Ehrenbergerová, J., Běláková, S. and Vaculová, K.** Barley Grain as a Source of Health-Beneficial Substances. *Czech Journal of Food Science*. 2009, Vol. 27, pp. 242-244.
21. **Landschoot, Anita Van.** Gluten-free barley malt beers. *Cerevisia*. 2011, Vol. 36, pp. 93-97.
22. **Didier, Marion and Bénédicté, Bakan.** Soluble Proteins of Beer. *Beer in Health and Disease Prevention*. INRA Unité Biopolymères, Nantes : Victor R. Preedy, 2008, pp. 265-272.
23. **Meyna, Stefan.** Freie und triglycerid-gebundene Hydroxyfettsäuren in Gerste und Malz und ihre Bedeutung für die Geschmacksstabilität des Bieres. *Dissertation*. Technische Universität Berlin, 2005.
24. **Choe, Jeong-Soak and Yaun, Jee-Yaung.** The Chemical Composition of Barley and Wheat Varieties. *Journal of the Korean Society for Food Science and Nutrition*. 2005, Vol. 34(2), pp. 223-229.
25. **Jiao, Xiaoli, Chi, Xiao-Feng, Dong, Qi, Xiaoyuan, Can and Hu, Fengzu.** HPLC Determination of Vitamin B in Different Highland Barleys from Qinghai Province. *Amino Acids & Biotic Resources*. 2012, pp. 13-16.
26. **Hellborg, Linda and Piškur, Jure.** Yeast Diversity in the Brewing Industry. *Beer in Health and Disease Prevention*. Department of Cell and Organism Biology, Lund University : Victor R. Preedy, 2008, pp. 77-87.

27. **Libkind, Diego, Hittinger, Chris Todd, Valériod, Elisabete, Gonçalves, Carla, Dover, Jim, Johnston, Mark, Gonçalves, Paula and Sampaio, Jose Paulo.** Microbe domestication and the identification of the wild genetic stock of lager-brewing yeast. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2011, Vol. 108, 35, pp. 14539–14544.
28. **Requimte, Isabel M.P.L.V.O. Ferreira.** Beer Carbohydrates. *Beer in Health and Disease Prevention*. Serviço de Bromatologia, Faculdade Farmácia, Universidade do Porto, Porto, Portugal : Victor R. Preedy, 2009, pp. 291-298.
29. **Dickinson, J. Richard.** Terpenoids in Beer. *Beer in Health and Disease Prevention*. School of Biosciences, Cardiff University : Victor R. Preedy, 2009, pp. 327-332.
30. **Nanadoum, Maoura and Pourquoi, Jacques.** Sorghum Beer: Production, Nutritional Value and Impact upon Human Health. *Beer in Health and Disease Prevention*. UMR Microbiologie et Génétique Moléculaire, Thiverval-Grignon, France : Victor R. Preedy, 2008, pp. 53-60.
31. **Bobalova, Janette, Salplachta, Jiri and Chmelik, Josef.** Investigation of Protein Composition of Barley by Gel Electrophoresis and MALDI Mass Spectrometry with Regard to the Malting and Brewing Process. *Journal of the Institute of brewing*. 2008, Vol. 114, pp. 22-26.
32. **Bögelein, Jürgen and Lee, Geoffrey.** Cyclone selection influences protein damage during drying in a mini spray-dryer. *International Journal of Pharmaceutics*. 2010, Vol. 401, pp. 68–71.
33. **Equipment Testing Procedure Comitee.** *Spray Dryers - A Guide to Performance Evaluation*. New York : American Institut of Chemical Engineers, 2003. 0-8169-0925-3.
34. **BÜCHI Labortechnik AG .** Training Papers Spray Drying. 2002.
35. **BÜCHI Labortechnik AG.** Mini Spray Dryer B-290. 2007.
36. **Mihajlovic, Tijana, Ibric, Svetlana and Mladenovic, Aleksandar.** Application of Design of Experiments and Multilayer Perceptron Neural Network in Optimization of the Spray-Drying Process. *Drying Technology: An International Journal*. 2011, Vol. 29, 14, pp. 1638-1647.
37. **Moghadam, Massoud Majidi and Sani, Ali Mohammadi.** Optimization of Spray Drying Parameters in Production of Malt Extract Powder. *Current Nutrition & Food Science*. 2014, Vol. 10, pp. 77-85.
38. **Bundesamt für Gesundheit, Abteilung Lebensmittelsicherheit.** Bestimmung der Bitterstoffe. *Schweizerisches Lebensmittelbuch*. Bern, 2005, 31.9.
39. **Christensen, Jakob, Ladefoged, Anne Marie and Nørgaard, Lars.** Rapid Determination of Bitterness in Beer Using Fluorescence Spectroscopy and Chemometrics. *J. Inst. Brew.* 2005, Vol. 111, 1, pp. 3-10.
40. **Tomlinson, J. B., Ormrod, I. H. L. and Sharpe, F. R.** A novel method for bitterness determination in beer using a delayed fluorescence technique. *Journal of the Institute of brewing*. 1995, Vol. 101, pp. 113-118.
41. **Matissek, Reinhard and Steiner, Gabriele.** *Lebensmittelanalytik*. s.l. : Springer-Verlag, 2006. pp. 198-201. 3-540-62513-5.

42. **Bundesamt für Gesundheit, Abteilung Lebensmittelsicherheit.**

Gesamtstickstoffbestimmung nach Kjeldhal. *Schweizerisches Lebensmittelbuch*. Bern : s.n., 2005, 12.6.

43. **Scholz, Eugen.** *Karl-Fischer-Titration*. Berlin : Springer, 1984.

44. **R-BIOPHARM, BOEHRINGER MANNHEIM** /. Maltose/Saccharose/D-Glucose UV-Test zur Bestimmung von Maltose, Saccharose und D-Glucose in Lebensmitteln und anderen Probematerialien.

45. **Caballero, Isabel, Blanco, Carlos A and Porras, Maria.** Iso-a-acids, bitterness and loss of beer quality during storage. *Trends in Food Science & Technology*. 1, 2012, Vol. 10, pp. 21-30.

46. **Butz, Peter, Bognar, Antal, Dietrich, Sepp and Tauscher, Bernhard.** Effect of High-Pressure Processing at Elevated Temperatures on Thiamin and Riboflavin in Pork and Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Institute of Chemistry and Biology, Federal Research Centre for Nutrition and Food, Karlsruhe : s.n., 2007. Vol. 55, pp. 1289-1294 .

47. **Nogueira, Luciana C, Silva, Felipe, Ferreira, Isabel M.P.L.V.O. and Trugo, L C.** Separation and quantification of beer carbohydrates by high-performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection. *Journal of Chromatography A*. 2005, Vol. 1065, pp. 207-210.

48. **Sterzel, Hans-Josef.** *Instantpulver zur Zubereitung kohlendioxidhaltiger alkoholischer Getränke*. DE19948047A1 1999.

49. **Kuwabara, N., Takaku, H., Oku, S. and Kogure, Y.** *Prevention Of Alcohol From Alcoholic Beverages Or Industrial Alcohols By Addition Of Maltosylcyclodextrin*. JPN. KOKAI JP 88,164,878 Japan, 1988.