

**Aromaveränderungen von Weizenbrot und feinen
Backwaren während der Lagerung -
Einfluss der Backtechnologie (Infrarot und
Konventionell)**

Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)
der Bergischen Universität Wuppertal
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

-genehmigte Dissertation-

vorgelegt von

Caroline Wischnewski

Wuppertal 2008

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Betreuung von
Herrn Prof. Dr. Helmut Guth
in der Zeit von April 2004 bis Juli 2007

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20080352

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20080352>]

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Helmut Guth, für die Überlassung des Themas, für seine stete Diskussionsbereitschaft und für seine Motivation während einiger meiner Tiefphasen.

Herrn Dr. Münzing von der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel in Detmold danke ich für seine fachliche Unterstützung sowie die Möglichkeit, in seinem Institut DSC-Messungen durchführen zu können.

Der Georg Plange GmbH, Neuss, und hier insbesondere Herrn Matthias Syben gilt mein Dank für die Bereitstellung des Weizenmehls und des Texture Analysers.

Bei Herrn Axel Brakelmann und seinen Mitarbeitern der Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal möchte ich mich ganz herzlich für die schnelle und unproblematische Umsetzung aller Ideen bedanken.

Ich danke auch Herrn Robin Brüning für die Herstellung der Bauteile für SHIVA.

Mein Dank gilt ferner den Teilnehmern des ersten Sensorikpanels der Bergischen Universität Wuppertal, Frau Ulrike Andree, Frau Greta Dau, Herr Roland Thiele, Frau Mona Stecher, Frau Nadine Fischbach, Herr Dieter Riegel, Frau Janine Lamar und Herr Andreas Fischbach für ihre Motivation und Ausdauer in diversen Sensoriksitzungen.

Herrn Georg Dierkes gilt mein besonderer Dank für die Synthese einiger deuterierter Standards.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) möchte ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit danken.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich meinen Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen lehrreichen Stunden aussprechen.

Herrn Matthias Strake danke ich für seine stete Geduld und sein Vertrauen in mich.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter und meiner Familie, deren Vertrauen und beständige Unterstützung es mir erst möglich gemacht hat, diese Arbeit überhaupt zu beginnen und auch zu Ende zu bringen!

Für Bernd

**„Fasst frischen Mut,
so lang ist keine Nacht,
dass endlich nicht
der helle Morgen lacht!“**

- Shakespeare-

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Struktur und Zusammensetzung von Weizenbrot: Stärke.....	1
1.2.1	Struktur der Stärke	2
1.2.2	Amylopektin	2
1.2.3	Amylose	3
1.2.4	Weizenstärke.....	3
1.2.5	Physikalische Stärkeveränderungen - Gelbildung und Retrogradation.....	5
1.3	Prozesse während Teigbildung und Backen.....	7
1.3.1	Teigbildung.....	7
1.3.2	Backen.....	7
1.3.3	Aromastoffe im Brot.....	9
1.3.4	Wechselwirkungen zwischen Brotkomponenten und Aromastoffen.....	11
1.4	Veränderungen während der Lagerung.....	13
1.4.1	Einfluss der Stärke auf lagerbedingte Veränderungen.....	13
1.4.2	Bedeutung des Wassergehaltes für die Lagerung	14
1.4.3	Einfluss des Lipidgehalts auf die Lagerstabilität von Brot.....	15
1.4.4	Aromaveränderungen während der Lagerung von Brot	16
1.5	Unterschiede in der Lagerstabilität durch unterschiedliche Backtechnologien - Infrarot und Konventionell	17
1.6	Bestimmung von Aromastoffen im Gasraum.....	19
1.7	Bestimmung der Stärkeretrogradation: Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	22
1.8	Messung der Krumenfestigkeit.....	23
2	Zielsetzung.....	25

3	Material und Methoden.....	26
3.1	Herstellung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot.....	26
3.1.1	Zutaten	26
3.1.2	Teigbereitung	27
3.1.3	Backprozess und Lagerung.....	30
3.1.4	Darstellung der untersuchten Proben.....	30
3.1.5	Aufarbeitung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot	32
3.2	Charakterisierung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot in Hinblick auf Krumenfestigkeit, Retrogradationsgrad und Zusammensetzung.....	33
3.2.1	Bestimmung der Krumenfestigkeit mittels Texture Analyser	33
3.2.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Messung der Retrogradation des Amylopektins.....	34
3.2.3	Bestimmung des Wassergehaltes mittels Trockenschrankmethode	35
3.2.4	Polarimetrische Bestimmung der Stärke.....	35
3.2.5	Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl.....	36
3.2.6	Bestimmung des Gesamtfettgehaltes mit der Mikromethode nach Säureaufschluss.....	37
3.3	Aromaveränderungen von Kastenstuten bzw. Weizenbrot.....	39
3.3.1	Sensorische Untersuchungen	39
3.3.1.1	Triangeltest zur Feststellung sensorischer Unterschiede von IR- und konventionell gebackenem Kastenstuten.....	39
3.3.1.2	Quantitative Deskriptive Analyse (QDA) ausgewählter Aromaattribute	39
3.3.2	Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse ausgewählter Aromastoffe in Kastenstuten bzw. Weizenbrot.....	42
3.3.2.1	Synthese der deuterierten Standards	42
3.3.2.2	Quantifizierung der Aromastoffe nach Extraktion aus Krume bzw. Kruste 48	
3.3.3	Quantifizierung ausgewählter Aromastoffe im Gasraum mittels Standardisierter Headspace-Isotopenverdünnungsanalyse (SHIVA)	52
3.3.3.1	Beschreibung des Messsystems	52
3.3.3.2	Quantifizierung	52
3.3.4	Quantifizierung von Essigsäure im Gasraum über Kastenstuten bzw. Weizenbrot mittels statischer Headspacetechnik	54
3.3.5	Bestimmung des Schwellenwertes von 3-Methylbutanol über Stärke	55

4	Ergebnisse und Diskussion.....	56
4.1	Probendifferenzierung und Probenzusammensetzung	56
4.2	Vergleich der verwendeten Backtechnologien	58
4.3	Sensorische Kenngröße von Kastenstuten bzw. Weizenbrot.....	60
4.4	Veränderung der Retrogradation des Amylopektins durch die Lagerung.....	64
4.5	Lagerbedingte Veränderung des Wassergehaltes.....	69
4.5.1	Wassergehalt der Krume.....	69
4.5.2	Wassergehalt der Kruste	71
4.5.3	Einfluss der variierten Parameter (Backtechnologie, Fettgehalt, Lagerart, Lagertemperatur, Lagerdauer) auf den Wassergehalt von Kastenstuten bzw. Weizenbrot.....	74
4.6	Veränderung der Krumenfestigkeit von Kastenstuten bzw. Weizenbrot durch die Lagerung.....	76
4.7	Sensorische Untersuchungen	80
4.7.1	Unterschiedsprüfung von IR- und konventionell hergestelltem Kastenstuten.....	80
4.7.2	Olfaktorische Quantitative Deskriptive Analyse (QDA).....	81
4.7.2.1	Methodenentwicklung einschließlich Training des Panels und Erarbeitung der relevanten Attribute	81
4.7.2.2	Reproduzierbarkeit des Panels.....	85
4.7.2.3	Quantitative Ergebnisse der Proben.....	87
4.8	Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse ausgewählter Aromastoffe in Kastenstuten und Weizenbrot	95
	2-Acetyl-1-pyrrolin.....	99
	3-Methylbutanol.....	100
	(E)-2-Nonenal	102
	Essigsäure	104
	2-Phenylethanol	105
	Methional	107
	(E,E)-2,4-Decadienal	108
4.9	Quantifizierung der Aromastoffe im Gasraum über Kastenstuten und Weizenbrot	110
4.9.1	Methodenentwicklung und Methodvalidierung.....	110
4.9.2	Konzentrationen der untersuchten Aromastoffe im Gasraum über Kastenstuten und über Weizenbrot	113

4.9.3	Verteilungskoeffizienten der Aromastoffe zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum.....	115
4.10	Lagerbedingte Veränderungen des Aromawertes (OAV: odor activity value)	127
4.11	Korrelation sensorisch bestimmter Attribute mit den Aromawerten.....	133
4.12	Einfluss der physiko-chemischen Parameter (Enthalpie, Wassergehalt, Fettgehalt, Lagertemperatur, Lagerdauer) auf die sensorische Bewertung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot.....	139
5	Zusammenfassung.....	143
6	Literatur.....	146
7	Anhang.....	152
7.1	Programmcode des Prozessors für die Ventilschaltung der SHIVA.....	152
7.2	Kalibriergeraden.....	154

Abkürzungsverzeichnis

ΔH	Enthalpie
AACC	American Association for Cereal Chemistry
Da	Dalton
DP	Polymerisationsgrad (Degree of Polymerisation)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FD	Verdünnungsfaktor (Flavor Dilution)
GC	Gaschromatograph
HS	Headspace
IR	Infrarot
J	Joule
Konv.	Konventionell
KPa	Kilopascal
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch
$\log K_{K_{\text{Krume}}/\text{Gasraum}}$	Verteilungskoeffizient Krume/Gasraum bzw. Kruste/Gasraum
$\log K_{K_{\text{Kruste}}/\text{Gasraum}}$	
LSD	Least significant difference
MS	Massenspektrometrie
n.b.	Nicht bestimmt
N	Newton
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OAV	Odor activity value (Aromawert)
PC	Principal component
PCA	Principal component analysis
PCC	Pyridiniumchlorochromat

PE	Polyethylen
PLS	Partial least square regression
QDA	Quantitative Deskriptive Analyse
RT	Raumtemperatur
SHIVA	Standardisierte Headspace-Isotopenverdünnungsanalyse
SPME	Solid Phase Micro Extraction
STIR	Selektiv transformiertes Infrarot
TA	Texture Analyser
TCT	Thermal Desorption Cold Trap Injector
TM	Trockenmasse
T _O	Onsettemperatur
T _P	Peaktemperatur
z.T.	Zum Teil

1 Theorie

1.1 Einleitung

Brot ist ein Lebensmittel, dessen Haltbarkeit nicht nur durch mikrobiellen Verderb sondern auch durch strukturelle sowie sensorische Veränderungen eingeschränkt ist. Die Vorgänge, die dabei ablaufen, werden unter dem Begriff „staling“ (im Deutschen vergleichbar mit „altbacken werden“) zusammengefasst. „Staling“ wurde von Bechtel et al. [1] als ein Prozess definiert, der durch eine sinkende Verbraucherakzeptanz von Backwaren angezeigt wird, wobei die dabei zugrunde liegenden Veränderungen der Krume nicht durch die Aktivität von Mikroorganismen verursacht werden. Die vom Verbraucher am deutlichsten wahrgenommene Veränderung ist dabei eine Zunahme der Krumenfestigkeit [2]. Durch das schnelle Altbackenwerden von Brot wird weltweit von Verlusten in Milliardenhöhe ausgegangen [3].

Die Prozesse, die für das Altbackenwerden verantwortlich sind, werden bereits seit vielen Jahren untersucht, konnten bisher jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Dabei spielen Kristallisationsprozesse der Stärke, aber auch Wasserverteilungen zwischen Protein und Stärke sowie Wasserverlust eine Rolle [2].

1.2 Struktur und Zusammensetzung von Weizenbrot: Stärke

In Weizenbrot stellt Stärke neben Proteinen und Wasser den Hauptbestandteil dar. Dabei wird Weizenbrot üblicherweise aus Weizenmehl, Wasser, Hefe und Salz hergestellt, wobei z.T. noch andere Zutaten wie Fett, Zucker oder Teigverbesserungsmittel wie Ascorbinsäure zugesetzt werden. Während des Knetens dieser Zutaten kommt es zu Interaktionen zwischen den einzelnen Komponenten, die sich durch physikalisch-chemische Vorgänge wie z.B. dem Quellen der Stärke sowie biochemische Prozesse (z.B. Hefegärung) auszeichnen [4]. Gebackenes Brot kann als instabile, elastische, feste Matrix verstanden werden, die aus einem elastischen Netzwerk aus miteinander vernetzten Glutenmolekülen und Stärkepolymeren zusammengesetzt ist. Sowohl Gluten als auch Stärke liegen zum Teil mit Lipiden komplexiert vor. In den Zwischenräumen dieses Netzwerks befindet sich eine inhomogene Phase bestehend aus eingeschlossenen, verkleisterten, gequollenen und z.T. deformierten Stärkekörnern sowie Wasser [2].

In Hinblick auf die Verteilung von Wasser und Brotaromastoffen ist Brot heterogen [4]. So liegt der Gehalt an Wasser in der Kruste eine Stunde nach dem Backen bei ca. 14 %, wohingegen in der Krume ca. 40 % Wasser ermittelt werden können [5].

1.2.1 Struktur der Stärke

Als Hauptbestandteil vieler wichtiger Nahrungsmittel kommt Stärke sowohl gebunden in Pflanzengut als auch in freier Form vor, wie es z.B. in Mehl der Fall ist [6]. Das Weizenkorn besteht zu ca. 70 % aus Stärke [7], die in Form von Stärkekörnern vorliegt [8]. Weizenstärke ist ein Gemisch aus zwei unterschiedlichen Polymeren, der Amylose und dem Amylopektin.

1.2.2 Amylopektin

Weizenstärke besteht zu 75-82 % aus Amylopektin. Amylopektin hat ein Molekulargewicht von 10^7 - 10^9 Da und setzt sich zusammen aus α -1-4-glycosidisch gebundenen D-Glucoseketten, die ca. an jedem zwanzigsten Monomer 1-6-glycosidisch verzweigt sind (cf. **Abb. 1.1**) [9].

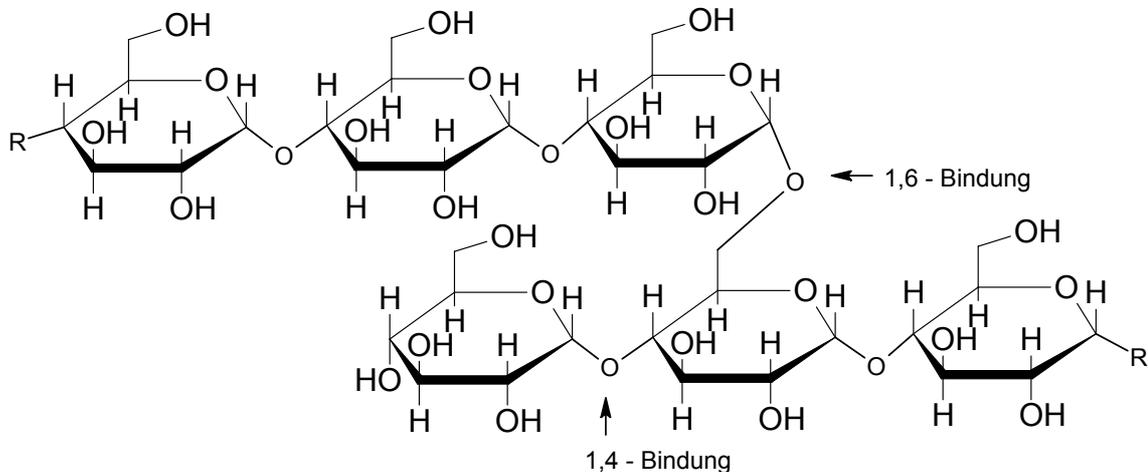


Abb. 1.1 Ausschnitt aus der Struktur des Amylopektins; ca. 4-5 % aller Bindungen sind 1-6-glycosidisch [9]

Es wird angenommen, dass auch Amylopektin aus Doppelhelices aufgebaut ist [10]. Die strukturelle Anordnung der Amylopektinhelices ist bisher noch nicht vollständig aufgeklärt, es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Amylopektin-Doppelhelices parallel angeordnet sind [9].

1.2.3 Amylose

Die Amylose ist mit ca. 18-25 % in Weizenstärke enthalten (10^5 - 10^6 Da; Polymerisationsgrad 500-5000 Monomere). Sie besteht aus nahezu unverzweigten α -1-4-glycosidisch gebundenen D-Glucoseeinheiten (cf. **Abb. 1.2**) [9].

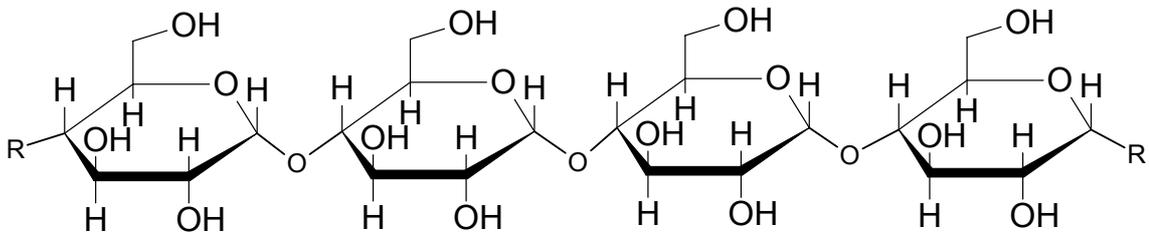


Abb. 1.2 Ausschnitt aus der Struktur der Amylose; Kettenlänge von einigen 100 bis ca. 5000 Monomeren [9]

Amyloseketten liegen im kristallinen Zustand als Doppelhelices vor, die durch intra- oder intermolekulare Kräfte stabilisiert werden können [11]. Aufgrund ihrer linearen Struktur lagern sich Amylosemoleküle bevorzugt parallel zueinander an. Durch den geringen Abstand zwischen den Molekülen können sich Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [7].

1.2.4 Weizenstärke

Native Weizenstärkekörner sind semikristallin und bestehen aus konzentrischen Ringen, die aus abwechselnd amorphen und kristallinen Bereichen aufgebaut sind (cf. **Abb. 1.3**). Dabei enthalten sie zwischen 15 und 45 % kristallines Material, der Rest ist amorpher Natur. Die kristallinen Bereiche setzen sich aus geordneten, dicht gepackten, parallel angelagerten Amylopektindoppelhelices zusammen (A, cf. **Abb. 1.3**), wohingegen die amorphe Struktur durch das Auftreten vieler Verzweigungspunkte geprägt ist (B, cf. **Abb. 1.3**). Die Anordnung von Amylose und Amylopektin im Stärkekorn ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Amylose liegt sowohl in den kristallinen als auch in den amorphen Bereichen wahrscheinlich zufällig verteilt zwischen den Amylopektinmolekülen vor. Durch die fehlende feste Einbindung der Amylose in das Amylopektingerüst ist es möglich, die Amylose aus dem Korn auszuwaschen [8].

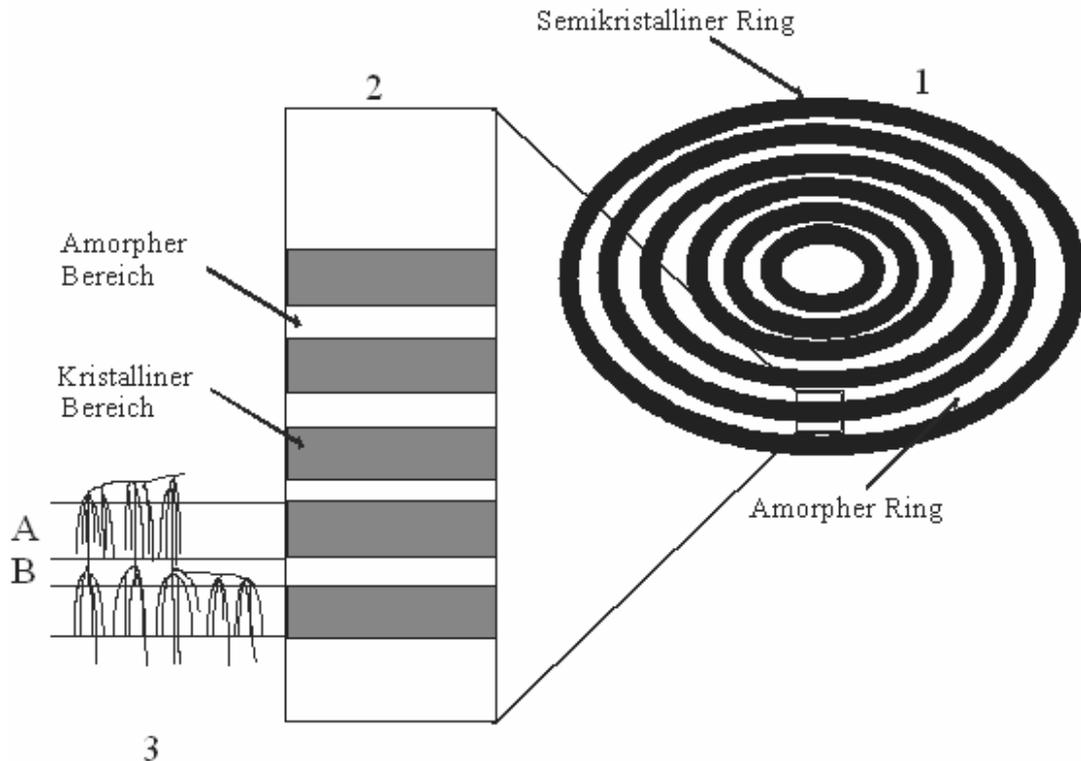


Abb. 1.3 Schematische Darstellung eines Stärkekorns. 1: einzelnes Stärkekorn bestehend aus konzentrisch angeordneten Ringen (abwechselnd amorph und kristallin). 2: amorphe und kristalline Bereiche der Ringe. 3: Amylopektinmolekül; Bereich A gekennzeichnet durch geordnete Seitenketten, Bereich B gekennzeichnet durch häufige Verzweigungen (nach [8])

Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass in den kristallinen Bereichen des nativen Stärkekorns zwei Kristalltypen vorliegen, die sich in ihrer Struktur und in der Menge an gebundenem Wasser unterscheiden [12]. Sie lassen verschiedenartige Packungen der Amylopektin-Seitenketten bzw. der Amylose vermuten [7]. Stärke des A-Typs ist typisch für Getreidestärke, wohingegen die Kristallisation des B-Typs bevorzugt bei Kartoffeln und bei retrogradierter Stärke in Erscheinung tritt [9].

Strukturaufklärungsversuche zu den Stärkewandmodifikationen führten zu unterschiedlichen Modellvorstellungen. Allgemein anerkannt ist das Modell von Wu und Sarko [12], das rechtsdrehende, parallel angeordnete Doppelhelices vorschlägt, die antiparallel zueinander angeordnet sind. Strukturelemente des B-Typs sind dem Modell zufolge Doppelhelices, die antiparallel hexagonal gepackt sind. Innerhalb des Kanals, der von sechs Doppelhelices umschlossen ist, kann Wasser eingelagert werden (36 mol Wasser pro Elementarzelle). Der A-Typ ist orthogonal gepackt, wobei der zentrale Kanal eine Doppelhelix enthält. Dadurch

ist die Kapazität für die Einlagerung von Wasser geringer (8 mol Wasser pro Elementarzelle, **Abb. 1.4**) [12].

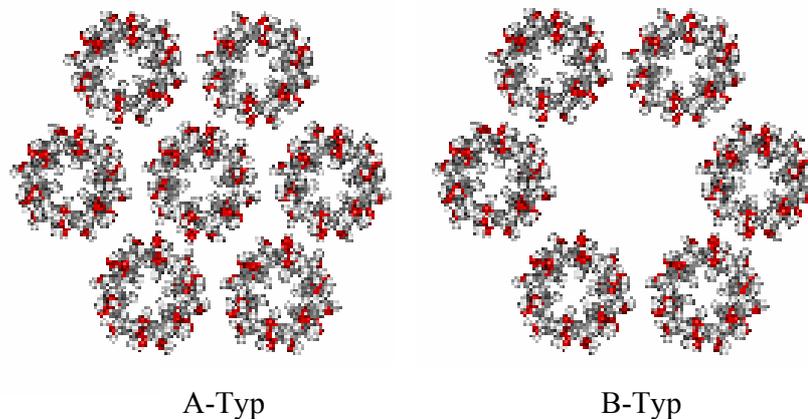


Abb. 1.4 Vergleich der Konformation der Kristalle des A- und B-Typs [13]

Ein weiterer Stärketypp ist die C-Stärke, die eine Mischform aus A- und B-Stärke darstellt und in der beide Kristalltypen vorliegen [14].

1.2.5 Physikalische Stärkeveränderungen - Gelbildung und Retrogradation

In kaltem Wasser sind Stärkekörner unlöslich. Erst ab einer bestimmten Temperatur ist die zugeführte Energie groß genug, um die bestehenden Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Molekülen teilweise aufzubrechen. Bei diesem Prozess quellen die amorphen Regionen der Körner auf und Amylosemoleküle können das Stärkekorn verlassen. Das Korn behält dabei seine Struktur und quillt auf [15]. Dieser Prozess ist reversibel.

Wird bis zur so genannten Verkleisterungstemperatur weiter erwärmt (ca. 60 °C bei Weizenstärke [16]) verlieren die Stärkekörner ihre kristalline Struktur und quellen weiter. Dies führt zu einer Erhöhung der Viskosität, es entsteht ein Stärkegel.

In gequollenen Stärkekörnern tritt als Modifikation neben der Stärke des A- bzw. B-Typs die so genannte V_H -Stärke auf (cf. **Abb. 1.5**). Der V_H -Typ besteht aus einer Einzelstranghelix mit einem Innendurchmesser von ca. 3.6 Å [13, 17]. Er wird durch kleinere Moleküle wie z.B. Iod, Fettsäuren, Monoglyceride, Phenole, n-Butanol, t-Butanol, Cyclohexan und auch Aromastoffe, die in die Helix eingeschlossen werden können,

stabilisiert. Wird das stabilisierende Molekül entfernt, kann die V-Konformation in Gegenwart von Wasser in die B-Konformation übergehen [16].

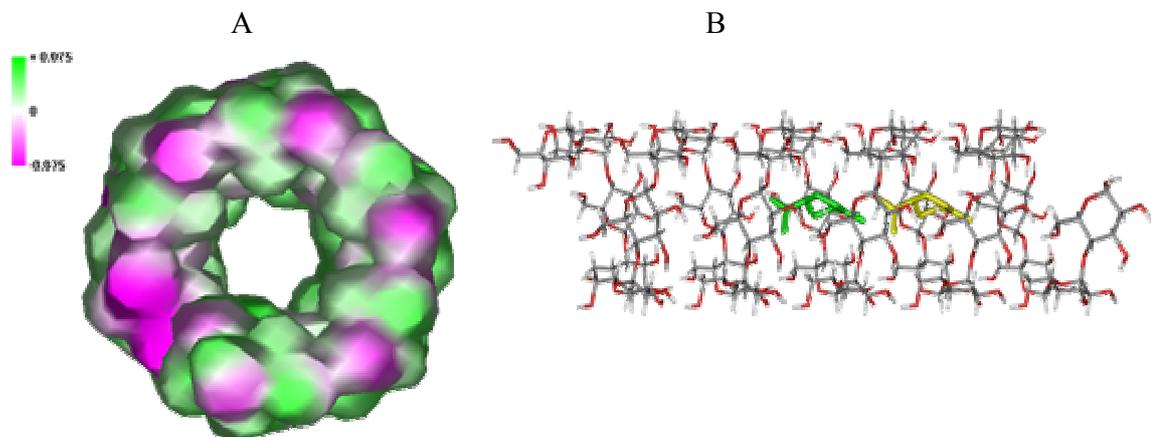


Abb. 1.5 V_H-Amylose; A: Einzelstranghelix mit Innendurchmesser von 3.6 Å (ermittelt aus elektrostatischen Potentialen mittels MINDO/3), B: Einzelstranghelix mit Limonen (grün/gelb) als Einschlussverbindung [13]

Bei Temperaturen über der Verkleisterungstemperatur platzt das Korn auf, die Stärkekristalle schmelzen und bilden ein Polymernetzwerk aus. Dieser Vorgang ist irreversibel [9].

Bei der Lagerung verkleisterter Stärkegele kommt es im Laufe der Zeit zur so genannten Retrogradation. Hierbei gehen amorphe Bereiche in einen kristallinen Zustand über. Dies führt zu veränderten rheologischen Eigenschaften von Stärkegelelen, wie z.B. einem Anstieg der Härte und der Festigkeit. Darüber hinaus führt die Kristallisation der Stärke zu einer Senkung der Wasserbindungskapazität [18].

Das Ausmaß der Retrogradation kann mit verschiedenen Methoden gemessen werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse kann die Zunahme an Kristallen des A- bzw. B-Typs gemessen werden. Dabei hängt die Art der gebildeten Kristalle von der verfügbaren Wassermenge ab. So entwickeln sich in verkleisterten Weizenstärkegelelen bei einem Wassergehalt über 43 % Kristalle des B-Typs, wohingegen ein Wassergehalt unter 29 % zu Kristallen des A-Typs führt [19]. Zwischen 29 und 43 % kann ein Mischtyp aus A- und B-Kristallen festgestellt werden.

Gängige Methoden zur Bestimmung der Retrogradation sind neben der Röntgenstrukturanalyse thermische Verfahren, wie die Differential Scanning Calorimetry (DSC; siehe 1.7). Weitere Methoden sind spektroskopische Anwendungen wie NMR und

IR bzw. rheologische Methoden, bei denen z.B. die Deformation bzw. die Festigkeit von Stärkegelen gemessen wird [20].

1.3 Prozesse während Teigbildung und Backen

Für ein optimales Backergebnis sind neben der Stärke vor allem die Weizenproteine (z.B. Albumine, Globuline, Gluteline) von Bedeutung. Dabei kommt dem Kleberprotein (Gluten) des Weizenmehls eine zentrale Rolle zu. Kleber setzt sich zusammen aus 90 % Proteinen, 8 % Lipiden und 2 % Kohlenhydraten. Er ermöglicht es, aus Weizenmehl unter Zugabe von Wasser einen viskoelastischen Teig zu kneten [16].

1.3.1 Teigbildung

Bereits während des Knetens bildet sich aus den Zutaten des Teigs (Mehl, Wasser, Hefe sowie andere Zutaten) ein Mehrphasensystem aus. Dieses setzt sich aus fein verteilten Gaszellen in einem Proteinnetzwerk zusammen, das aus gequollenen Proteinen und darin eingebetteten Stärkekörnern besteht [21]. Die Stärkekörner quellen in der Anteigphase erst nach mechanischer Schädigung auf. Im weiteren Verlauf der Fermentation ist die Stärke dann vermehrt an der Wasserbindung sowie der Viskositätsbildung beteiligt. In dieser Phase produziert die Hefe auch vermehrt Kohlendioxid und Ethanol durch die Verstoffwechselung der Glucose, wodurch sich die Gaszellen vergrößern. Der Teig wird dadurch locker und nimmt an Volumen zu [22].

1.3.2 Backen

Der Übergang von Teig zu fertigem Brot ist gekennzeichnet durch eine Volumenzunahme, eine Wasserabnahme sowie einer Veränderung der Rheologie. Der wichtigste Faktor, der für diese Prozesse nötig ist, ist Wärme [23].

Mit steigender Temperatur im Teig produziert die Hefe zunächst vermehrt Kohlendioxid und Ethanol. Dadurch und durch das zusätzlich verdampfende Wasser nimmt das Volumen des Teigs stark zu [16]. Ab einer Temperatur von ca. 60 °C steigt auch die Viskosität des Teigs aufgrund der Stärkequellung und dem damit verbundenen Austritt von Amylose in den Intertestinalraum (cf. **Abb. 1.6**) [15] sowie der Denaturierung der Proteine an.

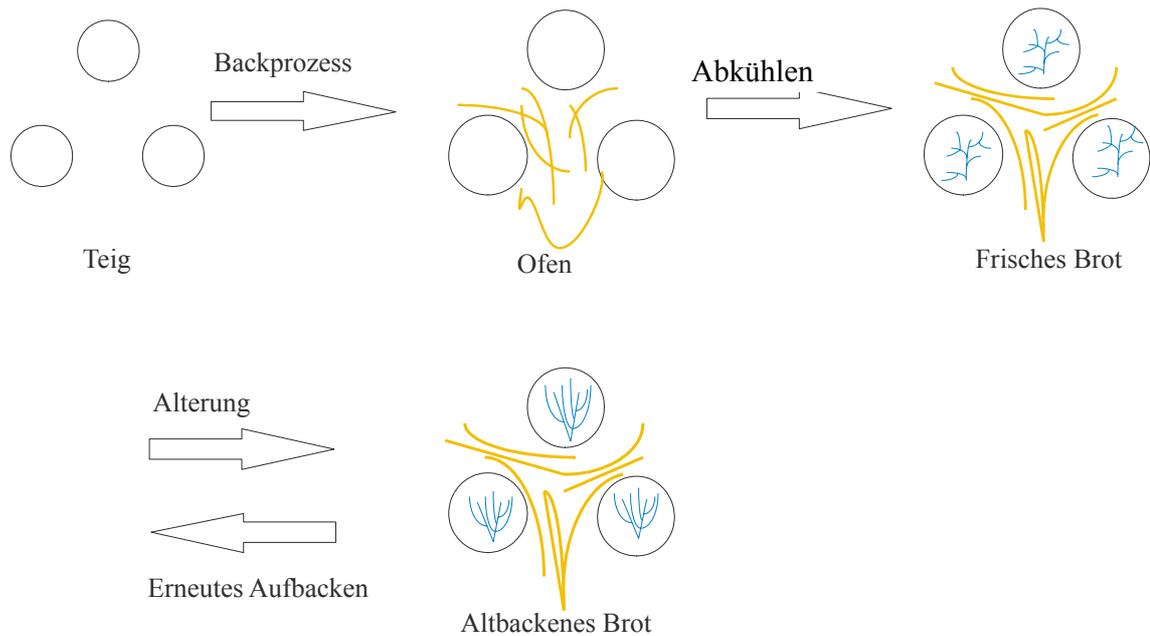


Abb. 1.6 Darstellung der Stärkeveränderungen während des Backens und der Lagerung: Stärkekörner (rund) quellen beim Backen, Amylose (orangefarbene Striche zwischen den Körnern) tritt aus und bildet beim Abkühlen ein Netzwerk zwischen den gequollenen Stärkekörnern, Amylopektin (in den Stärkekörnern, blau) ist z.T. amorph (stark verzweigt); bei der Alterung: Übergang von amorpher in kristalline (geordnete) Stärke (Prozess reversibel durch erneutes Aufbacken); nach [24]

Wird der Druck auf das bestehende Netzwerk durch die im Teig enthaltenen Gase zu hoch, wird das Netzwerk durchlässig und die Gase können entweichen [16]. Dieser Prozess endet bei ca. 90 °C [23], sobald sich aus der partiell verkleisterten und gequollenen Stärke sowie den denaturierten Proteinen ein stabiles Krumennetzwerk gebildet hat [16].

Aufgrund des limitierten Wassergehaltes verkleistert nicht die komplette Stärke, d.h. im fertigen Brot können noch intakte, aber z.T. deformierte Stärkekörner erkannt werden [22].

Die Krume kann demnach als ein biochemisch inaktives kolloidales System verstanden werden [4], das aus denaturiertem Gluten, gequollenen und z.T. verkleisterten Stärkekörnern sowie kleinen Stärkekörnern, die zusammenhängen, verstanden werden [22]. Während des Backens entsteht im Brot ein Temperaturgradient, der von 200 °C in den äußeren Schichten bis zu ca. 100 °C im Inneren des Brotes reicht. Während die Temperatur in der Krume 106 °C nicht übersteigt, trägt die hohe Krustentemperatur zu Karamelisierungsprozessen und zur Dextrinierung der Stärke bei [16]. Während der ersten Minuten des Backens verdunstet Wasser in den äußeren Bereichen des Teiges rasch und die Temperatur steigt in kurzer Zeit auf über 100 °C an. Der schnelle Verdunstungsprozess aus der Kruste verhindert aufgrund eines damit limitierten Wassergehaltes eine vollständige

Verkleisterung der Stärke in der Kruste. Ca. 40 % der Krustenstärke ist somit nicht verkleistert [25].

1.3.3 Aromastoffe im Brot

Brot enthält über 200 verschiedene Aromastoffe aus unterschiedlichen Stoffklassen [26, 27]. Einige Aromastoffe liegen bereits im Mehl vor, ein Großteil wird jedoch bei der Teiggärung durch die Hefen sowie beim Backen gebildet [26]. So werden z.B. während der Teigführung organische Säuren (u.a. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure), Alkohole (u.a. Ethanol, Propanol, Isobutanol), Ester (u.a. Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester), Aldehyde (u.a. Acetaldehyd, Propanal, Butanal) und freie Fettsäuren enzymatisch gebildet [28].

Die Konzentrationen, in denen die Aromastoffe vorliegen, sind dabei sehr unterschiedlich und liegen in Bereichen von einigen Mikrogramm (z.B. 2-Acetyl-1-pyrrolin: 2.8 µg/kg Krume) bis hin zu mehreren Milligramm pro Kilogramm Trockenmasse (z.B. 3-Methylbutanol: 18.1 mg/kg Trockenmasse) [29]. Eine Aussage über die sensorische Relevanz eines Aromastoffes kann mit Hilfe des Aromawertes bzw. *Odor Activity Value* (OAV; **Formel 1.1**) getroffen werden, der die ermittelte Konzentration eines Aromastoffes zu seinem Geruchsschwellenwert in Verhältnis setzt [30].

$$OAV = \frac{\text{Konzentration Gasraum}}{\text{Geruchsschwellenwert}}$$

Formel 1.1

Kruste:

Das angenehm röstige Aroma frischer Weißbrotkruste wird durch N-Heterocyclen verursacht, die bei der Maillardreaktion entstehen. Schieberle und Grosch [27] konnten als bedeutenden Aromastoff das 2-Acetyl-1-pyrrolin ermitteln, das bei der Reaktion von hefeeigenem Prolin bzw. Ornithin mit 2-Oxopropanal entsteht (cf. **Abb. 1.7**)

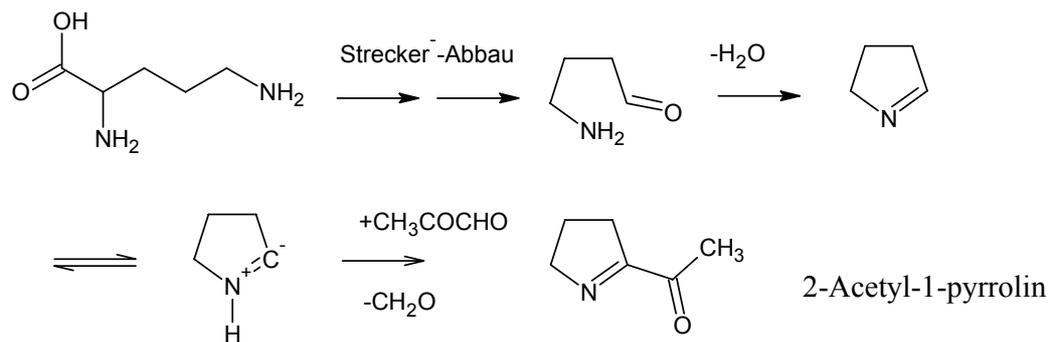


Abb. 1.7 Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin aus Ornithin mit 2-Oxopropanal [16]

In der Krume ist die Konzentration an 2-Acetyl-1-pyrrolin mit 2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bedeutend geringer als in der Kruste, in der von Schieberle et al. ein Gehalt von 96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ermittelt werden konnte [29]. Möglicherweise kommt es aufgrund der höheren Temperaturen in der Kruste zu einer Zerstörung der Hefezellen und somit zu einer verstärkten Freisetzung von Ornithin [29]. Aufgrund der niedrigeren Temperaturen in der Krume bleiben die Hefezellen dort intakt. Wie sich zeigte fehlt das röstige Aroma, wenn beim Backprozess keine Hefe eingesetzt wird [31]. Wird Brotkrume getoastet, so ist die Konzentration an 2-Acetyl-1-pyrrolin direkt proportional der Menge der eingesetzten Hefe: Wird mehr Hefe zugesetzt, so wird auch mehr 2-Acetyl-1-pyrrolin gebildet. Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung der Hefe für die Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin.

Neben 2-Acetyl-1-pyrrolin sind in der Kruste von Weißbrot das (E)-2-Nonenal (grün), 3-Methylbutanal (malzig), Butan-2,3-dion (butterartig) und, in geringerem Maße, 2-Methylpropanal, 1-Octen-3-on sowie 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin als Aromastoffe von Bedeutung [32, 33]. Dies konnte mittels Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) gezeigt werden.

Krume:

In der Weißbrotkrume wurden ebenfalls mit Hilfe einer AEVA Diacetyl, Methional, 1-Octen-3-on, (E)-2-Nonenal sowie (Z)-2-Nonenal, (E,E)-2,4-Decadienal und trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decanal als wichtige Aromastoffe identifiziert [34]. (E)-2-Nonenal konnte bereits in Weizenmehl identifiziert werden. Durch den Backprozess erhöht sich die Konzentration um das fünf- bis sechsfache. Für den hefigen Eindruck frischer Weißbrotkrume sind 2-Phenylethanol sowie 3-Methylbutanol von Bedeutung. Durch eine Verlängerung der Gärzeit erhöhen sich die Konzentrationen dieser Alkohole. Wie Gassenmeier und Schieberle [35] gezeigt haben, führt eine Zugabe von L-Phenylalanin

bzw. L-Leucin zu einem Anstieg an 2-Phenylethanol bzw. 3-Methylbutanol. Dies deutet darauf hin, dass beide Aromastoffe über den *Ehrlichs Weg* (Transaminierung/Decarboxylierung der Aminosäuren) durch die Hefen gebildet werden.

1.3.4 Wechselwirkungen zwischen Brotkomponenten und Aromastoffen

Stärke kann die Retention von Aromastoffen in einem Lebensmittel beeinflussen. Da Silva et al. [36] untersuchten mittels Headspace-Extraktion die Abgabe verschiedener Aldehyde aus verkleisterten und nicht verkleisterten Stärkelösungen. Die Abgabe der Aldehyde aus den Stärkelösungen in den Gasraum nimmt dabei mit steigender Stärkekonzentration ab. Darüber hinaus nimmt das Ausmaß der Retention mit steigender Kettenlänge zu. So wird z.B. Decanal besser zurückgehalten als Nonanal bzw. Hexanal. Lubbers et al. [37] untersuchten den Einfluss von Stärke bzw. Pektin auf die Retention von 9 verschiedenen Aromastoffen in einem fettfreien Joghurt, dem Stärke bzw. Pektin als Dickungsmittel zugesetzt wurde. Mit zunehmender Stärke- bzw. Pektinkonzentration nimmt die Retention der Aromastoffe zu.

Wie in binären Modellsystemen dargestellt werden konnte, bildet Amylose mit Aromastoffen Komplexe [38]. Dabei werden die Aromastoffe in die Amylosehelix eingeschlossen. Wie Immel und Lichtenthaler [17] mittels *Molecular Modelling* Untersuchungen zeigen konnten, existiert in der helicalen Struktur der V-Amylose ein hydrophober Kanal, in den Iod und andere Moleküle wie z.B. Phenole, n-Butanol, Limonen und Fettsäuren eingelagert werden können. Der äußere Bereich der V-Einzelhelix ist dagegen hydrophil und kann von Wasser umgeben werden. Im Gegensatz zur V-Amylose ist der Kanal der A-Amylose im Durchmesser mit 1.2 Å zu gering, sodass bei der A-Amylose keine Moleküle in die Helix eingelagert werden können (cf. **Abb. 1.8**).

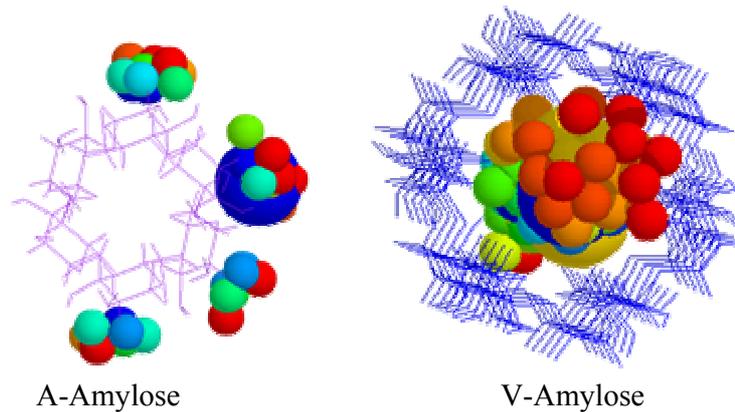


Abb. 1.8 Mögliche Bindungsseiten (ermittelt mittels Programm PASS) von A-Amylose und V-Amylose: Kugeln stellen Moleküle unterschiedlicher Größe dar [13]

Rutschmann und Solms [39] untersuchten mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse Wechselwirkungen zwischen Monostearat und Menthon sowie Mischungen der beiden Substanzen und Stärke. Sie vermuteten die Bildung von V-Amylose-Komplexen mit sechs bzw. mit sieben Monomeren pro Helixwindung, wobei die Bildung von V-Amylose-Helices mit sieben Monomeren kontrovers diskutiert wird [40].

Mit Röntgenstrukturanalysen, Iodtitration und DSC-Messung konnten Heinemann et al. die Bildung von Komplexen mit γ - bzw. δ -Lactonen und Amylose nachweisen [41]. Dabei zeigten Lactone mit Seitenketten von weniger als fünf Kohlenstoffatomen nur schwach ausgeprägte Komplexbildungseigenschaften.

Die Zugabe von Aromastoffen zu Stärkelösungen kann zu rheologischen Veränderungen führen. So bewirkt die Zugabe von Decanal bzw. Fenchon zu einer Stärkelösung die Ausbildung von V-Amylose, wohingegen Stärkelösungen ohne Geruchsstoffe in einer amorphen Form vorliegen [42]. Amylose-Aromastoff-Komplexe fördern die Gelbildung und die Kristallisation in einfachen Stärkemodelllösungen und in komplexen Systemen, die Milchproteine und Zucker enthalten [43].

Durch Headspace-Analysen von Maisstärkegelen mit unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Amylose und Amylopektin, die Isoamylacetat, Ethylhexanoat sowie Linalool enthalten, konnte gezeigt werden, dass Aromastoffe auch von Amylopektin zurückgehalten werden [44]. Werden zwei Maisstärkegele, die ein bzw. 26 % Amylose enthalten, miteinander verglichen, so zeigt sich, dass die Retention von Linalool und Ethylhexanoat in der Maisstärke mit einem Prozent Amyloseanteil um 45 % niedriger ist als in der Maisstärke mit 26 % Amylose. Isoamylacetat wird in beiden Stärkegelen in gleichem Maße

zurückgehalten. Dies weist möglicherweise darauf hin, dass die Aromastoffe mit den äußeren unverzweigten Ketten des Amylopektins wechselwirken. Dabei ist noch nicht geklärt, ob es zwischen Amylopektin und den Aromastoffen zur Ausbildung von Komplexen kommt, da diese bisher weder beobachtet noch isoliert werden konnten [44].

1.4 Veränderungen während der Lagerung

Während der Lagerung von Brot kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Struktur, die sich vor allem darin äußert, dass die Krumenfestigkeit zunimmt und die Kruste an Knusprigkeit und Rösche verliert. Darüber hinaus verliert sich das für frisches Brot typische röstige Aroma und es entsteht ein fettiger, altbackener Aromaeindruck [4].

Die rheologischen Veränderungen werden u.a. auf Veränderungen (z.B. Retrogradation) in der Struktur der Stärke zurückgeführt. Es spielt jedoch auch die Wasserverteilung, die Proteinstruktur sowie eine Vielzahl anderer Faktoren eine Rolle. Im Folgenden sollen einzelne relevante Brotkomponenten in Hinblick auf ihren Einfluss auf den Alterungsprozess näher betrachtet werden.

1.4.1 Einfluss der Stärke auf lagerbedingte Veränderungen

Erstmals wurde 1928 von Katz [45] ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Altbackenwerden des Brotes und der Retrogradation der Stärke diskutiert, eine Vielzahl weiterer Arbeiten folgte [19, 24, 45-49].

Wie gezeigt werden konnte, retrogradieren Amylose und Amylopektin auf unterschiedliche Art und Weise. Es wird vermutet, dass Amylose aufgrund ihrer schnellen Retrogradationsrate für die Ausbildung der Krumenstruktur, nicht aber für das Altbackenwerden verantwortlich ist [50]. Ein Indiz für diese Theorie lieferte Knightly [51], der zeigen konnte, dass durch erneutes Erhitzen die in altbackener Brotkrume entstandenen Stärkekristalle ihre Struktur zum Teil verlieren. Retrogradierte Amylosekristalle schmelzen bei den hierfür angewandten Temperaturen jedoch nicht.

Die ablaufende Retrogradation wurde von Russell mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC, siehe Abschnitt 1.7) auf Veränderungen im Amylopektin zurückgeführt [52]. Amylopektinkristalle schmelzen in einem Bereich zwischen 40 und 70 °C. Das Schmelzen dieser Kristalle konnte bei altem Brot, Stärke und Amylopektingelen, nicht aber bei Amylosegelen, gemessen werden [53]. Eine Untermauerung der Bedeutung von

Amylopektin für die Retrogradation im Brot gelang Toufeili et al. [54]. In dieser Studie retrogradierte Brot ohne Amylose als Stärkebestandteil signifikant schneller als Brot aus normaler Weizenstärke. Miles und Morris [55] verglichen die Retrogradationsrate von Amylose- und Stärkegelel miteinander. Die anfängliche Kristallisationsrate ist bei beiden gleich stark ausgeprägt. Dabei ist bei dem Amylosegel nach zwei Tagen ein Maximum der Kristallisation erreicht, wohingegen das Stärkegel weiter kristallisiert. Amylopektinengele kristallisieren zu Beginn nur langsam und erreichen ihr Kristallisationsmaximum nach 30 bis 40 Tagen.

Wie sich bei der Untersuchung der Rheologie von Stärke zeigte, weisen Amylosegele und Stärkegele (Amylose und Amylopektin) eine vergleichbare Gelbildungsgeschwindigkeit auf. Die Gelbildung von reinem Amylopektin dagegen ist sehr langsam. Erst nach einigen Wochen wird der Maximalwert erreicht. Sowohl bei den Stärke- als auch bei den Amylopektinengelel sind die Veränderungen thermisch reversibel, wohingegen die Bildung von Amylosekristallen als thermisch irreversibel angesehen werden kann [53].

Aufgrund dieser Befunde werden die kurzfristigen Veränderungen wie die Stabilisierung der Krume beim Abkühlen (cf. **Abb. 1.6**) in Stärkegelel und auch in Brot auf die Retrogradation der Amylose zurückgeführt. Dagegen können die langfristigen Veränderungen wie die z.B. die Zunahme der Festigkeit mit der Retrogradation des Amylopektins in Verbindung gebracht werden [18].

1.4.2 Bedeutung des Wassergehaltes für die Lagerung

Wasser ist an lagerbedingten Veränderungen im Brot beteiligt. Die ursprüngliche Vermutung, dass der Verlust von Wasser durch Austrocknung allein das Altbackenwerden verursacht, konnte von Boussingault [56] widerlegt werden. Er konnte beweisen, dass auch Brot, das vor einem Wasserverlust geschützt ist, altbacken wird.

Neben dem Verlust von Wasser kommt es zu Gleichgewichtseinstellungen des Wassergehaltes zwischen Krume und Kruste sowie einer Umverteilung des Wassers zwischen den einzelnen Brotbestandteilen (Stärke, Protein) [4].

In der Kruste führt die Gleichgewichtseinstellung der Wasserverteilung zwischen Krume und Kruste sowie die Absorption von Luftfeuchtigkeit im Laufe der Lagerung zu einem Verlust an Knusprigkeit und einer Zunahme an Zähigkeit [57]. So konnten Primo-Martin et al. [58] nachweisen, dass die Wasseraktivität in der Kruste von 0.53 in frischer Kruste auf 0.92 nach 20 Tagen Lagerung ansteigt. Brot, das ohne Kruste gelagert wird, weist nach

einer Lagerzeit von zwei Wochen einen geringeren Wasserverlust und eine höhere Wasseraktivität auf als Brot, das mit Kruste gelagert wurde [59]. Brot mit Kruste ist darüber hinaus nach der Lagerzeit signifikant härter und weist mehr kristallines Amylopektin auf. Dieser Befund weist darauf hin, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen Krume und Kruste möglicherweise einen Beitrag zum Alterungsprozess leistet.

In Hinblick auf einen Wassertransfer zwischen den Brotkomponenten Stärke und Gluten ist bisher noch unklar, in welche Richtung das Wasser abgegeben wird. Ein Großteil der durchgeführten Studien lässt jedoch einen Übergang des Wassers von Gluten zu Stärke vermuten [2]. Der Wasserverlust im Gluten führt möglicherweise zu einer Konformationsänderung des Glutens [60].

Die Theorie des Wassertransfers ist mittlerweile allgemein anerkannt. Offen ist jedoch nach wie vor die Frage, in welche Richtung er stattfindet. Da die mechanischen Eigenschaften von Gelen bzw. Fasern deutlich von dem Gehalt an Wasser beeinflusst werden, wird der Wassertransfer als Mitverursacher des Altbackenwerdens angesehen [4].

1.4.3 Einfluss des Lipidgehalts auf die Lagerstabilität von Brot

Teige, denen Lipide zugesetzt werden, werden im Laufe der Lagerung langsamer fest als Teige ohne Lipide [61]. Dabei spielt die Fähigkeit der Lipide Komplexe mit Amylose zu bilden sowie ihr stärkender Effekt auf den Teig durch Interaktionen mit den Mehlproteinen eine entscheidende Rolle [4].

Nicht geklärt ist bisher, ob Lipide tatsächlich das Altbackenwerden verlangsamen oder ob die durch den Lipidzusatz weichere Krume genauso schnell altbacken wird wie normale Krume [2]. Krog und Jensen [62] konnten einen positiven Einfluss von Amylose-Lipid-Komplexen auf die Weichheit der Krume beobachten. Schoch [15] nahm an, dass durch die Bildung von Amylose-Lipid-Komplexen die Amylosemoleküle z.T. daran gehindert werden, während des Quellens aus den Stärkekörnern auszutreten. Dadurch wird die Bildung eines Netzwerks aus Amylose zwischen den Stärkekörnern verhindert und die Krume bleibt weicher. Lagendijk und Pennings [61] vermuteten, dass die weichere Krume dadurch verursacht wird, dass Amylose-Lipid-Komplexe aufgrund ihrer verringerten Flexibilität nur noch in geringerem Maße in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amyloseketten bzw. zwischen Amylose und Amylopektin auszubilden. Somit wird das Netzwerk geschwächt.

Ein Indiz für den Einfluss von Lipiden auf das Altbackenwerden ist die Beobachtung, dass Amylose-Lipid-Komplexe, die bei Röntgenstrukturuntersuchungen als Kristalle des V-Typs erkannt werden können, im Laufe der Alterung nahezu unverändert bleiben, wohingegen amorphe Stärke Kristalle des B-Typs bildet. Scheinbar retrogradiert Stärke des V-Typs demnach nicht bzw. nur langsam [63].

Davon ausgehend, dass das Altbackenwerden von Brot auch auf die Retrogradation des Amylopektins zurückzuführen ist, stellt sich die Frage, inwieweit Lipide mit Amylopektin interagieren. Lipidzusätze können auch mit den äußeren linearen Ketten der Amylopektinmoleküle interagieren [61]. Batres und White [64] stellten fest, dass bei einem Zusatz von Monostearin zu einer Amylopektinlösung die Iodaffinität gemessen als Blauwert abnimmt. Dies lässt auf eine Reaktion zwischen Amylopektin und den Lipiden schließen. Die Komplexbildung zwischen Amylopektin und Lipiden konnte von Biliaderis und Vaughan [65] mittels markierter Fettsäuren und Elektronenspinresonanzmessungen nachgewiesen werden. Später gelang es Ljunger und Eliasson [66] mit Hilfe von DSC-Messungen weitere Indizien für die Existenz von Amylopektin-Lipid-Komplexen zu liefern. Lipide treten auch direkt mit Stärkekörnern in Wechselwirkung. So verringern polare Verbindungen wie z.B. Monoglyceride bzw. längerkettige Fettsäuren das Quellen von Stärke, wie Ponte et al. [67] zeigen konnten. Demnach bilden oberflächenaktive Substanzen mit den peripheren Amyloseketten im Stärkekorn Komplexe und behindern so die Wasseraufnahme.

1.4.4 Aromaveränderungen während der Lagerung von Brot

Im Laufe der Lagerung verändert sich das Aroma von Weizenbrot: der ursprünglich röstige, leicht süßliche Eindruck geht in ein fettiges, altbackenes Aroma über. Veränderungen im Aroma werden nicht nur dadurch verursacht, dass Aromastoffe entweichen, es kommt auch zu Oxidationen der Aromastoffe sowie zu Einschlussverbindungen mit Amylose. Eingeschlossene Aromastoffe tragen kaum zum Aroma bei, da Diffusionsprozesse der eingeschlossenen Geruchsstoffe aufgrund der Wechselwirkungen mit der Stärke verlangsamt sind. Durch Zufuhr von Energie, z.B. beim erneuten Aufbacken, können in Abhängigkeit von der Bindungsstärke der Einschlussverbindungen die Geruchsstoffe z.T. wieder freigesetzt werden. Möglicherweise hängen Veränderungen des Aromas auch mit der Migration des Wassers zusammen. Zu dieser Vermutung liegen noch keine detaillierten Studien vor [68].

Innerhalb der ersten 12-24 Stunden Lagerung zeigt sich eine deutliche Aromaveränderung im Brot [26, 69]. Im Laufe der Lagerung von vier Tagen nehmen die Flavor-Dilution-Werte (FD-Werte) von 3-Methylbutanal, 2,3-Butandion, 2-Acetyl-1-pyrrolin, 2-Methylpropanal, 2,3-Pentandion und Methional in der Kruste von frischem Weißbrot stark ab. Dagegen bleiben die FD-Wert von 1-Octen-2-on, (E)-2-Nonenal, Buttersäure und 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin annähernd konstant. Schieberle und Grosch nahmen daher an, dass der altbackene Aromaeindruck auf den Verlust wichtiger röstiger Aromastoffe (2-Acetyl-1-pyrrolin) bei gleich bleibenden fettigen Aromanoten ((E)-2-Nonenal, Buttersäure) zurückzuführen ist [33].

Lipide können dazu beitragen, dass Aromastoffe zurückgehalten werden. Im Gegensatz zu Stärke bzw. Proteinen komplexieren Lipide jedoch nicht Aromastoffe, sondern fungieren als Lösungsmittel, vergleichbar mit Wasser [70]. Die Löslichkeit von Aromastoffen in Lipiden hängt dabei mit ihrer Lipophilie zusammen, die durch den logP-Wert ausgedrückt wird [71]. Ein hoher logP-Wert deutet dabei eine hohe Lipophilie an.

Darüber hinaus können aus Lipiden neue Aromastoffe entstehen. Wie Terao et al. [72] zeigen konnten, können auch bei moderaten Temperaturen (37 °C) flüchtige Verbindungen (z.B. Hexanal, Methyloctanoat) aus ungesättigten Acyllipiden (Methylinoleat) durch Autoxidation entstehen.

1.5 Unterschiede in der Lagerstabilität durch unterschiedliche Backtechnologien - Infrarot und Konventionell

Bereits in den 1950er Jahren unternahm Ginzburg erste Versuche, Nah-Infrarotstrahlung zum Backen von Brot zu verwenden [73]. In den folgenden Jahren wurde diese Technik weiterentwickelt und verbessert. Trotz einiger Vorteile konnte sich die Technik nicht als Standard durchsetzen. Ursache hierfür ist u.a. die langwierige und z.T. problematische Umstellung der konventionellen Technik auf IR-Technik in großen Betrieben.

Der Infrarotbereich umfasst die Wellenlängen von 770 nm bis 1 mm (cf. **Abb. 1.9**).

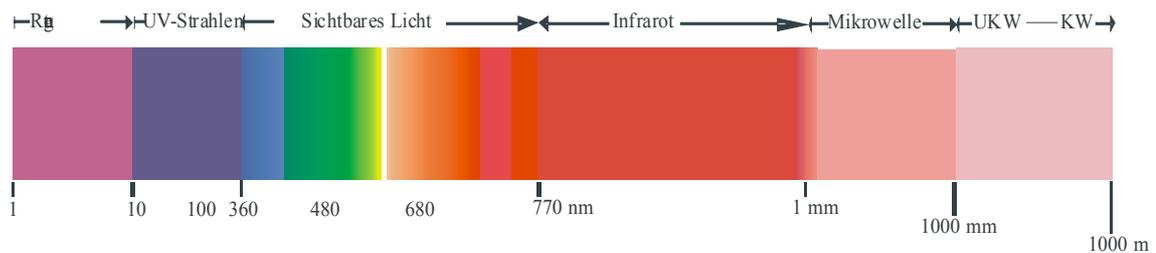


Abb. 1.9 Spektrum elektromagnetischer Strahlung

Wird ein Körper auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, so emittiert er elektromagnetische Strahlung. Je nach Art des Materials bzw. der Temperatur werden von dem Körper unterschiedliche Wellenlängen abgegeben. Kurzwellen-IR ($0.7\text{-}2\ \mu\text{m}$) wird bei Temperaturen über $1500\ \text{°C}$ abgegeben, bei niedrigeren Temperaturen entsteht Mittelwellen-IR ($2\text{-}4\ \mu\text{m}$) bzw. Langwellen-IR ($4\ \mu\text{m}\text{-}1\ \text{mm}$). Trifft die IR-Strahlung auf ein anderes Material, so wird sie zum Teil reflektiert, zum Teil durchgelassen und zum Teil absorbiert (cf. **Abb. 1.10**). Die absorbierte Strahlung verursacht Molekülbewegungen wie Rotationen und Schwingungen im bestrahlten Körper [74], wodurch seine Temperatur zunimmt.

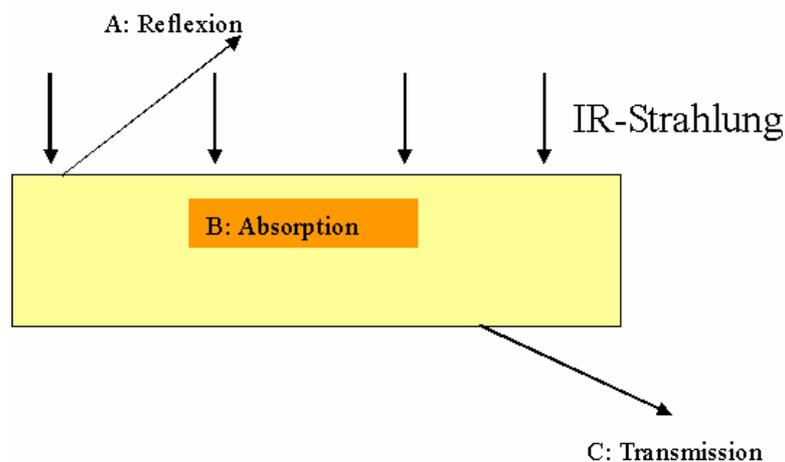


Abb. 1.10 Wechselwirkung von IR-Strahlung mit einem Körper; durch Absorption (B) nimmt die Temperatur des Körpers zu

Bei der konventionellen Backtechnologie wird die Strahlung an der Oberfläche des Backgutes absorbiert, dadurch wird zuerst die Kruste gebildet [75]. Diese stellt eine Wärmedämmung dar und verlangsamt den Wärmetransport in das Innere des Backgutes.

Im Gegensatz zur konventionellen Backtechnologie kann die selektive IR-Strahlung bis zu 12 mm tief in den Teig eindringen, bevor sie absorbiert wird [75]. Die im Inneren des

Backgutes entstehende Wärme wird über das freie Wasser im Teig bis in das Innere des Teiglings weitergeleitet. Die bessere Penetration des Teiges führt demnach zu einem schnelleren Temperaturanstieg im Inneren des Backgutes und damit zu einem gleichmäßigeren Backergebnis.

Wie Skjöldebrand et al. [23] zeigen konnten, besitzt die IR-Technik gegenüber konventionellen Techniken einige Vorteile. So wurde deutlich, dass die Backzeit um 25 bis 50 % je nach Backgut beim Backen mit IR-Strahlung verringert werden kann. Grund hierfür ist die bessere Eindringtiefe und die damit verbundene bessere Wärmeübertragung verglichen mit konventionellen Backtechniken. Darüber hinaus weist IR-gebackenes Brot eine dünnere Kruste und eine weichere Krume auf als konventionell hergestelltes Brot. In einigen IR-gebackenen Broten kann nach dem Backen ein höherer Wassergehalt festgestellt werden als in konventionell hergestellter Ware. Dies ist jedoch abhängig von der Größe des Backguts [74]. Möglicherweise lassen sich IR-gebackene Brote aufgrund des z.T. höheren Wassergehaltes besser lagern.

1.6 Bestimmung von Aromastoffen im Gasraum

Dynamische Headspace-Analytik

Die Analytik von Aromastoffen im Gasraum kann mit Hilfe der dynamischen bzw. der statischen Headspace-Technik durchgeführt werden. Bei der dynamischen Headspace-Technik werden die flüchtigen Aromastoffe über der Probe mittels eines Gasstroms, z.B. Helium, extrahiert und zur Anreicherung an einer festen Phase bzw. in einer Kühlfalle gesammelt, bevor sie mittels GC untersucht werden. Problematisch ist bei dieser Methode die realitätsgetreue Abbildung des über der Probe bestehenden Gleichgewichtes flüchtiger Verbindungen, da sich dieses durch den Gasstrom verändert. Im Vergleich zur statischen Headspace ist die Empfindlichkeit jedoch deutlich erhöht.

Statische Headspace-Analytik

Bei der statischen Headspace-Technik wird eine Probe in einem verschlossenen Gefäß bis zur Gleichgewichtseinstellung temperiert. Anschließend wird mit Hilfe einer gasdichten Spritze ein definiertes Volumen entnommen und zur gaschromatographischen Untersuchung eingesetzt. Mit dieser Methode werden aufgrund des Wassergehaltes der Probe meist nur die mengenmäßig größten Verbindungen erfasst, die jedoch oft nicht oder

nur in geringem Maße zum charakteristischen Aroma beitragen. Problematisch bei beiden Methoden ist die Quantifizierung, da der Zusatz eines internen Standards nur bedingt möglich ist [16].

Aus diesem Grund haben Zehentbauer und Grosch [76] ein Verfahren entwickelt, bei dem die Quantifizierung mittels isotope-markierter Standards erfolgt und die Aromastoffe mittels eines Gasstroms an einer Tenaxfalle angereichert werden (cf. **Abb. 1.11**).

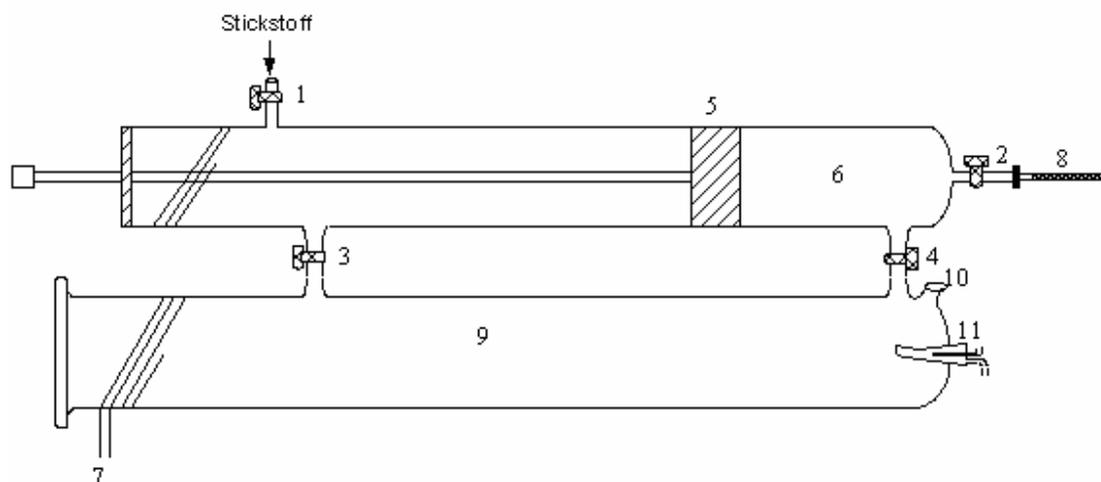


Abb. 1.11 Apparatur zur quantitativen Headspace-Analytik nach Zehentbauer und Grosch [76]

Das Brot wird eine Stunde nach dem Backen in das Glasgefäß (Nr. 9, cf. **Abb. 1.11**) gelegt. Dabei bleiben die Ventile Nr. 1 und Nr. 2 (cf. **Abb. 1.11**) geschlossen und die Ventile Nr. 3 und Nr. 4 sind geöffnet. Mittels einer Spritze wird über das Septum (Nr. 10, cf. **Abb. 1.11**) interner Standard gelöst in Diethylether auf den Glasfinger (Nr. 11, cf. **Abb. 1.11**) injiziert, der auf 80 °C erhitzt wird. Während der Equilibrierungszeit (15 Minuten) wird der Kolben (Nr. 5, cf. **Abb. 1.11**) vor und zurück bewegt, um die Gleichgewichtseinstellung in der Gasphase zu beschleunigen. Anschließend werden die Ventile Nr. 3 und 4 geschlossen und Nr. 1 und 2 geöffnet. Über das Ventil Nr. 1 wird Stickstoff in die Apparatur gepresst. Die Geruchsstoffe im Glasgefäß (Nr. 6, cf. **Abb. 1.11**) werden an einer Tenaxfalle (Nr. 8, cf. **Abb. 1.11**) gesammelt. Anschließend werden die Geruchsstoffe mittels GC-MS quantifiziert. Nach jedem Lauf können die Glasgefäße über ein Heizsystem (Nr. 7, cf. **Abb. 1.11**) zum Reinigen auf 80 °C erhitzt werden. Mit Hilfe der Apparatur können Konzentrationen von weniger als 0.3 ng/l Luft quantifiziert werden.

Festphasenmikroextraktion (SPME)

Eine weitere Methode zur Untersuchung des Gasraums über einer Probe ist die SPME-Technik (solid phase micro extraction). Bei diesem Verfahren wird eine mit einem Adsorbensmaterial beschichtete fused-silica-Kapillare in ein gasdicht verschlossenes Probengefäß eingeführt (cf. **Abb. 1.12**).

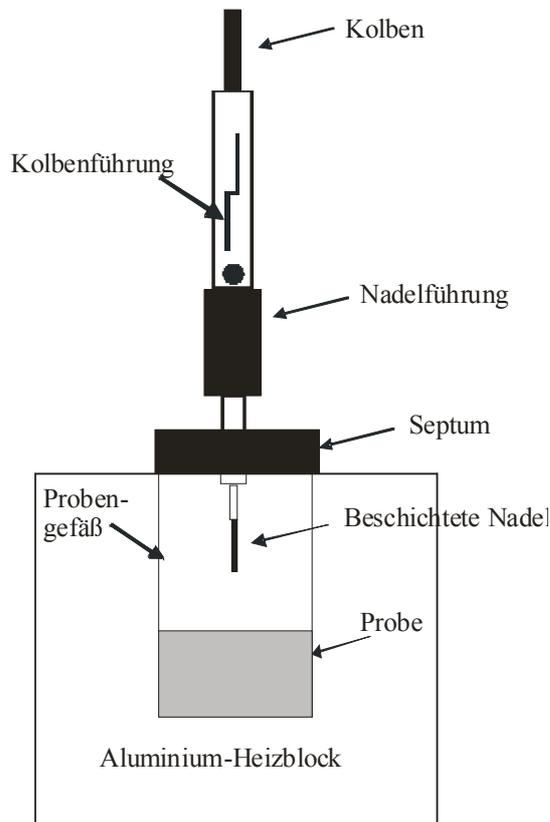


Abb. 1.12 SPME-Technik: die Faser adsorbiert flüchtige Verbindungen über einer Probe

Im Laufe der Zeit werden flüchtige Stoffe an das Sorbensmaterial adsorbiert und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Gasraum und der beschichteten Kapillare ein. Die Verteilung der flüchtigen Bestandteile hängt von der Probentemperatur, dem Probenvolumen, dem Sorbensmaterial sowie der Equilibrierungszeit ab. Die Desorption der Verbindungen geschieht thermisch im Injektor des Gaschromatographen [77].

1.7 Bestimmung der Stärkeretrogradation: Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde erstmals von Stevens und Elton [78] zur Messung der Verkleisterung und Retrogradation von Stärke angewendet. Seitdem wurde sie vielfach eingesetzt, um die bei der Retrogradation von Stärke und Brot ablaufenden Prozesse zu messen [25, 46, 79-82].

Ziel kalorimetrischer Bestimmungen ist es, Wärmeunterschiede zu messen [83]. Da chemische Reaktionen und viele physikalische Übergänge mit der Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme verbunden sind, ist die Kalorimetrie eine vielseitig anwendbare Methode. Ein gängiges Verfahren ist die Wärmefluss-DSC, bei der die Temperaturdifferenz zwischen zwei Temperatursensoren (Nr. 1, cf. **Abb. 1.13**) gemessen wird. Die Temperatursensoren sind an einer Platte fixiert, die sich in einem Ofenraum (Nr. 2, cf. **Abb. 1.13**) befindet.

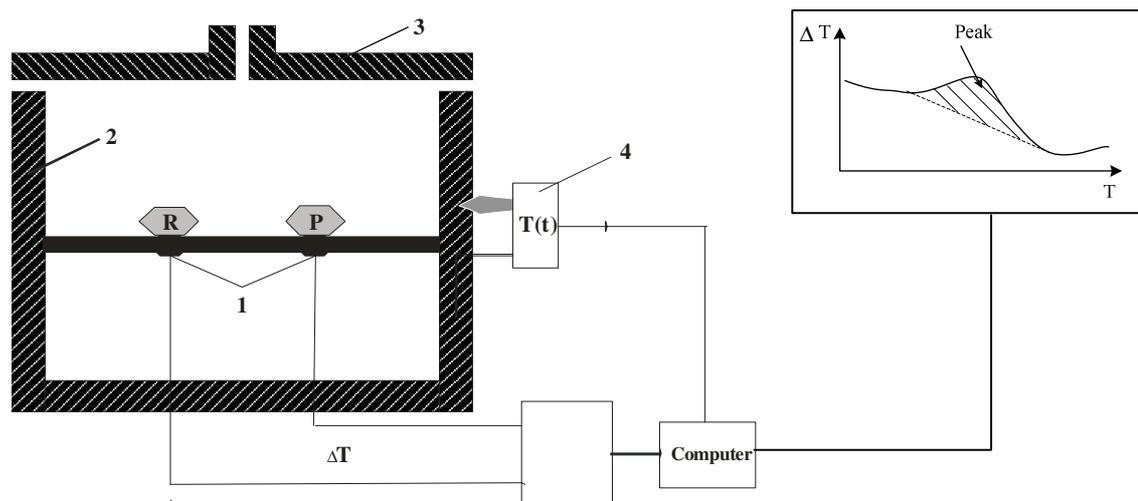


Abb. 1.13 Wärmefluss-DSC; 1: Temperatursensoren, 2: Ofen, 3: Deckel, 4: Controller, R: Tiegel mit Referenz (z.B. Luft oder Wasser), P: Tiegel mit Probe (nach [83])

Mit direktem Kontakt zu den Sensoren bzw. zur Platte, an der die Sensoren fixiert sind, werden die Proben- bzw. Referenzbehälter (P bzw. R, cf. **Abb. 1.13**) positioniert (meist Aluminium- oder Eisentiegel). Als Referenz können z.B. Luft oder Wasser verwendet werden. Wird die Temperatur in dem Ofenraum erhöht (mittels Controller Nr. 4, cf. **Abb. 1.13**), entsteht ein Wärmefluss von den Behältern (R bzw. P) zu der Platte, auf der sie stehen. Dieser wird mit Hilfe der Sensoren erfasst. Ist die Anordnung absolut symmetrisch, so sind die Wärmeflüsse zwischen Probenbereich und Referenzbereich gleich hoch. Die

gemessene Temperaturdifferenz ΔT ist null. Finden in der Probe Phasenübergänge statt, so entsteht eine Differenz zwischen den gemessenen Wärmeflüssen. Die Höhe der Differenz lässt Rückschlüsse auf die Reaktionen in der Probe zu. Ausgewertet werden die Daten mit Hilfe eines Computerprogramms. Erhalten werden Graphen, bei denen ΔT bzw. die daraus berechnete Enthalpie in Joule gegen die Zeit bzw. die Temperatur aufgetragen ist. Je nach Einstellung weisen negative Temperaturdifferenzen auf exotherme und positive Temperaturdifferenzen auf endotherme Reaktionen hin.

1.8 Messung der Krumenfestigkeit

Die Krumenfestigkeit kann mit Hilfe eines Texture Analysers bestimmt werden. Die Texturmessung wurde ursprünglich u.a. zur Bestimmung der Konsistenz von gekochten Kartoffeln entwickelt [21]. Bei dem uniaxialen Kompressionsverfahren wird ein zylindrischer Stempel mit einer definierten Geschwindigkeit auf das Probegut abgesenkt. Dabei wird diejenige Kraft gemessen, die bis zum Gewebebruch benötigt wird.

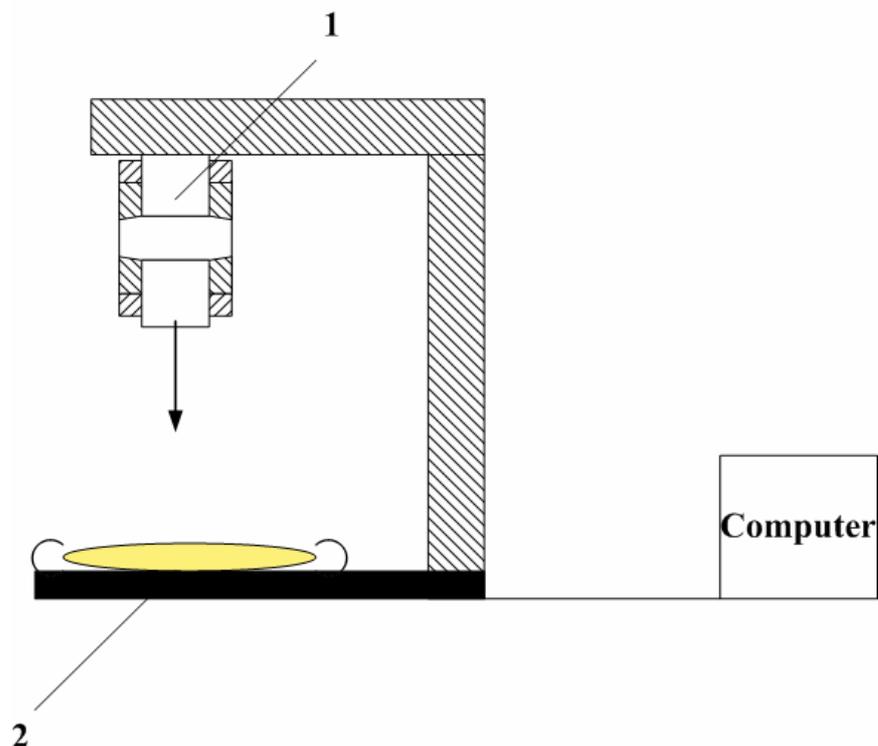


Abb. 1.14 Kompressionsmessung mittels Texture Analyser; 1: zylindrischer absenkbarer Stempel, 2: Einspannvorrichtung für Brotscheiben; Auswertung erfolgt mittels Computer

Die *American Association for Cereal Chemistry* (AACC) [84] verwendet in der von ihr beschriebenen Methode 74-09 das uniaxiale Kompressionsverfahren zur Messung der Krumenfestigkeit. Bei diesem Verfahren wird ebenfalls ein zylindrischer Stempel auf eine Probe, hier eine Scheibe Weizenbrot, abgesenkt (cf. **Abb. 1.14**). Die Krumenfestigkeit wird gleichgesetzt mit derjenigen Kraft, die benötigt wird, um bei den vorgegebenen Bedingungen eine 25 mm dicke Brotscheibe um 25 % zu komprimieren. Je größer die benötigte Kraft ist, umso höher ist die Krumenfestigkeit.

2 Zielsetzung

Bisher liegen keine systematischen Untersuchungen in Brotmatrix vor, die zeigen, ob es bei der Lagerung des Brotes einen Zusammenhang zwischen strukturellen Veränderungen der Stärke bzw. der Krume und den Veränderungen im Aroma gibt. Deshalb sollen an süßem Weizenbrot (Kastenstuten; feine Backware) sowie an Weizenbrot die Veränderungen in der Aromazusammensetzung, die im Laufe der Lagerung auftreten, untersucht und mit der Retrogradation, der Veränderung des Wassergehaltes sowie der Krumenfestigkeit korreliert werden.

Dazu sollen quantitative Bestimmungen der in der Krume relevanten Aromastoffe Essigsäure, 3-Methylbutanol, (E)-2-Nonenal, Methional, (E,E)-2,4-Decadienal und 2-Phenylethanol sowie der für die Kruste relevanten Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin, Essigsäure, 3-Methylbutanol, (E)-2-Nonenal, Methional und 2-Phenylethanol durchgeführt werden. Zur Berechnung der Verteilungsgleichgewichte der flüchtigen Verbindungen sollen sowohl die Gesamtkonzentrationen in der Matrix (Krume bzw. Kruste) als auch die Gasraumkonzentrationen der Aromastoffe über Brot bestimmt werden.

Da die bisher zur Verfügung stehenden Methoden zur Gasraumquantifizierung für niedrig konzentrierte Verbindungen unzureichend sind bzw. nicht zur Verfügung stehen, soll eine neue Methode entwickelt werden, die auf der Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse beruht.

Darüber hinaus sollen mittels sensorischer Untersuchungen (nasal) Veränderungen im Gesamtaroma des Kastenstutens bzw. des Brotes festgestellt und mit den quantitativen Aromakonzentrationen im Gasraum verglichen werden.

Durch die Überprüfung auf Zusammenhänge zwischen lagerbedingten Veränderungen (Retrogradation, Zunahme der Festigkeit, Veränderungen im Wassergehalt) und den ermittelten Aromaveränderungen sollen mit der vorliegenden Arbeit neue Erkenntnisse über die Veränderungen des sensorischen Profils durch die Lagerung gewonnen werden.

Die Modifikation unterschiedlicher Parameter im Herstellungs- und Lagerungsprozess soll Aufschluss über mögliche Einflüsse auf die Lagerstabilität sowie das Aromaprofil erkennen lassen. Variiert werden dabei die Backtechnologie (IR, konventionell), der Lipidgehalt (Kastenstuten mit Fett, Weizenbrot ohne Fett) sowie die Lagertemperatur (22 °C, 4 °C). Besonderes Interesse gilt hierbei dem Vergleich der zwei angewendeten Backtechnologien. Inwieweit sich die IR-Technologie auf die Lagerstabilität und auf das Aroma auswirkt, soll mit der vorliegenden Arbeit geklärt werden .

3 Material und Methoden

3.1 Herstellung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot

3.1.1 Zutaten

Die Herstellung der Kastenstuten (feine Backware) erfolgte analog der Standard-Backversuche für Weizentypenmehl Type 550 [85]. Die verwendeten Rohstoffe sind in **Tab. 3.1** aufgelistet.

Tab. 3.1 Zutatencharakterisierung für die Kastenstutenherstellung

Zutat	Spezifizierung	Hersteller	Herkunftsdatum
Mehl	Weizenmehl Type 550 (550 Spezial mit Ascorbinsäure)	Georg Plange KG (Neuss/Deutschland)	03.08.2005 (eingelagert)
Fett	Fettmischung aus verschiedenen Pflanzenfetten ^a	Biskin (Elmshorn/Deutschland)	Nach Bedarf neu eingekauft
Zucker	Raffinade-Zucker feine Körnung	wechselnd	Nach Bedarf neu eingekauft
Backtriebmittel	Frische Backhefe	DHW Vital Gold (Nürnberg/Deutschland)	Nach Bedarf neu eingekauft
Wasser	Trinkwasser	-	-
Salz	Tafelsalz fein	wechselnd	Nach Bedarf neu eingekauft

^a Fettsäurezusammensetzung laut Herstellerangaben: C-8:0 0.16 %, C-10:0 0.18 %, C-12:0 3.09 %, C-14:0 1.92 %, C-16:0 34.97 %, C-16:1 0.08 %, C-18:0 10.47 %, C-18:1 24.84 %, C-18:2 21.75 %, Summe C-18:3 bis C-24:0 <1.5 %

3.1.2 Teigbereitung

Für die Teigbereitung sowie die Herstellung der Kastenstuten (feine Backwaren im Sinne der Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuches [86]) wurden die in **Tab. 3.2** aufgelisteten Geräte verwendet.

Tab. 3.2 Für Teig-, Kastenstuten- und Brotherstellung verwendete Geräte

Gerät	Hersteller	Charakterisierung
Technische Waage	Sartorius (Göttingen/Deutschland)	Modell LA2200S; Genauigkeit +/-0.01g
Schüssel	Rubbermaid (Freeport/USA)	Maße: 445 cm x 325 cm x 257 cm
Knetter	Hobart (Offenburg/Deutschland)	Modell A200
Gärschrank	Wachtel (Hilden/Deutschland)	Modell 11000065 Elektrische Beheizung, Beschwadung über Hygrostat gesteuert, Umluftventilation, Temperatur regulierbar von 20 – 45 °C, Luftfeuchtigkeit regulierbar von 30-100 %
Backformen	Anneliese Mertens GmbH (Eschweiler/Deutschland)	Edelstahl, Maße: innen oben 31x10.7 cm, außen unten 29.4x9 cm, Höhe 9 cm
Backofen	Wachtel (Hilden/Deutschland)	Mini DMS Piccolo 2 Details siehe Abb. 3.1
Backofensoftware	Wachtel (Hilden/Deutschland)	WinServer 2004 ^{® a}
PE-Beutel	Quickpack (Renningen/Deutschland)	Gefrierbeutel 4l Luftdicht verschlossen mittels Folienschweißgerät Polystar 100 GE

^a Messung der Temperatur/Kerntemperatur (KT) während des Backprozesses möglich

Für die Teigbereitung der Kastenstuten wurden die in **Tab. 3.3** aufgelisteten Zutaten und Mengen verwendet.

Tab. 3.3 Zutaten für den Standardkastenstuten

Zutat	Menge g	Prozent im Teig %
Mehl	1000	56.1
Wasser	510 ± 30	28.6
Fett	100	5.6
Zucker	100	5.6
Hefe	60	3.4
Salz	12.5	0.7
Ascorbinsäure	0.02 ^a	<0.1
Teiggewicht berechnet	1782.5	100

^a Zugabe als 0.1%ige wässrige Lösung = Bestandteil der Gesamtwassermenge



Abb. 3.1 Backofen Mini Piccolo2 von Wachtel (Hilden/Deutschland): Kammer 1: STIR-Backkammer (selektiv transformiertes IR) mit keramisch beschichteten Flachemitterplatten; Anteil IR-Strahlung (3.0-6.3 μ m) im Vergleich zu konventioneller Technik laut Herstellerangabe von 30 auf 90 % erhöht, Kammer 2: konventionelle Backeinheit mit Keramik-Flachheizkörper in Stahlrohren, 3: Gärschrank, beide Kammern und Gärschrank angeschlossen an 4: PC mit Software WinServer 2004

Die Standardrezeptur wurde für einige Backstudien dahingegen modifiziert, dass kein Fett zugegeben wurde. Alle anderen Zutaten wurden beibehalten, d.h. die fehlende Menge Fett wurde nicht durch eine vermehrte Zugabe von Wasser substituiert (cf. **Tab. 3.4**). Die nach dieser Rezeptur hergestellten Produkte entsprechen der Definition von Brot im Sinne der Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuches [86] und werden daher im weiteren Verlauf als Weizenbrote bezeichnet.

Tab. 3.4 Zutaten für die Weizenbrotherstellung

Zutat	Menge g	Prozent im Teig %
Mehl	1000	59.4
Wasser	510 \pm 30	30.3
Fett	-	-
Zucker	100	5.9
Hefe	60	3.6
Salz	12.5	0.7
Ascorbinsäure	0.02 ^a	<0.1
Teiggewicht berechnet	1682.5	100

^aZugabe als 0.1%ige wässrige Lösung = Bestandteil der Gesamtwassermenge

Für die Herstellung der Kastenstuten bzw. der Weizenbrote wurden alle Zutaten zusammen in die Rührschüssel gegeben. Die Knetzeit mit der Knetmaschine (Hobart; Offenburg/Deutschland) betrug eine Minute auf Stufe 1 und 5 Minuten auf Stufe 2. Nach dem Kneten wurde der Teig in eine Kunststoffbox (Rubbermaid; Freeport/USA) gelegt. Die erste Teigruhe im Gärschrank (Wachtel; Hilden/Deutschland) betrug 15 Minuten bei 32 °C und 80 % Luftfeuchtigkeit. Anschließend wurden von dem Teig Stücke mit einem Gewicht von 700 g abgenommen. Diese wurden von Hand rundgewirkt und für 5 Minuten zur Zwischengärung bei Raumtemperatur auf die Arbeitsfläche gelegt. Für die Endgare (60 Minuten) wurden die Teigstücke von Hand langgewirkt und in die Backkästen gelegt. Die Endgare erfolgte bei 32 °C und 80 % Luftfeuchtigkeit (cf. **Abb. 3.2**)

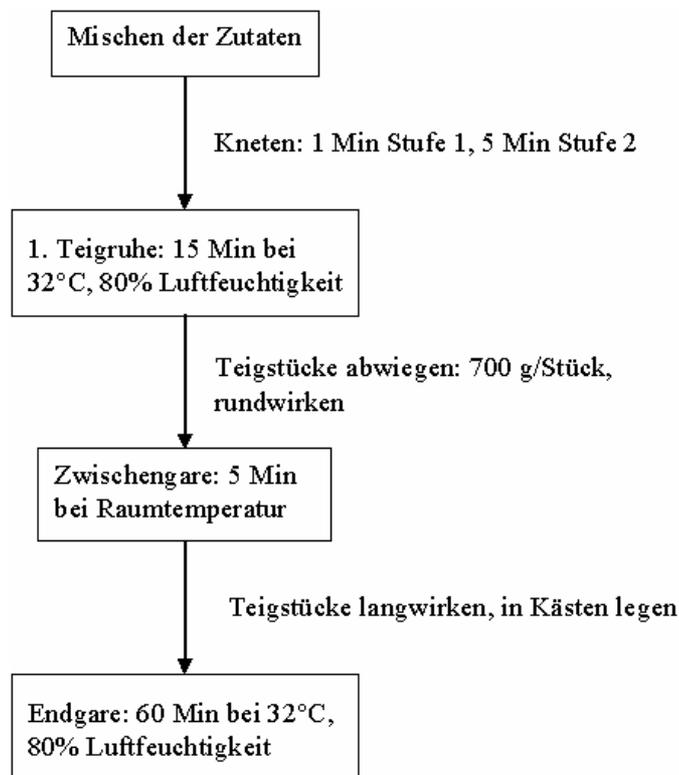


Abb. 3.2 Fließschema für die Herstellung der Kastenstuten bzw. der Weizenbrote

3.1.3 Backprozess und Lagerung

Die verwendeten Backprogramme sind in **Tab. 3.5** dargestellt.

Tab. 3.5 Backprogramme für konventionellen und IR-Backofen

Backofen	Backprogramm	Schwadengabe	Abzug
Konventionell	Ober- und Unterhitze: 210 °C für 30 Min	0-12 sec (0.7 L Wasser insgesamt)	0-20 Min: geschlossen 20-30 Min: geöffnet
IR	Ober- und Unterhitze: 200 °C für 5 min; 220 °C für 11 Min; 210 °C für 9 Min	0-12 sec (0.7 L Wasser insgesamt)	0-15 Min: geschlossen 15-25 Min: geöffnet

Die Backprogramme unterscheiden sich in Hinblick auf Gesamtbackdauer und Backtechnologie. In beiden Öfen wurde direkt nach dem Einschieben Schwaden zugegeben, d.h. es wurde Wasserdampf in den Ofenraum gepresst. Die Gesamtschwadenmenge betrug 0.7 L Wasser. Der Schwadenabzug war zu Beginn des Backvorgangs bei beiden Öfen geschlossen und wurde jeweils 10 Minuten vor Ende geöffnet. Der Verlauf der Kerntemperatur wurde mittels eines Messfühlers erfasst. Vor der Lagerung in Beuteln (Polyethylen PE) wurden die Kastenstuten bzw. die Weizenbrote zwei Stunden bei Raumtemperatur abgekühlt. Die Beutel wurden anschließend verschweißt und die Kastenstuten bzw. Weizenbrote entweder bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank für zwei bzw. fünf Tage gelagert.

3.1.4 Darstellung der untersuchten Proben

Ausgehend von dem Standardkastenstuten, der mit Fett konventionell gebacken und bei Raumtemperatur im PE-Beutel gelagert wurde, wurden insgesamt vier Parameter modifiziert (cf. **Abb. 3.3**).

Neben dem Fettgehalt wurden die Lagertemperatur, die Lagerart sowie die Backtechnologie verändert. Der mittels IR-Technologie hergestellte Kastenstuten KIR wurde für die Messung der Krumenfestigkeit sowie für die Bestimmung des Wassergehaltes in Hinblick auf die Fettzugabe sowie auf die Lagertemperatur modifiziert (cf. **Abb. 3.3**).

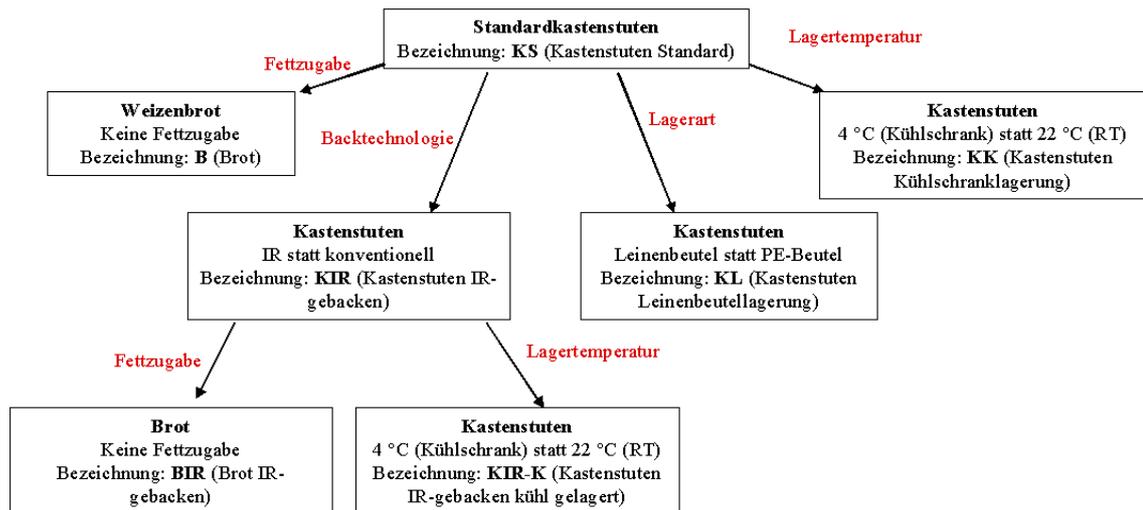


Abb. 3.3 Modifizierte Parameter (rot) des Standardkastentutens bzw. des IR-gebackenen Kastentutens inklusive Bezeichnung der einzelnen Proben

Daraus ergeben sich die mit BIR bzw. KIR-K bezeichneten Proben. **Tab. 3.6** erläutert die sich aus allen durchgeführten Modifikationen ergebenden Proben näher.

Tab. 3.6 Standardkastentuten und dessen Modifikationen

Bezeichnung	Fettzugabe	Backtechnologie	Lagerort	Lagertemperatur	Lagerdauer
KS	+	Konventionell	PE-Beutel	RT (22 °C)	0, 2 bzw. 5 Tage (KS0/KS2/KS5)
KIR	+	IR	PE-Beutel	RT (22 °C)	0, 2 bzw. 5 Tage (KIR0/KIR2/KIR5)
KK	+	Konventionell	PE-Beutel	Kühlschrank (4 °C)	2 bzw. 5 Tage (KK2/KK5)
B	-	Konventionell	PE-Beutel	RT (22 °C)	0, 2 bzw. 5 Tage (B0/B2/B5)
KL	+	Konventionell	Leinenbeutel	RT (22 °C)	5 Tage (KL5)
BIR	-	IR	PE-Beutel	RT (22 °C)	0, 2 bzw. 5 Tage (BIR0/BIR2/BIR5)
KIR-K	+	IR	PE-Beutel	Kühlschrank (4 °C)	2 bzw. 5 Tage (KIR-K2/KIR-K5)

3.1.5 Aufarbeitung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot

Die Kastenstuten bzw. das Weizenbrot wurden direkt nach dem Backen bzw. nach 2 oder 5 Tagen Lagerung in Krume und Kruste geteilt und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Es wurden mindestens zwei identisch gebackene Kastenstuten bzw. Weizenbrote aufgearbeitet. Die Kruste wurde vollständig verarbeitet. Von der Krume wurde nur der Kern des Kastenstutens verwendet (cf. **Abb. 3.4**: Kreis mit Durchmesser d). Für einige Untersuchungen wurde auch die Peripherie der Krume verarbeitet (cf. **Abb. 3.4**: Bereich p direkt unter der Kruste bis max. 1 cm). Diese Proben werden im weiteren Verlauf als KS-PK0 bzw. KS-PK5 bezeichnet. Nach dem Einfrieren wurden Krume bzw. Kruste in einer IKA Universalmühle M20 (Staufen/Deutschland) zerkleinert und das so erhaltene Homogenisat für die jeweiligen Untersuchungen eingesetzt.

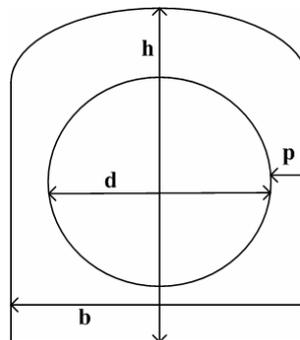


Abb. 3.4 Kastenstuten bzw. Weizenbrot im Querschnitt: Von der Krume wurde standardmäßig nur der Kern d verwendet; mit: Höhe $h=12$ cm, Durchmesser $d=7$ cm, Breite $b=9$ cm, Peripherie $p=1$ cm

3.2 Charakterisierung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot in Hinblick auf Krumenfestigkeit, Retrogradationsgrad und Zusammensetzung

3.2.1 Bestimmung der Krumenfestigkeit mittels Texture Analyser

Zur Messung der Krumenfestigkeit wurde der Texture Analyser TA.XT plus der Firma Winopal (Ahnbeck/Deutschland) verwendet (cf. **Abb. 3.5**)



Abb. 3.5 Texture Analyser TA.xt Plus der Firma Winopal (Ahnbeck/Deutschland)

Alle in **Tab. 3.6** aufgeführten Proben wurden untersucht. Von jeder Modifikation stand je ein Kastenstuten bzw. ein Weizenbrot zur Verfügung. Dieses wurde in einer Schneidemaschine in 1.25 cm dicke Scheiben geschnitten. Für die Messung wurden jeweils zwei Scheiben der gleichen Modifikation so unter dem Stempel des Gerätes justiert, dass der Messpunkt in der Mitte der Scheibe lag. Die Geräteparameter sind in **Tab. 3.7** aufgeführt.

Tab. 3.7 Geräteparameter für den Texture Analyser

Vorgeschwindigkeit	1 mm/s
Testgeschwindigkeit	0.5 mm/s
Rückgeschwindigkeit	10 mm/s
Wegstrecke	5 mm
Holdtime	10 s
Auslösekraft	0.04903 N

Insgesamt wurden pro Modifikation sieben Messungen mit unterschiedlichen Scheiben durchgeführt. Zur Bewertung der Krumenfestigkeit wurden die Mittelwerte aus den Messungen eines Backversuchs herangezogen [84]. Eine Prüfung auf signifikante Abweichungen erfolgte mittels paarweisem Vergleich der Werte nach der t-Verteilung und nach Ausschluss möglicher Ausreißer über den Grubbs-Ausreißertest.

3.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Messung der Retrogradation des Amylopektins

Das Ausmaß der Amylopektin-Retrogradation in der Kastenstutenkrume bzw. in der Weizenbrotkrume wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Zur Messung wurde ein Netzsch DSC 204 (Selb/Deutschland, cf. **Abb. 3.6**) mit angeschlossenem PC zur direkten Aufzeichnung und Auswertung der Kurven mit Hilfe der Software Proteus Thermal Analysis Version 4.2.1. verwendet. Das Gerät wurde bezüglich der Peaktemperatur sowie der Peakenthalpie gegen Indium kalibriert.

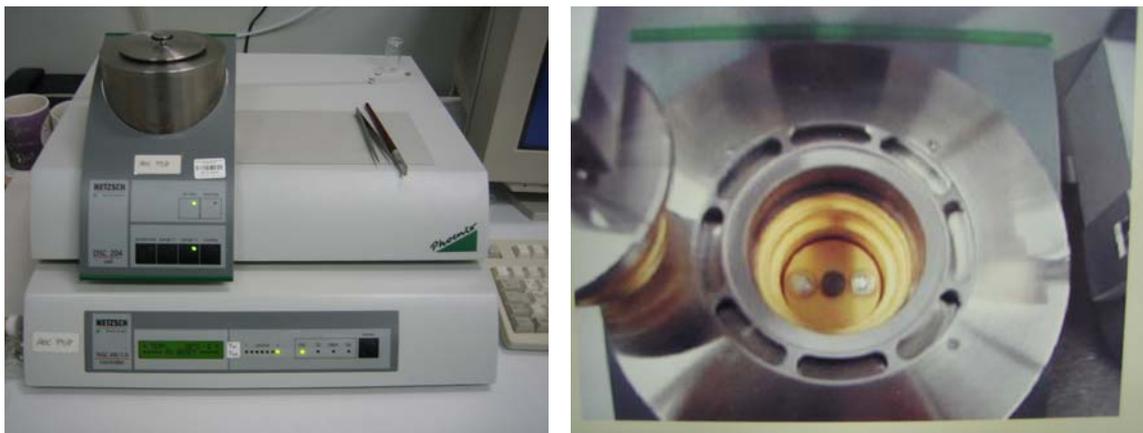


Abb. 3.6 Netzsch DSC 204; links Gesamtansicht mit Ofenraum, Kontrollelement für Temperaturparameter (unten); rechts: Ofenraum von oben mit Proben- bzw. Referenztiegel aus Aluminium, Deckel für Ofenraum (links im Bild)

Für jede Messung wurden ca. 5 mg der homogenisierten Probe auf 0.1 mg genau in einen Aluminiumtiegel (Netzsch, Bodendurchmesser außen 6 mm) eingewogen. Nach Zugabe der gleichen Menge Wasser bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe wurden Wasser und Probe vorsichtig mit einer dünnen, spitzen Nadel vermischt, bis ein homogener Brei entstanden war. Anschließend wurde der Tiegel mit Hilfe einer Presse kalt verschweißt. Die Zeit bis zur Messung betrug ca. 15 Minuten. Als Referenz diente ein leerer, ebenfalls verschlossener Aluminiumtiegel. Gemessen wurde in einem Temperaturbereich von 15 und 80 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min. Bestimmt wurden jeweils die Peakenthalpie (J/g

Trockenmasse) sowie die Onset- und Peaktemperatur (°C). Jede Probe wurde 2-6 Mal vermessen und der Mittelwert aus den Bestimmungen errechnet.

3.2.3 Bestimmung des Wassergehaltes mittels Trockenschrankmethode

Der Wassergehalt wurde für alle Modifikationen aus **Tab. 3.6** sowie zusätzlich in der Peripherie der Standardkastenstuten frisch sowie nach fünf Tagen Lagerung (KS-PK0 bzw. KS-PK5) bestimmt. Porzellanschalen wurden vorher für eine Stunde im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt. Von den homogenisierten Proben wurden ca. 5 g auf 0.1 mg genau in flache Porzellanschalen mit einem Durchmesser von 6 cm eingewogen. Nach dem Einwiegen der Probe wurden die Schalen für 2 Stunden auf 103 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wurde der Trocknungsverlust durch Wägung bestimmt. Anschließend wurde die Trocknung der Proben bis zur Massenkonstanz fortgesetzt. Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

3.2.4 Polarimetrische Bestimmung der Stärke

Es wurden ein Hauptversuch sowie ein Blindversuch durchgeführt [6]. Für alle Proben wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Hauptversuch:

Im Hauptversuch wurde die Probe (2.5 g auf 0.1 mg genau) in einen Messkolben (100 mL) eingewogen und mit Salzsäure (1.1 %, 25 mL) gemischt. Dabei wurde der Kolben regelmäßig umgeschwenkt, um Inhomogenität zu vermeiden. Es wurde weitere Salzsäure (1.1 %, 2.5 mL) zugesetzt und die Lösung anschließend für exakt 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei wurde in den ersten Minuten kontinuierlich, anschließend nur noch alle 2-3 Minuten umgeschwenkt. Nach der Siedezeit wurde der Kolben aus dem Wasserbad genommen und es wurde destilliertes Wasser (30 mL) zugegeben. Der Kolben wurde unter fließendem Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Zugabe von Carrez I (150 g Kaliumhexacyanoferrat(II) in destilliertem Wasser lösen und auf 1000 mL auffüllen) und Carrez II (230 g Zinkacetat in destilliertem Wasser lösen und auf 1000 mL auffüllen) wurde erneut umgeschwenkt, anschließend bis zur Marke aufgefüllt und durch einen trockenen Faltenfilter filtriert. Das klare Filtrat wurde auf $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ temperiert. Mit dieser Lösung wurde das Polarimeterrohr zwei Mal vorgespült. Der Drehwert wurde auf 0.02 Winkelgrad genau abgelesen.

Blindversuch:

Für den Blindversuch wurde die Probe (5 g auf 0.1 mg genau) in einen Messkolben (100 mL) eingewogen, mit destilliertem Wasser (ca. 70 mL) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur auf dem Magnetrührer ausgelaugt. Anschließend wurde die Probenlösung mit Tannin-Lösung (5 mL, 10 %ig aus reinem Tannin) und unter Umschwenken mit Bleiessig (5 mL, 60 g Blei(II)-acetat und 20 g Blei(II)-oxid mit 10 mL destilliertem Wasser verreiben und auf dem Wasserbad so lange erhitzen, bis die Mischung weiß bis rötlichweiß geworden ist. Anschließend 190 mL destilliertes Wasser zugeben, umrühren und filtrieren) versetzt. Der Messkolben wurde nun mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung bei 20 °C bis zur Marke aufgefüllt und durch einen trockenen Faltenfilter filtriert. 50 mL des stärkefreien Filtrats (Test mit Iodreaktion) wurden in einen Messkolben (100 mL) pipettiert, mit Salzsäure (2 mL, 25 %ig) versetzt und wie im Hauptversuch beschrieben für 15 Minuten erhitzt, anschließend geklärt, filtriert und vermessen.

Der Stärkegehalt wurde nach folgender Formel berechnet:

$$S(\%) = 2(\alpha_H - \alpha_B) * F$$

Formel 3.1

mit: α_H = Drehwinkel der Probenlösung im Hauptversuch in Winkelgrad

α_B = Drehwinkel der Probenlösung im Blindversuch in Winkelgrad

F = spezifischer Drehwinkel von Stärke, hier: 5.635

Das erhaltene Ergebnis wurde auf die Trockenmasse umgerechnet.

3.2.5 Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl

Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt [6]. Es wurde die Probe (0.6 g auf 1 mg genau) mit Hilfe eines Pergamentschiffchens in einen Kjeldahlkolben (250 mL) eingewogen, mit Katalysatormischung (ca. 3 g, bestehend aus 3 g Titandioxid, 3 g Kupfersulfat*5 H₂O, 100 g Kaliumsulfat im Mörser innig miteinander verrieben), konzentrierter Schwefelsäure (20 mL) und einigen Glasperlen versetzt. Die Mischung wurde vorsichtig umgeschwenkt, langsam auf dem Aufschlussgestell (Büchi (Essen/Deutschland) Aufschlusseinheit K-435) erhitzt und schließlich so lange am Sieden gehalten, bis die Aufschlusslösung klar und nur noch schwach bläulich war. Es wurde weiter 15 Minuten erhitzt und gewartet, bis der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt war. Nun erfolgte die Zugabe von destilliertem Wasser (40 mL). Die Lösung wurde unter weiterem Nachspülen mit destilliertem Wasser in einen Messkolben (100 mL) überführt und bis zur Marke aufgefüllt.

Destillation:

Mit der Aufschlusslösung (10 mL) wurde nach Zugabe von Natronlauge (50%ig) im Überschuss eine Wasserdampfdestillation in einer Büchi Destillationseinheit K-350 durchgeführt (Essen/Deutschland). Als Vorlage wurde ein Borsäure-Indikator-Gemisch (ca. 20 mL) verwendet. Nach Umschlag der Farbe des Mischindikators von blau nach grün wurde noch 10 Minuten weiter destilliert, dann die Vorlage abgesenkt und noch eine weitere Minute destilliert.

Titration:

Das Destillat wurde bis zum ersten Farbumschlag von grün nach blau mit Salzsäure-Masslösung (0.1 mol/L) schnell und bis zum zweiten Farbumschlag von blau nach farblos tropfenweise titriert. Mit den verwendeten Chemikalien wurde ein Blindversuch durchgeführt. Der prozentuale Proteingehalt wurde nach **Formel 3.2** berechnet.

$$P = \frac{(a - b) * 1,4008 * F}{E}$$

Formel 3.2

mit: a = Verbrauch an Salzsäure-Maßlösung im Hauptversuch in mL

b = Verbrauch an Salzsäure-Maßlösung im Blindversuch in mL

F = Umrechnungsfaktor zur Errechnung des Proteingehaltes. hier: 6.25

E = Probeneinwaage in g

Das ermittelte Ergebnis wurde auf die Trockenmasse des Kastenstutens umgerechnet.

3.2.6 Bestimmung des Gesamtfettgehaltes mit der Mikromethode nach Säureaufschluss [87]

Für jede Probe wurde eine Mehrfachbestimmung (n=4) durchgeführt.

5 g der homogenisierten Krume bzw. Kruste wurden in ein Zentrifugenglas (25 mL) eingewogen und mit destilliertem Wasser (5 mL), Salzsäure (8 mol/L; 5 mL) und mit Toluol (technisch, getrocknet, 5 mL) versetzt. Das Glas wurde zugeschraubt und auf einem Vortex-Mischer kräftig geschüttelt. Anschließend wurde das Zentrifugenglas im Trockenschrank für 2 Stunden auf 120 °C erhitzt. Während des Erhitzens und des Abkühlens wurde das Zentrifugenglas etwa 2-3 Mal kräftig geschüttelt. Die Toluolphase wurde mittels Zentrifugation (2 min bei 2500 U/min) von der wässrigen Phase abgetrennt. Genau 1 mL der Toluolphase wurde in ein tariertes Autosamplerglas pipettiert und das Toluol bei 110 °C durch Abblasen mittels Stickstoff entfernt. Nach dem Abkühlen wurde

das Autosamplerglas so lange gewogen und gegebenenfalls weiter getrocknet, bis die Differenz zwischen zwei Wägungen maximal 0,2 mg betrug.

Der Fettgehalt der Probe wurde nach **Formel 3.3** berechnet:

$$F = \frac{V_1 * 100}{\left(\frac{V_2}{A} - \frac{1}{0.92}\right) * E}$$

Formel 3.3

mit: V_1 = Volumen des zugegebenen Toluols in mL

V_2 = Volumen des entnommenen Aliquots der Toluolphase in mL

A = Auswaage an Fett in g

E = Einwaage an Untersuchungsmaterial in g

0.92 = mittlere Dichte der meisten üblichen Fette

3.3 Aromaveränderungen von Kastenstuten bzw. Weizenbrot

3.3.1 Sensorische Untersuchungen

3.3.1.1 Triangeltest zur Feststellung sensorischer Unterschiede von IR- und konventionell gebackenem Kastenstuten

Mittels eines Triangeltests wurde ermittelt, ob es geschmacklich und rheologisch einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen IR- und konventionell gebackenem Kastenstuten in frischem Zustand bzw. nach fünf Tagen Lagerung bei Raumtemperatur gibt. Bei dem Testverfahren handelte es sich um einen Konsumententest, bei dem willkürlich ausgesuchte Personen als Prüfer gewählt wurden. Den befragten Personen wurden jeweils auf einem Teller zwei gleiche Stücke Stuten sowie ein abweichendes gereicht. Die Kastentstutenstücke waren jeweils gleich groß (ca. 2 x 2 cm). Zwischen den Verkostungen stand Wasser zum Nachspülen zur Verfügung. Die Gesamtprüferzahl (46 für frischen Kastenstuten bzw. 48 für fünf Tage gelagerten Kastenstuten) war ausreichend groß, um eine Aussage über statistisch signifikante Unterschiede treffen zu können. Die Auswertung erfolgte durch Vergleich der richtigen Antworten (abweichende Probe richtig benannt) mit den in Tabelle A.1 aus der Methode Nr. L 00.90.7 der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB [88] aufgelisteten Werte.

3.3.1.2 Quantitative Deskriptive Analyse (QDA) ausgewählter Aromattribute

Zur Beurteilung von Aromaveränderungen im Gasraum über der aufgearbeiteten Krume bzw. Kruste wurde eine Quantitative Deskriptive Analyse durchgeführt [89].

Testbedingungen:

Ca. 3 g der homogenisierten Proben wurden den Panelisten in mit Schliff versehenen Sensorikgläsern (Durchmesser 3.4 cm, NS 34.5, Höhe 7 cm, Schott; Mainz/Deutschland) dargereicht. Zusätzlich zu den Proben standen in jeder Sitzung als Standard definierte, verarbeitete Kastenstuten zur Verfügung (näheres hierzu siehe 4.7.2). Zur Vermeidung von Beeinflussungen durch unterschiedliche Farben der Proben wurden die Gläser, in denen die Krustenproben gereicht wurden, mit Hilfe von Stoffhülsen verblindet. Zur Equilibrierung der Proben wurden diese für 12 Stunden in den verschlossenen Gläsern belassen. Jede Probe wurde mit einem dreistelligen Nummerncode versehen.

Alle Untersuchungen wurden in einem nicht klimatisierten, geruchsneutralen Seminarraum durchgeführt, der verdunkelt war. Die Prüfungen fanden jeweils morgens von 9.00 bis 9.30 Uhr statt. Im Anschluss an jede Sitzung erfolgte eine kurze Diskussion der Ergebnisse der vorangegangenen Sitzung. Die Entwicklung der Methode inklusive Training des Panels sowie Erarbeitung der für die Kastenstuten bzw. das Weizenbrot relevanten Attribute wird unter 4.7.2.1 dargestellt. Insgesamt umfasste die Methodenentwicklung in Anlehnung an die Methode L 00.90.11/1 der amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB [90] folgende Punkte:

- Auswahl des Panels und Einführung der Panelteilnehmer in die Grundbegriffe der Sensorik
- Sammlung von Attributen für ein olfaktorisches Merkmalsprofil
- Training des Panels anhand charakteristischer Merkmalseigenschaften
- Reduktion der Attribute auf eine praktikable Anzahl
- Individuelle Intensitätsbestimmung durch jeden Panelteilnehmer

Ablauf der Panelsitzungen

Nach dem Eintreffen aller Teilnehmer wurde zeitgleich mit der sensorischen Untersuchung begonnen. Bewertet wurde dabei die Intensität eines Attributs auf einer Skala (10 cm), deren Mitte markiert war. Für diese Mitte wurde je Attribut ein bestimmter Kastenstuten als Referenz definiert, sodass alle Werte relativ zu diesem Punkt betrachtet werden (Referenzen siehe **Tab. 4.12**). Jede Probe wurde 2-4 Mal geprüft.

Auswertung der Ergebnisse

Die von den Panelisten gesetzten Markierungen auf der Skala wurden ausgehend vom linken Startpunkt der Linie mit Hilfe eines Lineals gemessen (Werte in cm; Einheit wird im weiteren Verlauf nicht mit angegeben). Die weitere Auswertung der Werte erfolgte mit Hilfe der Software Panelcheck[®] V 1.2.1 (Matforsk Kopenhagen/Dänemark). Mit dieser Software war es möglich, die Reproduzierbarkeit und die sensorische Leistungsfähigkeit der einzelnen Panelisten zu überprüfen. Dies wurde mit einer Sechsfachbestimmung von fünf Tage gelagertem Kastenstuten durchgeführt. Bestimmt wurden hier die Varianzen zwischen den 6 Messungen.

Die Ergebnisse der elf untersuchten Proben einschließlich der Wiederholungen (2-4) wurden mittels einer Varianzanalyse ausgewertet. Zur Darstellung statistisch signifikanter Unterschiede zwischen den Proben wurden mit Hilfe der Software Panelcheck[®] Abbildungen erzeugt, in denen die geringste signifikante Differenz (LSD: least significant

difference) als roter Balken dargestellt ist (cf. **Abb. 3.7**). Ermittelt wurden die LSD-Werte über eine zweifaktorielle Varianzanalyse auf der Basis eines Signifikanzniveaus von $p=0.05$. Der in der Darstellung erscheinende rote LSD-Balken gibt die Varianz zwischen den Proben wieder. Ist der Abstand zwischen zwei Proben größer als die Länge des Balkens, so liegt mit einem Signifikanzniveau von 0.05 ein Unterschied vor. Daraus folgt, dass z.B. Probe 1 im Hinblick auf die Attribute altbacken Kruste und Krume sowie hefig signifikant von den Proben 2 und 3 abweicht. Kein wahrnehmbarer Unterschied liegt hingegen vor bei den Attributen röstig und säuerlich.

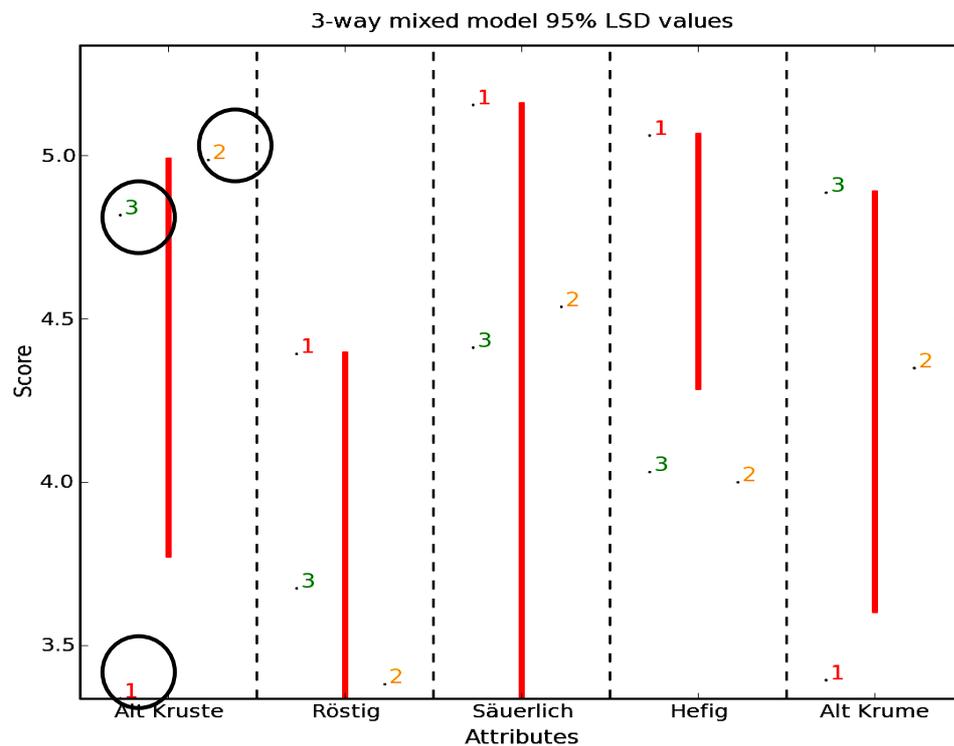


Abb. 3.7 Darstellung signifikanter Abweichungen zwischen drei Proben Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3: Abstand zwischen zwei Proben (z.B. Nr. 1 und Nr. 2) größer als die Länge des LSD-Balkens (rot) \Rightarrow Proben weichen signifikant voneinander ab. Die Lage der Nummern 1, 2 und 3 links bzw. rechts des Balkens ist willkürlich gewählt.

3.3.2 Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse ausgewählter Aromastoffe in Kastenstuten bzw. Weizenbrot

3.3.2.1 Synthese der deuterierten Standards

Folgende Komponenten waren kommerziell erhältlich:

Deuteriumgas (99.9 % Isotopenreinheit, Lecture bottle) von Linde (Pullach/Deutschland), [²H]-Methanol (99.9 % Isotopenreinheit), Rhodium auf Aluminium, Silbercarbonat auf Celite (50 %), 2-Noninol, Nickel(II)acetat, Natriumbordeuterid, Diethylamin, (E)-2-Nonenal, 3-Methyl-3-buten-1-ol, Palladium auf Calciumcarbonat (10 %), Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, 3-Mercaptopropionsäuremethylester, [²H₃]-Methyliodid, Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumaluminiumdeuterid, Pyridinium-chlorochromat, 2-Acetylpyrrol, 3-Methylbutanol, 2-Phenylethanol, Methional, (E,E)-2,4-Decadienal, Essigsäure von Sigma Aldrich (Steinheim/Deutschland)

Kieselgel 60 wurde mit konzentrierter Salzsäure behandelt und mit 7 % Wasser (w/w) deaktiviert [91].

[²H₂]- (E,E)-2,4-Decadienal sowie [²H₂]-2-Phenylethanol wurden nach [92] bzw. [93] synthetisiert. 13-C-markierte Essigsäure wurde von Sigma Aldrich (Steinheim/Deutschland) bezogen.

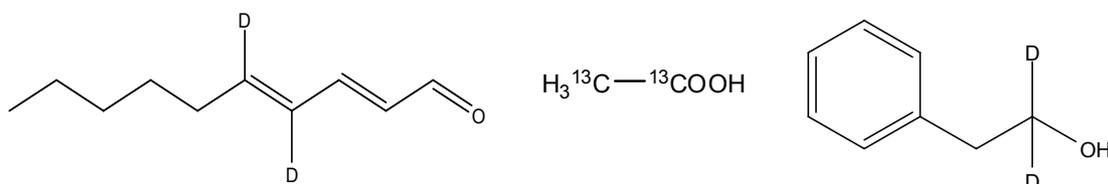


Abb. 3.8 von links: Strukturformeln von [²H₂]- (E,E)-2,4-Decadienal, Essigsäure-C13 und [²H₂]-2-Phenylethanol

Alle weiteren benötigten Standards (2-Acetyl-1-pyrrolin, [²H]-2-Acetyl-1-pyrrolin, [²H₂]- (E)-2-Nonenal, [²H]-3-Methylbutanol, [²H₃]-Methional) wurden wie folgt synthetisiert.

2-Acetyl-1-pyrrolin und [²H]-2-Acetyl-1-pyrrolin [31]:

Nach Zugabe von Rhodium auf Aluminium (1.2 g) als Katalysator wurde eine Lösung bestehend aus 2-Acetylpyrrol (1.09 g, 10 mmol) gelöst in Methanol (25 mL) für 24 Stunden bei 5 bar in einem Hydrierungsgefäß (Durchmesser 7 cm, Glasdicke 1.5 cm, mit Berstschutz aus Metall) hydriert. Die Lösung wurde filtriert und das überschüssige Methanol entfernt. Anschließend erfolgte die Oxidation mittels Silbercarbonat auf Celite (50 %, 20 mmol) in Toluol (20 mL) für 18 Stunden unter Rühren und Erwärmen (Rückfluss). Die Lösung wurde filtriert und in zwei Teilen über eine wassergekühlte Kieselsäule gegeben. Das 2-Acetyl-1-pyrrolin eluierte mit einer Mischung aus 60:40 Pentan/Diethylether (v/v, 60 mL).

Zur Synthese des [²H]-2-Acetyl-1-pyrrolins wurde [²H]-Methanol als Lösungsmittel für die Deuterierung verwendet, die Deuterierung erfolgte ebenfalls in dem Hydrierungsgefäß für 24 Stunden bei 5 bar. Die weitere Synthese und Aufreinigung von [²H]-2-Acetyl-1-pyrrolin erfolgte analog der Synthese von undeutertem 2-Acetyl-1-pyrrolin.

Die Konzentration des 2-Acetyl-1-pyrrolins sowie des [²H]-2-Acetyl-1-pyrrolin wurde gaschromatographisch mit 2-Acetylpyrrol als internem Standard ermittelt. Der GC-FID-Korrekturfaktor wurde mit 1 angenommen.

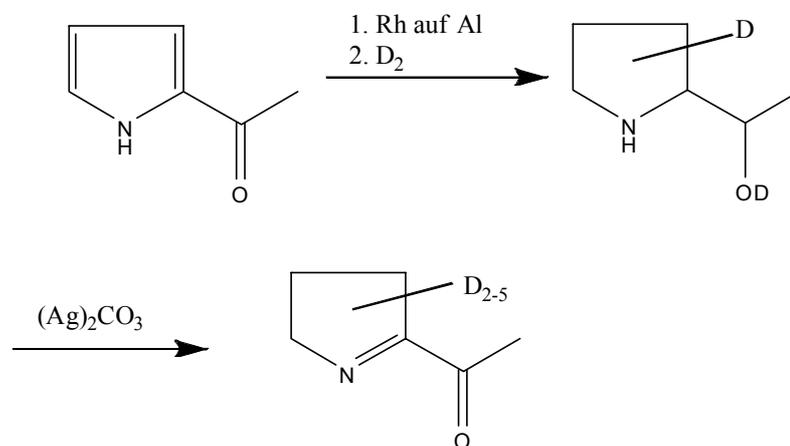


Abb. 3.9 Synthese von [²H]-2-Acetyl-1-pyrrolin: Nach der Deuterierung von 2-Acetylpyrrol wird das entstandene [²H]-2-(1-Hydroxyethyl)-1-pyrrolidin zu [²H]-Acetyl-1-pyrrolin oxidiert; Synthese von 2-Acetyl-1-pyrrolin ⇒ statt Deuterierung Hydrierung (Formeln nicht gezeigt)

[²H₂]-3-Methylbutanol [94]:

3-Methyl-3-buten-1-ol (10 mmol) wurde in [²H]-Methanol (20 mL) gelöst. Die Deuterierung erfolgte mittels Palladium auf Calciumcarbonat (10 % Pd) als Katalysator für 2 Stunden bei einem Druck von 5 bar. Nach der Deuterierung wurde die Reaktionslösung mit gesättigter Natriumchloridlösung (100 mL) verdünnt und mit Diethylether (3 x 50 mL) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und als Standard verwendet.

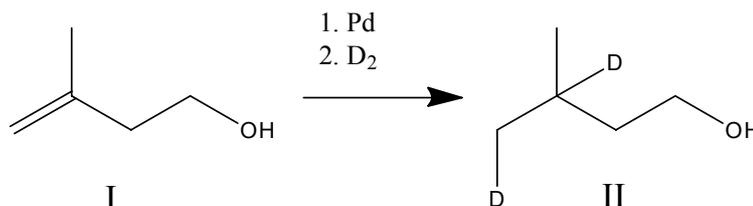


Abb. 3.10 Synthese von [²H₂]-3-Methylbutanol (II) aus 3-Methyl-3-buten-1-ol (I)

[²H₂]-(*E*)-2-Nonenal [95]:

Die Synthese erfolgte ausgehend von 2-Noninol. Eine Lösung von Nickel(II)acetat (2.5 mmol) in [²H]-Methanol (10 mL) wurde für 15 Minuten mit Deuterium gesättigt. Anschließend wurden Natriumbordeuterid in [²H]-Methanol (1 mol/L), Diethylamin (0.1 mL) sowie 5 mmol 2-Noninol in [²H]-Methanol (5 mL) zugegeben. Unter Rühren erfolgte die Deuterierung mit Deuterium für 55 Minuten bei einem Druck von 5 bar. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend Wasser (30 mL) hinzu gegeben, die Lösung filtriert und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Ethers wurde das entstandene [²H₂]-(*E*)-Nonenol in Dichlormethan (5 mL) gelöst.

Unter Rühren wurde in einer Stickstoffatmosphäre Pyridin (46 mmol) tropfenweise zu einer Suspension aus Chrom(VI)oxid (23 mmol) in Dichlormethan (60 mL) gegeben. Das Rühren wurde für 15 Minuten fortgesetzt, dann wurde das in Dichlormethan gelöste [²H₂]-(*E*)-Nonenol (3.8 mmol) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten erfolgte eine Zugabe von Diethylether (20 mL). Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die Extrakte wurden vereint und mittels einer kurzen Kieselgelsäule (5 x 1 cm) gefiltert. Anschließend wurde der Extrakt mittels Destillation einkonzentriert und über eine wassergekühlte Säule mit Kieselgel in Pentan (20 x 1 cm) gereinigt. Zuerst wurde die Säule mit Pentan (80 mL) eluiert. [²H₂]-(*E*)-Nonenal eluierte mit 95:5 Pentan/Diethylether (v/v, 200 mL). Das Eluat wurde

einkonzentriert und die Konzentration gaschromatographisch mittels Ethyloctanoat als internem Standard bestimmt.

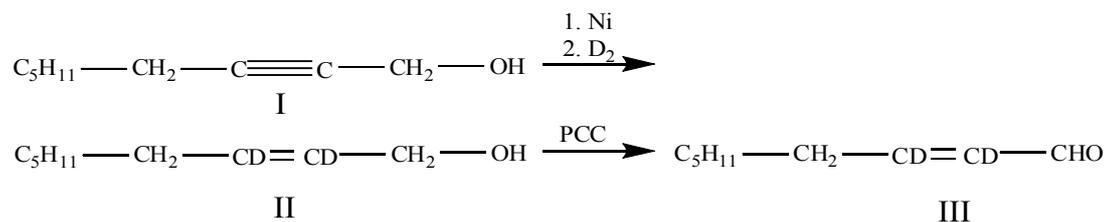


Abb. 3.11 Synthese von [$^2\text{H}_2$]-(*E*)-2-Nonenal (III) durch Deuterierung von 2-Noninol (I) und anschließender Oxidation des [$^2\text{H}_2$]-(*E*)-2-Nonenols (II)

[$^2\text{H}_3$]-Methional [96]:

Die Synthese erfolgt durch Alkylierung von 3-Mercaptopropionsäuremethylester (Nr. I, cf. **Abb. 3.12**) mittels CD_3I und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Das entstandene Methylthiopropanol (Nr. III, cf. **Abb. 3.12**) wird mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) zu [$^2\text{H}_3$]-Methional (Nr. IV, cf. **Abb. 3.12**) oxidiert.

Eine frisch hergestellte Lösung aus Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (4 mmol) und Natriumhydroxid (8 mmol) in Wasser (8 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung aus 3-Mercaptomethylpropionat (4 mmol) und [$^2\text{H}_3$]-Methyliodid in Dichlormethan (8 mL) gegeben. Die Zugabe erfolgte unter beständigem leichtem Rühren und bei einer Temperatur von 30 °C. Nach dem Zutropfen wurde 60 Minuten weiter gerührt, anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einkonzentriert und der Rückstand mit Diethylether behandelt. Das ausgefallene Tetrabutylammoniumiodid wurde anschließend durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde noch einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Das entstandene 3-([$^2\text{H}_3$]-Methylmercapto)methylpropionat wurde zu 3-([$^2\text{H}_2$]-Methylmercapto)propanol reduziert. In einen Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und unter Eiskühlung wurde trockener Diethylether (15 mL) und Lithiumaluminiumhydrid (0.063 g) gegeben. Nachdem die Mischung für weitere 15 Minuten gerührt wurde, erfolgte die Zugabe des 3-([$^2\text{H}_3$]-Methylmercapto)methylpropionat in Dichlormethan über den Tropftrichter. Die Lösung wurde für weitere 2 Stunden unter schwachem Erwärmen (leichter Rückfluss) gerührt. Nach der Reaktionszeit erfolgte eine Kühlung der Lösung und eine vorsichtige Zugabe von Wasser (ca. 10 mL). Die organische Phase wurde abgenommen und die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 15 mL) gewaschen. Die

organischen Extrakte wurden vereinigt und zur Trockne einkonzentriert. Das so entstandene 3-([²H₃]-Methylthio)propanol wurde in Dichlormethan (4 mL) aufgenommen und zur Oxidation eingesetzt.

Für die Oxidation wurde PCC (0.8 g) in einen Iodzahlkolben (50 mL) eingewogen und in einer Stickstoffatmosphäre in Dichlormethan (10 mL) suspendiert. Die Zugabe von 3-([²H₃]-Methylthio-)propanol erfolgte rasch. Nach 15 Minuten Rühren wurde die Reaktionslösung mit Diethylether (20 mL) behandelt. Der Überstand wurde dekantiert und der schwarze Rückstand mit Diethylether (3 x 25 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über eine kurze Kieselgelsäule (5 cm x 1 cm) gegeben und mit wenigen mL Ether nachgewaschen (Entfernung von Chromspuren). Nachdem der Konzentrierung wurde das entstandene 3-([²H₃]-Methylthio-)propanal über eine wassergekühlte Kieselgelsäule (20 cm x 2.5 cm) gereinigt. Das Methional wurde mit Pentan/Diethylether (98+2, 50 mL) eluiert.

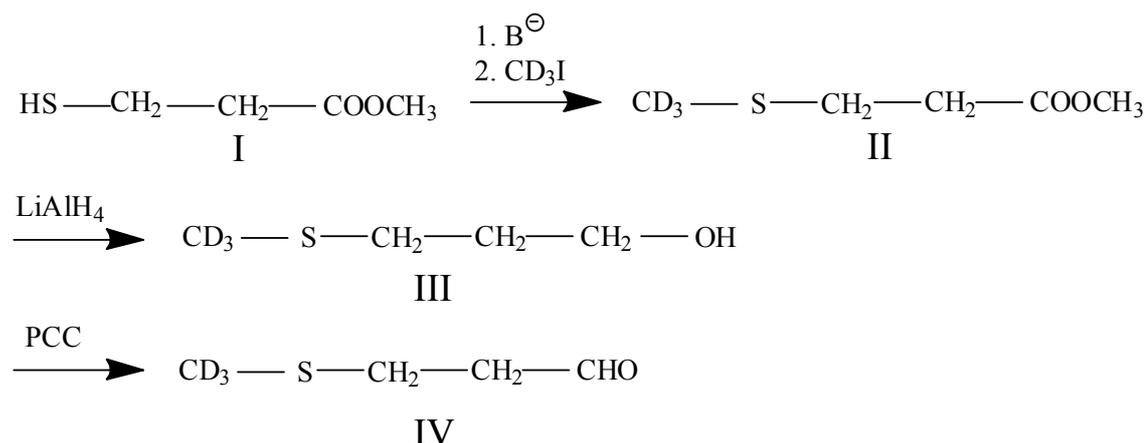


Abb. 3.12 Synthese von [²H₃]-Methional (IV): Nach der Alkylierung von 3-Mercaptopropionsäuremethylester (I) zu 3-([²H₃]-Methylmercapto) methylpropionat (II) wird dieses zu 3-([²H₃]-Methylthio)propanol (III) reduziert und mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) zu [²H₃]-Methional (IV) oxidiert

Bestimmung der Konzentrationen der synthetisierten Standards:

Die chromatographischen Bedingungen für die Konzentrationsbestimmungen von [$^2\text{H}_3$]-Methional, [$^2\text{H}_2$]-3-Methylbutanol, [$^2\text{H}_2$]-(*E*)-Nonenal, [$^2\text{H}_2$]-2-Phenylethanol und [^2H]-Acetyl-1-pyrrolin sind in **Tab. 3.8** dargestellt.

Tab. 3.8 Parameter für die Konzentrationsbestimmung der deuterierten Standards

Gaschromatograph	CE Instruments GC 8000 TOP
Säule	Machery & Nagel Optima-FFAP 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μm Film
Temperaturprogramm	35 °C (1 min/40 °C) 60 °C (1 min/10 °C) 240 °C (10 min)
Trägergas	Helium
Fluss	1 mL/min
Injektionsart/Injektionsvolumen	On column/0.2 μL
Temperatur FID	200 °C
Integrator	CE Mega Series
Interner Standard	Für [$^2\text{H}_3$]-Methional, [$^2\text{H}_2$]-3-Methylbutanol, [$^2\text{H}_2$]-(<i>E</i>)-Nonenal, [$^2\text{H}_2$]-2-Phenylethanol: Ethyloctanoat Für [^2H]-Acetyl-1-pyrrolin: 2-Acetylpyrrol

Zur Konzentrationsbestimmung von [$^2\text{H}_3$]-Methional, [$^2\text{H}_2$]-3-Methylbutanol, [$^2\text{H}_2$]-(*E*)-Nonenal und [$^2\text{H}_2$]-2-Phenylethanol wurde Ethyloctanoat verwendet. Die ermittelten Korrekturfaktoren sind in **Tab. 3.9** wiedergegeben. Als Standard zur Konzentrationsbestimmung des deuterierten und undeuterierten 2-Acetyl-1-pyrrolins wurde 2-Acetylpyrrol verwendet. Der Korrekturfaktor wurde mit 1 angenommen

Tab. 3.9 Korrekturfaktoren der synthetisierten Standards

Standard	Korrekturfaktor
[$^2\text{H}_3$]-Methional	2.3
[$^2\text{H}_2$]-3-Methylbutanol	1.3
[$^2\text{H}_2$]-(<i>E</i>)-Nonenal	1.0
[$^2\text{H}_2$]-2-Phenylethanol	1.2
2-Acetyl-1-Pyrrolin	1.0
[^2H]-Acetyl-1-Pyrrolin	1.0

Die Konzentrationen der Standardsubstanzen wurden alle vier Monaten überprüft.

3.3.2.2 Quantifizierung der Aromastoffe nach Extraktion aus Krume bzw. Kruste

Ein Teil der homogenisierten Krume bzw. Kruste (ca. 150 g) wurde in einen Rundkolben (1 L) eingewogen. Nach Zugabe von Diethylether (250 mL, frisch destilliert) sowie den isotopenmarkierten Standards (cf. **Tab. 3.10**) wurde der Extrakt für zwei Stunden gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der Extrakt wurde filtriert und anschließend für vier Stunden bei 40 °C im Vakuum sublimiert.

Tab. 3.10 Zugesezte Mengen der deuterierten Standards zu Krume und Kruste

Substanzen deuteriert	Zur Kruste zugesezte Menge (µg)	Zur Krume zugesezte Menge (µg)
2-Acetyl-1-Pyrrolin	22	-
3-Methylbutanol	185	370
(E)-2-Nonenal	11	26
Essigsäure	2260	2260
2-Phenylethanol	38	88
Methional	10	20
(E,E)-2,4-Decadienal	-	32

Auftrennung in acide und neutrale Komponenten:

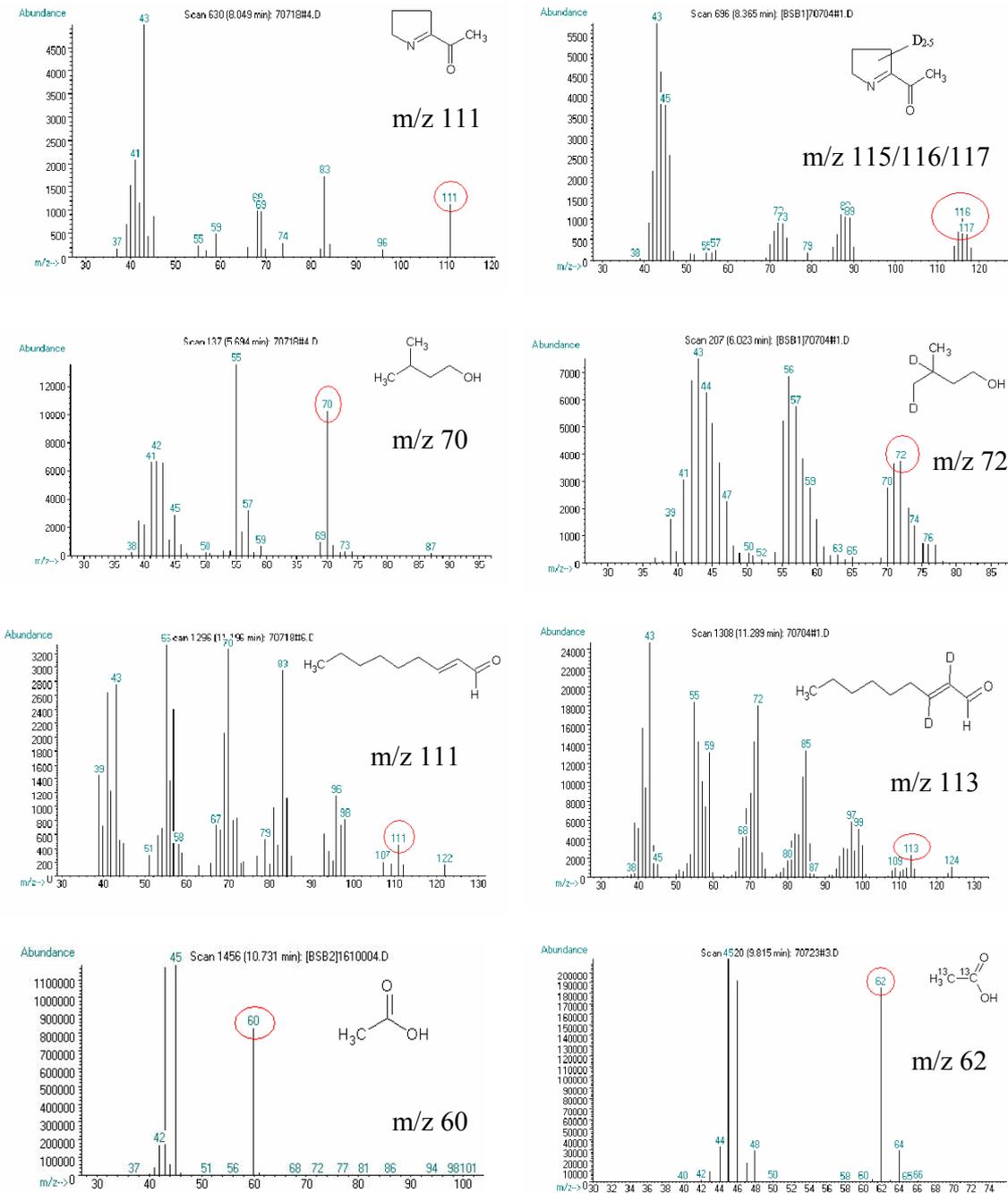
Das Sublimat (ca. 150 mL) wurde mit Natriumcarbonatlösung (3 x 50 mL 0.5 n) ausgeschüttelt, anschließend wurde die Na₂CO₃-Phase mit Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen (50 cm) einkonzentriert. Die Na₂CO₃-Lösung wurde zur Isolierung der Essigsäure mit HCl (5 n) auf pH 1 eingestellt und im weiteren Verlauf mit Diethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknung des Diethylethers über Natriumsulfat erfolgte eine Konzentrierung des Volumens auf ca. 30 mL. Die Konzentrationsbestimmung der Substanzen erfolgte unter den in **Tab. 3.11** angegebenen Bedingungen.

Tab. 3.11 Parameter zur Quantifizierung der Aromakonzentrationen in den aus der Matrix gewonnenen Extrakten

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Säule	J&W Scientific DB-FFAP 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm Film
Temperaturprogramm	35 °C (5 min/40 °C) 60 °C (1 min/10 °C) 230 °C (10 min)
Trägergas	Helium
Fluss	1 mL/min
Injektionsart/volumen	On column/1 µL
Tempertur Transfer-Line	300 °C
Massenspektrometer	HP 5971 Series
Ionisationsmodus	EI
Auswertungsprogramm	MS Chemstation Version C03.00

Quantifizierung:

Für die Quantifizierung wurde für jeden Aromastoff eine Kalibriergerade erstellt. Zu diesem Zweck wurden fünf Mischungen bestehend aus bekannten Mengen der jeweils deuterierten und undeuterierten Verbindung mittels GC-MS gemessen (Massenspektren cf. **Abb. 3.13**).



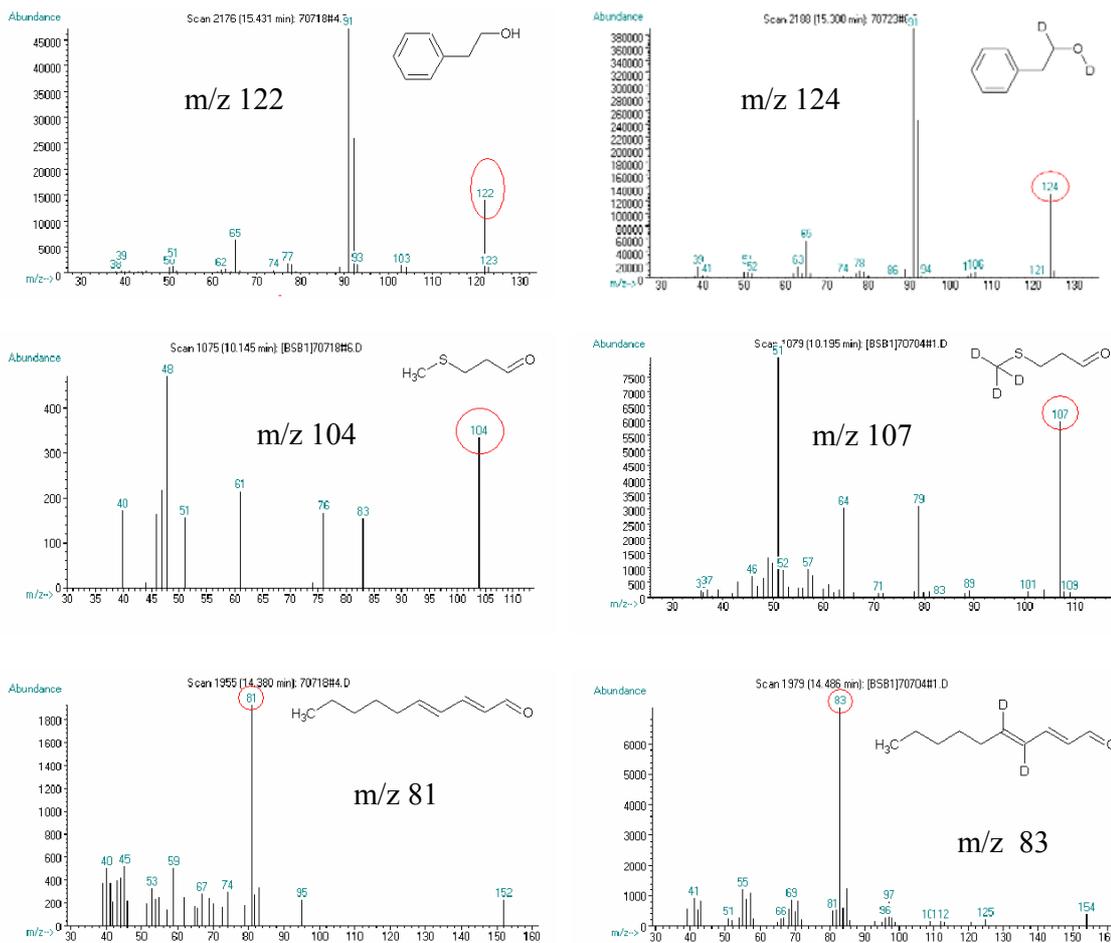


Abb. 3.13 Zur Quantifizierung herangezogene Massenspuren (rot markiert, m/z angegeben) der undeuterten (links) und deuterten (rechts) Standards; von oben nach unten: 2-Acetyl-1-pyrrolin, 3-Methylbutanol, (E)-2-Nonenal, Essigsäure, 2-Phenylethanol, Methional, (E,E)-2,4-Decadienal

Die Berechnung der Kalibrierfunktion erfolgte über lineare Regression (Quotient der Peakflächen von Analyt zu internem Standard gegen Quotient der Konzentrationen von Analyt zu internem Standard; bei Essigsäure und 2-Phenylethanol umgekehrtes Verhältnis, cf. **Formel 3.4**).

$$c_{\text{Analyt}} = c_{\text{IS}} * \frac{\left(\frac{\text{Peakfläche}_{\text{Analyt}}}{\text{Peakfläche}_{\text{IS}}} - b \right)}{a}$$

Formel 3.4

- mit: c_{IS} = Konzentration des internen Standards (deuterte Verbindung)
 b = Schnittpunkt der Kalibriergeraden mit der y-Achse
 a = Steigung der Kalibriergeraden

Die für die Kalibriergeraden erhaltenen Korrelationskoeffizienten (R^2) lagen zwischen 0.92 ((E,E)-2,4-Decadienal) und 0.998 (3-Methylbutanol).

Quantifizierung von (E,E)-2,4-Decadienal:

Der Molekülionenpeak (M^+) des undeuterten bzw. deuterten (E,E)-2,4-Decadienals (m/z 152 und m/z 154) konnte für die Quantifizierung nicht herangezogen werden, da die Intensität der Massenspur nicht ausreichend war. (E,E)-2,4-Decadienal bzw. $[^2H_2]$ -(E,E)-2,4-Decadienal zeigten m/z 81 bzw. m/z 83 als Basismassen. $[^2H_2]$ -(E,E)-2,4-Decadienal zeigt die Fragmentmasse m/z 81 zu 2.7 % und (E,E)-2,4-Decadienal die Fragmentmasse m/z 83 zu 20 %. Aus diesem Grund wurden die Flächenanteile in der Massenspur 81, die aus dem deuterten Standard stammen bzw. die Flächenanteile in der Massenspur 83, die aus dem undeuterten Standard stammen, abgezogen und die so erhaltenen Flächen für die Kalibriergerade sowie für die Quantifizierung herangezogen.

Die Berechnung des Anteils aus dem undeuterten Standard an der Massenspur 81 erfolgte nach **Formel 3.6**. Der Anteil an der Massenspur 83, der aus dem deuterten Standard stammt, wurde nach **Formel 3.5** berechnet.

$$FE(83) = \frac{FE(83g) - 0,25 \cdot FE(81g)}{0,993} \quad \text{Formel 3.5}$$

$$FE(81) = \frac{1}{0,25} FE(83g) - \frac{1}{0,993 \cdot 0,25} FE(83g) + \frac{1}{0,993} FE(81g) \quad \text{Formel 3.6}$$

mit: $FE(81)$ = Flächenanteil an Massenspur 81 aus undeutertem (E,E)-2,4-Decadienal

$FE(83)$ = Flächenanteil an Massenspur 83 aus $[^2H_2]$ -(E,E)-2,4-Decadienal

$FE(81g$ bzw. $83g)$ = Gesamtfläche der Massenspuren 81 bzw. 83 (gemessen)

In der Kalibriergerade wurde das so berechnete Verhältnis von $FE(81)$ zu $FE(83)$ gegen das Konzentrationsverhältnis von undeutertem zu deutertem (E,E)-2,4-Decadienal aufgetragen.

3.3.3 Quantifizierung ausgewählter Aromastoffe im Gasraum mittels Standardisierter Headspace-Isotopenverdünnungsanalyse (SHIVA)

3.3.3.1 Beschreibung des Messsystems

Zur Quantifizierung der Aromastoffe im Gasraum wurde eine neue Methode entwickelt (SHIVA: Standardisierte Headspace-Isotopenverdünnungsanalyse). Die Darstellung des Messsystems sowie dessen Validierung ist unter 4.9.1 beschrieben.

3.3.3.2 Quantifizierung

Zur Quantifizierung wurde in einen Glasbehälter vermahlene Krume oder Kruste (100 g) gefüllt, verschlossen und für 45 Minuten in einem Glasbehälter (R1, cf. **Abb. 3.14**) equilibriert.

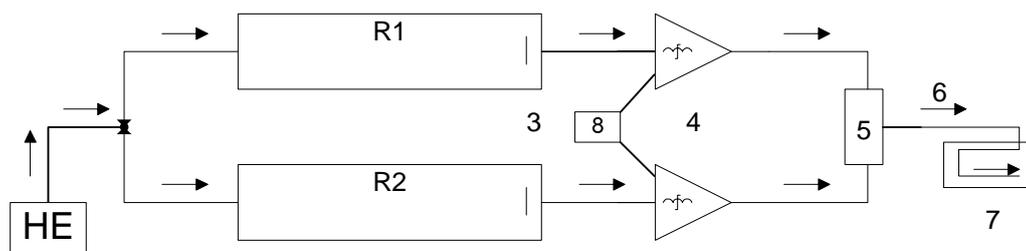


Abb. 3.14 Prinzip der Standardisierten Headspace-Isotopenverdünnungsanalyse (SHIVA) mit R1/R2: Proben-bzw. Standardbehälter, 3: Glasfritten, 4: Magnetventile, 5: Mischkammer, 6: Trockenrohr, 7: Kühlfalle, 8: Steuerplatine mit Mikrocontroller, Pfeile: Flussrichtung des Heliums

Nach der Equilibrierungszeit wurde R1 an das System angeschlossen und ein Druck von 10 kPa angelegt. In einen zweiten Glasbehälter (R2, cf. **Abb. 3.14**) wurden die markierten Standardsubstanzen, gelöst in Diethylether, durch ein Septum injiziert (cf. **Tab. 3.12**). Bei beiden Glasbehältern befand sich am Ausgang eine Glasfritte (3, cf. **Abb. 3.14**). Nach 30 Minuten Equilibrierungszeit bei 10 kPa wurde der Druck für 15 Minuten auf 50 kPa erhöht. Um einen Teil des Gasvolumens über der Probe abzunehmen wurden zwei Magnetventile (4, cf. **Abb. 3.14**) für 90 Sekunden geöffnet. Der Heliumstrom der Probenseite sowie der Standardseite (ca. 1.1 L in 90 sec) wurde in einer Mischkammer (5, cf. **Abb. 3.14**) zusammengeführt, anschließend durch ein Trockenrohr (6, cf. **Abb. 3.14**) sowie eine Kühlfalle (7, cf. **Abb. 3.14**) geleitet, in der die Aromastoffe zurückgehalten wurden. Nach der Anreicherung wurde die Kühlfalle abgenommen, bei Raumtemperatur aufgetaut und die

Aromastoffe mit Diethylether (ca. 15 μ L) eluiert. Das Eluat wurde direkt für die GC-MS-Analytik eingesetzt.

Tab. 3.12 Zugesezte Mengen der isotopenmarkierten Standards für die Gasraum-Analytik

Probe	Standard	Zugesezte Menge n in μ g
Kruste	2-Acetyl-1-pyrrolin	11.0
	3-Methylbutanol	3.0
	(E)-2-Nonenal	8.0
	Essigsäure	27.1
	2-Phenylethanol	15.7
	Methional	1.3
Krume	3-Methylbutanol	3.0
	(E)-2-Nonenal	8.0
	Essigsäure	27.1
	2-Phenylethanol	15.7
	Methional	1.3
	(E,E)-2,4-Decadienal	0.2

Alle Proben wurden aus zwei zur gleichen Zeit gebackenen Stücke hergestellt und mehrfach vermessen (2-4 Mal). Nach der ersten Messung wurde die Probe im Probenbehälter R1 belassen und dieser erneut für 45 Minuten verschlossen. R2 wurde gereinigt, im Trockenschrank (130 °C) getrocknet und bei Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend erfolgte eine weitere Messung der Probe.

Zur Auswertung der Ergebnisse wurden die Kalibriergeraden, die für die Quantifizierung der Gesamtkonzentrationen aus einem Lösungsmittlextrakt herangezogen worden sind, verwendet. Über das Verhältnis der Flächen der jeweiligen Massenspuren konnte so das Verhältnis der Konzentrationen ermittelt werden. Da die Gesamtkonzentration des Standards im Gefäß R2 bekannt war (cf. **Tab. 3.12**), konnte die Konzentration des jeweiligen Aromastoffes im Gefäß R1 berechnet werden.

Ausgehend von einem Gefäßvolumen von 2.46 L für R1 bzw. R2 kann die Konzentration der Aromastoffe pro Liter Luft nach **Formel 3.8** berechnet werden (etwaige Volumenveränderungen durch die Probe wurden nicht berücksichtigt).

$$c(\text{ng/L}) = \frac{n_d * x}{2.46} \quad \text{Formel 3.7}$$

Mit: n_d = Zugesezte Menge des deuterierten Standards in ng

x = Konzentrationsverhältnis undeuteriert zu deuteriert, ermittelt aus Kalibrier-
gleichung

2.46 = Volumen von R1 bzw. R2 in L

3.3.4 Quantifizierung von Essigsäure im Gasraum über Kastenstuten bzw. Weizenbrot mittels statischer Headspacetechnik

Die Konzentration an Essigsäure im Gasraum wurde mittels statischer Headspacetechnik bestimmt. Die verwendeten Geräte und Bedingungen sind in **Tab. 3.13** dargestellt. Die Proben (1 g Krume bzw. Kruste) wurden für eine Stunde bei 40 °C in einem verschlossenen Glasgefäß (V=22.4 mL) equilibriert. Anschließend wurde mit einer gasdichten Spritze (SGE, Griesheim/Deutschland, 10 mL Volumen) ein Teil des Gasraums (5 mL) abgenommen. Der zur Quantifizierung benötigte isopenmarkierte Standard wurde in einem anderen Glasgefäß ebenfalls eine Stunde bei Raumtemperatur equilibriert ($n=6.76 \mu\text{g}$). Nach dieser Zeit wurden aus dem Glasgefäß mit der gleichen Spritze ebenfalls 5 mL entnommen, sodass sich Standard und Probe bereits in der Spritze vermischen konnten. Das Luftvolumen in der Spritze (10 mL) wurde in den Gaschromatographen injiziert.

Tab. 3.13 Bedingungen für die Gasraumanalytik der Essigsäure

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Säule	J&W Scientific DB-FFAP 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μm Film
Temperaturprogramm	35 °C (1 min/40 °C) 60 °C (0 min/15 °C) 240 °C (10 min)
Trägergas	Helium
Fluß	1 mL/min
Injektionsart/volumen	Chrompack TCT/PTI-Injektor; Injektion TCT/10 mL
Purgezeit/Purgetemperatur	10 min/200 °C
Injektionstemperatur	200 °C
Temperatur Transfer-Line	300 °C
Massenspektrometer	HP 5971 Series
Ionisationsmodus	EI
Auswertungsprogramm	MS Chemstation Version C03.00

3.3.5 Bestimmung des Schwellenwertes von 3-Methylbutanol über Stärke

Zur Berechnung des Aromawertes (Odor Activity Values; OAV) wurde der Geruchsschwellenwert der Aromastoffe sowohl in Luft als auch in Stärke herangezogen. Für die Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin, Essigsäure, (E)-2-Nonenal, (E,E)-2,4-Decadienal, Methional und 2-Phenylethanol sind die Geruchsschwellenwerte aus der Literatur bekannt [97]. Für 3-Methylbutanol musste der Geruchsschwellenwert in Stärke bestimmt werden.

Zur Schwellenwertsbestimmung in Stärke wurde Weizenstärke (25 g, Sigma-Aldrich; Steinheim/Deutschland) mit einer wässrigen Lösung (0.25 mL) von 3-Methylbutanol ($c=182 \mu\text{g/mL}$) gemischt und für eine Stunde verschlossen in einem Iodzahlkolben (50 mL) geschüttelt. Daraus ergab sich eine Konzentration von 1.82 mg/kg Stärke (=Stammstärke). Anschließend wurden Verdünnungen der Stammstärke hergestellt, indem Teile der Stammstärke mit reiner Stärke gemischt und ebenfalls für eine Stunde in Iodzahlkolben (50 mL) geschüttelt wurden (cf. **Tab. 3.14**). Von den Prüfpersonen sollte die eben noch wahrnehmbare Konzentration an 3-Methylbutanol in Stärke bestimmt werden. Aus den vier erhaltenen Werten wurde der Mittelwert gebildet.

Tab. 3.14 Konzentrationen von 3-Methylbutanol in Stärke in Abhängigkeit des Verdünnungsgrades

Verdünnung	Konzentration 3-Methylbutanol $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ Stärke
1:1	91
1:5	30
1:8	20
1:11	15
1:14	12

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Probendifferenzierung und Probenzusammensetzung

Ausgehend von einem Kastenstuten (feine Backware im Sinne der Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuches [86]) sollen technologische bzw. rezepturbedingte Einflüsse auf sensorische Veränderungen sowie die Lagerstabilität untersucht werden. Zu diesem Zweck werden bei einem Standardkastenstuten verschiedene Parameter modifiziert (cf. **Abb. 4.1**). Diese sind:

Fettzugabe:	mit bzw. ohne Zugabe von Fett
Backtechnologie:	IR bzw. konventionell
Lagerart:	offen (Leinenbeutel) bzw. geschlossen (PE-Beutel)
Lagertemperatur:	4 °C (Kühlschrank) bzw. 22 °C (Raumtemperatur)
Lagerdauer:	2 bzw. 5 Tage

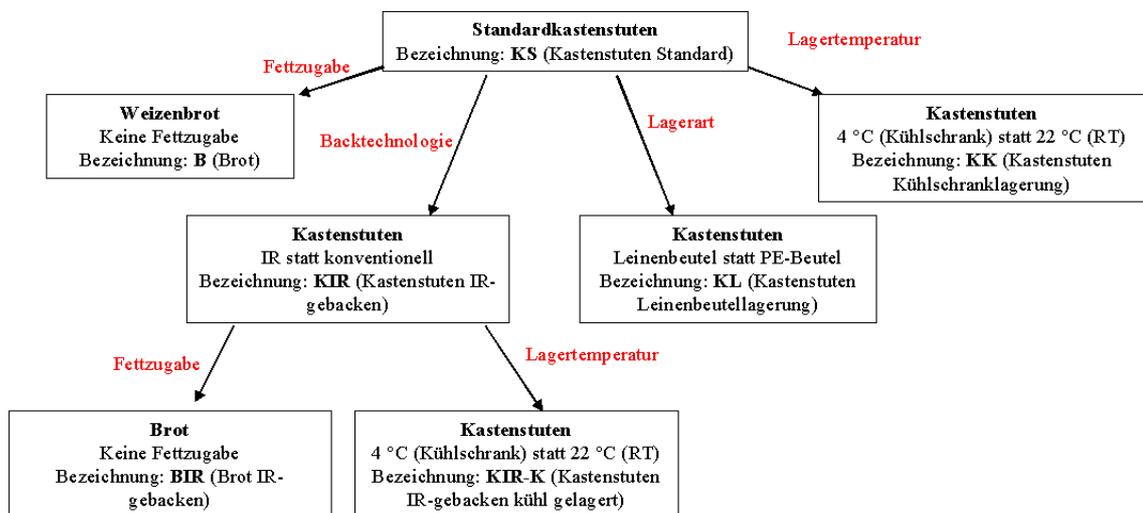


Abb. 4.1 Untersuchte Proben: Ausgehend von einer Standardrezeptur werden verschiedene Modifikationen (rot dargestellt) vorgenommen: Fettgehalt, Backtechnologie, Lagerart, Lagertemperatur

Der Standardkastenstuten weist einen Zucker- bzw. Fettanteil von je 10 % bezogen auf die Weizenmehlmenge auf. Der Einfluss von Lipiden auf sensorische Veränderungen wird untersucht, indem als Vergleich zu dem Standardkastenstuten Proben ohne Fettzugabe

hergestellt werden. Diese sind im weiteren Verlauf als Weizenbrote B (Brot im Sinne der Leitsätze der Deutschen Lebensmittelbuchkommission [86]) bezeichnet. **Abb. 4.1** gibt die Bezeichnungen für alle weiteren Modifikationen wieder.

Sowohl im Standardkastenstuten als auch im Weizenbrot werden der Fettgehalt, der Gehalt an Proteinen und Stärke sowie der Wassergehalt bestimmt. Krume und Kruste werden dabei getrennt untersucht. Für alle Bestimmungen werden Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Standardabweichung für die Doppelbestimmung beträgt maximal $\pm 10\%$. **Tab. 4.1** zeigt die Zusammensetzung der untersuchten Proben.

Tab. 4.1 Zusammensetzung von Standardkastenstuten KS sowie von Weizenbrot B

		Stärke g pro 100 g TM ¹	Protein g pro 100 g TM ¹	Lipide g pro 100 g TM ¹	Wasser g pro 100 g Probe
Krume frisch	Kastenstuten	59.0	12.0	11.0	37.1
	Weizenbrot	59.0	12.6	1.9	39.6
Krume 5 d	Kastenstuten	58.0	11.7	11.3	35.2
	Weizenbrot	63.8	12.8	1.6	38.0
Kruste frisch	Kastenstuten	53.9	11.6	10.8	19.1
	Weizenbrot	54.2	12.7	1.8	26.2
Kruste 5 d	Kastenstuten	60.1	11.7	11.1	26.9
	Weizenbrot	57.4	12.6	1.5	30.0

¹TM = Trockenmasse von Krume bzw. Kruste

Wie **Tab. 4.1** zeigt, gibt es in Hinblick auf den Gehalt an Stärke und Protein zwischen dem Kastenstuten und dem Weizenbrot nur geringfügige Unterschiede. Der Fettgehalt im Kastenstuten ist durch die Fettzugabe zum Teig in etwa um das 10fache höher als in dem Weizenbrot. Der in den Weizenbroten ermittelte Lipidanteil von ca. 1.5 % stammt aus dem zugegebenen Mehl, das 1.5 bis 2.5 % Lipide enthält [16]. Es zeigt sich weiterhin, dass zwischen Krume und Kruste in Hinblick auf den Stärke-, Protein- bzw. Lipidgehalt kein Unterschied besteht. Auch ändern sich die Gehalte durch die Lagerung nicht. Die Wassergehalte werden unter 4.5 näher betrachtet.

4.2 Vergleich der verwendeten Backtechnologien

Für die Untersuchung des Einflusses der Backtechnologie werden Kastenstuten sowohl in einem konventionellen Backofen als auch in einem Backofen basierend auf IR-Backtechnologie hergestellt. Die Backprogramme sind in **Abb. 4.2** dargestellt. Während des Backens werden die Ofentemperatur (Ober- und Unterhitze, rot bzw. blau, cf. **Abb. 4.2**), die Kerntemperatur (türkis, cf. **Abb. 4.2**), die Schwadengabe und die Öffnungsdauer des Abzugs mittels der Software WinServer 2004 protokolliert (cf. **Abb. 4.2**). Die Backzeit im IR-Ofen ist um 17 % kürzer als im konventionellen Ofen (25 statt 30 Minuten, cf. **Abb. 4.2**). Wie Skjöldebrand et al. [74] berichten, ist die Verkürzung der Backzeit auf eine bessere Penetration des Kastenstutens durch die IR-Strahlung zurückzuführen. Außerdem ist der Wärmetransfer im Vergleich zur konventionellen Backtechnologie verbessert.

Die Messung der Kerntemperatur (türkisfarbene Linie in **Abb. 4.2**) zeigt, dass im IR-Ofen die für die Krume notwendige Temperatur von 95 °C bereits nach ca. 22 Minuten, im konventionellen Ofen erst nach 25 Minuten erreicht wird. Dieses Resultat ist vergleichbar mit den von Skjöldebrand et al. [23] erzielten Ergebnissen. Sköldebrand et al. konnten darüber hinaus zeigen, dass auch die Temperatur in der Kruste von IR-gebackenem Brot um fast 50 % schneller ansteigt, als dies bei konventionell hergestelltem Brot der Fall ist. Durch diesen schnelleren Backprozess ist es möglich, dass sich bei den Backtechnologien auch Unterschiede in den Aromastoffgehalten bzw. in der Lagerstabilität ergeben. Dieser Fragestellung wird unter 4.8 und 4.9 nachgegangen.

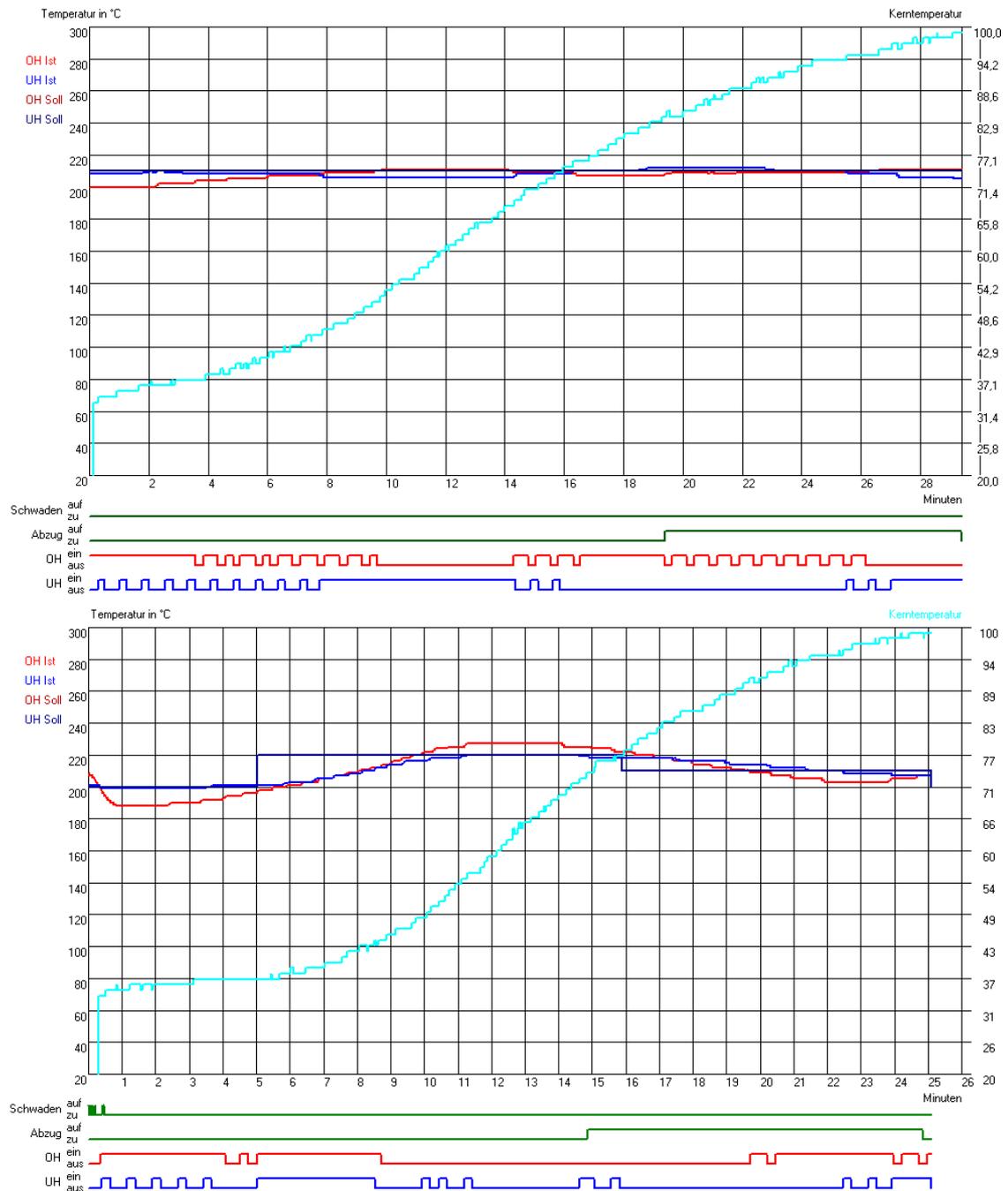


Abb. 4.2 Temperaturverlauf (rot: Oberhitze OH, blau: Unterhitze UH) und Kerntemperatur (türkis) im konventionellen (oben) und im IR-Backofen (unten). Linien jeweils unterhalb der Graphen zeigen von oben nach unten die Schwadengabe, die Öffnung des Abzugs sowie die Heiztätigkeit von Ober- und Unterhitze

4.3 Sensorische Kenngröße von Kastenstuten bzw. Weizenbrot

Zur Beurteilung möglicher sensorisch wahrnehmbarer Veränderungen der Kastenstuten bzw. der Weizenbrote im Laufe der Lagerung werden während der Probennahme sensorische Kenndaten ermittelt. Für die sensorische Beschreibung der Kastenstuten bzw. der Weizenbrote wurden folgende Kriterien definiert:

Kriterien:

Gesamtgeruch	(Gewichtungsfaktor 3; stark ausgeprägter röstiger, süßlicher Geruch = Bewertungsstufe 5; muffiger, altbackener Geruch bzw. niedrige bis kaum wahrnehmbare Geruchsintensität = Bewertungsstufe 0)
Aussehen	(gleichmäßige Wölbung oben, gleichmäßige Seitenoberfläche = Bewertungsstufe 5; ungleichmäßige Form, schwach ausgeprägte Wölbung oben, unregelmäßige Seitenoberfläche = Bewertungsstufe 0)
Krustenstruktur	(glatt, gleichmäßig, knusprig = Bewertungsstufe 5; ungleichmäßig, uneben, wenig Rösche = Bewertungsstufe 0)
Bräunung	(gleichmäßig goldbraun oben, leichte Bräunung an den Seiten = Bewertungsstufe 5; unregelmäßige Bräunung oben bzw. zu blass bzw. zu dunkel gebräunt = Bewertungsstufe 0)
Krumenstruktur	(gut schneidbar, mittelmäßige Feuchte = Bewertungsstufe 5; sehr fest bzw. sehr porös, sehr feucht, matschig bzw. sehr trocken = Bewertungsstufe 0)
Krumenweichheit	(festgestellt durch Kautest; weich, locker = Bewertungsstufe 5; hart bzw. matschig = Bewertungsstufe 0)
Elastizität	(Daumenprobe; elastisch = Bewertungsstufe 5; fest bzw. zu weich = Bewertungsstufe 0)
Krumenporung	(gleichmäßig mittelgroß = Bewertungsstufe 5; ungleichmäßig bzw. sehr klein bzw. sehr groß = Bewertungsstufe 0)

Das Kriterium Gesamtgeruch wird als am Bedeutendsten angesehen und daher dreifach gegenüber den anderen Kriterien gewichtet. Als sensorische Kenngröße wird die Summe der einzelnen Kriterien verwendet (cf. **Tab. 4.2**).

Tab. 4.2 Sensorische Kenngröße: Summe der bewerteten Parameter

Probe	Fettzugabe	Backtechnologie	Lagertemperatur/ Lagerart	Lagerdauer in Tagen	Geruch ^a	Aussehen ^b	Krustenstruktur/ Bräunung ^c	Elastizität ^d	Krumenporung ^e	Summe ^f
Kastenstuten KS	+	konventionell	-	0	15	5	10	13	4	47
Kastenstuten KS	+	konventionell	22 °C geschlossen	2	13	5	7	12	4	41
Kastenstuten KS	+	konventionell	22 °C geschlossen	5	12	3	6	10	4	35
Kastenstuten KIR	+	IR	-	0	15	5	10	13	4	47
Kastenstuten KIR	+	IR	22 °C geschlossen	2	14	3	7	11	4	39
Kastenstuten KIR	+	IR	22 °C geschlossen	5	12	4	6	11	4	37
Kastenstuten KK	+	konventionell	4 °C geschlossen	2	11	3	7	9	4	34
Kastenstuten KK	+	konventionell	4 °C geschlossen	5	10	3	4	6	3	26
Weizenbrot B	-	konventionell	-	0	11	3	7	10	3	34
Weizenbrot B	-	konventionell	22 °C geschlossen	2	10	3	5	9	5	32
Weizenbrot B	-	konventionell	22 °C geschlossen	5	6	3	6	3	4	22
Kastenstuten KL	+	konventionell	22 °C offen	5	5	4	9	8	4	30

^a höchster erzielbarer Wert ist 15

^b höchster erzielbarer Wert ist 5

^c Kriterien Krustenstruktur und Bräunung einzeln bewertet, Werte addiert \Rightarrow höchster erzielbarer Wert ist 10

^d Krumenstruktur, Weichheit und Elastizität einzeln bewertet, Werte addiert \Rightarrow höchster erzielbarer Wert ist 15

^e höchster erzielbarer Wert ist 5

^f höchster erzielbarer Wert ist 50

Einfluss der Lagerdauer

Unabhängig von Rezeptur, Backtechnologie und Lagerart nimmt die Intensität des Gesamtgeruchs im Laufe der Lagerung ab bzw. der negative Geruchseindruck zu. Dies führt zu einer schlechteren Bewertung des Geruchs (cf. **Tab. 4.2**). Insgesamt zeigt sich, dass der frische Kastenstuten in Hinblick auf die sensorische Kenngröße durchweg am besten abschneidet. Frische Kastenstuten weisen die vom Verbraucher als positiv bewerteten Attribute knusprige Kruste, elastische, lockere Krume und frisches, röstiges Aroma auf [98]. Die Krustenqualität nimmt im Laufe der Lagerung ab. Wie Primo-Martin et al. berichten, verliert die Kruste im Laufe der Lagerung aufgrund von Diffusionsprozessen aus der Krume sowie durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit an Rösche [58].

Einfluss des Fettgehaltes

Auffällig ist, dass das Weizenbrot in Hinblick auf die sensorischen Eigenschaften deutlich schlechter abschneidet als der Kastenstuten. So weist frisches Weizenbrot eine Kennzahl von 34 (cf. **Tab. 4.2**) auf. Ein Kastenstuten KS nach fünf Tagen Lagerung zeigt dagegen noch immer einen Wert von 35 (cf. **Tab. 4.2**). Ausschlaggebend sind die deutlich niedrigeren Werte beim Geruch sowie der Qualität der Krume. Die Krume des frischen Weizenbrotes ist weich und klebrig, beim Kauen bildet sich ein zähflüssiger Stärkefilm im Mund. Auch die Krustenstruktur ist im Weizenbrot deutlich schlechter als bei dem Kastenstuten. Der Kruste des Weizenbrotes fehlt es bereits direkt nach dem Backen an Rösche, sie wirkt sehr weich und wenig aromatisch. Im Laufe der Lagerung verändert sich die Krustenstruktur nicht mehr stark, sodass nach fünf Tagen Lagerung ein mit dem Kastenstuten vergleichbarer Wert festzustellen ist (Wert: 6, cf. **Tab. 4.2**).

Einfluss der Backtechnologie

Der höchste Wert (47, cf. **Tab. 4.2**) der sensorischen, taktierenden Kenngröße wird von dem frischen Standardkastenstuten KS sowie von dem frischen Kastenstuten KIR, der im IR-Ofen gebacken wurde, erreicht. Demnach kann im frischen Zustand kein Unterschied zwischen den Backtechnologien in Hinblick auf den sensorischen Gesamteindruck erkannt werden. Nach fünf Tagen Lagerung weist der IR-gebacken Kastenstuten mit 37 eine etwas höhere sensorische Kenngröße auf als der konventionell hergestellte Kastenstuten (Wert: 35, cf. **Tab. 4.2**). Dies weist auf eine leicht verbesserte Lagerstabilität des mittels IR-Technologie hergestellten Kastenstutens hin.

Einfluss der Lagertemperatur

Die Lagerung bei 4 °C (Kühlschrank) wirkt sich insgesamt negativ auf die sensorische Kenngröße aus. Nach fünf Tagen Kühlschranklagerung des Kastenstutens KS wird noch eine Kennzahl von 26 (cf. **Tab. 4.2**) erreicht, wohingegen der Wert bei dem bei Raumtemperatur (22 °C) gelagerten Standardkastenstuten bei einem Wert von 35 (cf. **Tab. 4.2**) liegt. Diese deutliche Verschlechterung des bei 4 °C gelagerten Kastenstutens wird durch einen starken Verlust an Krustenqualität verursacht. Sowohl geruchlich als auch rheologisch weist die Kruste des im Kühlschrank gelagerten Kastenstutens starke Defizite auf (Fehlaromen, schwache Geruchsintensität, weiche Kruste). Die Krumenelastizität nimmt bei 4 °C deutlich stärker ab als bei der Lagerung bei Raumtemperatur. Der im Kühlschrank gelagerte Kastenstuten ist nach fünf Tagen Lagerung deutlich fester und trockener. Hauptmerkmal für altbackenes Brot ist eine erhöhte Krumenfestigkeit [2]. Wie Eliasson zeigen konnte [82], ist die Retrogradation von Stärkegelen bei Kühlschranktemperaturen beschleunigt. Wird davon ausgegangen, dass Retrogradation und Altbackenwerden zusammen hängen, so lässt sich damit die höhere haptisch wahrnehmbare Krumenfestigkeit des im Kühlschrank gelagerten Kastenstutens erklären.

Einfluss der Lagerart

Die Lagerart wirkt sich insbesondere auf die Krustenstruktur und auf den Geruch aus. Die Kruste bei den im PE-Beutel gelagerten Proben wird im Laufe der Zeit wellig und weich. Der offen gelagerte Kastenstuten trocknet aufgrund der offenen Lagerung aus, weshalb die Kruste hart und glatt bleibt. Auch die Bräunung bleibt besser erhalten. Dagegen verliert die offen gelagerte Probe an Geruchsintensität. So weist der offen gelagerte Kastenstuten nach fünf Tagen Lagerung noch einen Wert von 5 für den Gesamtgeruch auf, wohingegen die geschlossen gelagerte Probe mit 12 bewertet wurde.

4.4 Veränderung der Retrogradation des Amylopektins durch die Lagerung

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) kann zur Messung der Retrogradation von Stärke verwendet werden. Der charakteristische endotherme Peak bei Temperaturen zwischen 40 und 60 °C wird dabei auf das Schmelzen der Amylopektinkristalle, die sich im Laufe der Lagerung gebildet haben, zurückgeführt [20]. Als Parameter für das Ausmaß der Retrogradation wird die Enthalpie ΔH , die Peaktemperatur T_P sowie die Onsettemperatur T_O bestimmt (cf. **Abb. 4.3**) [81, 82].

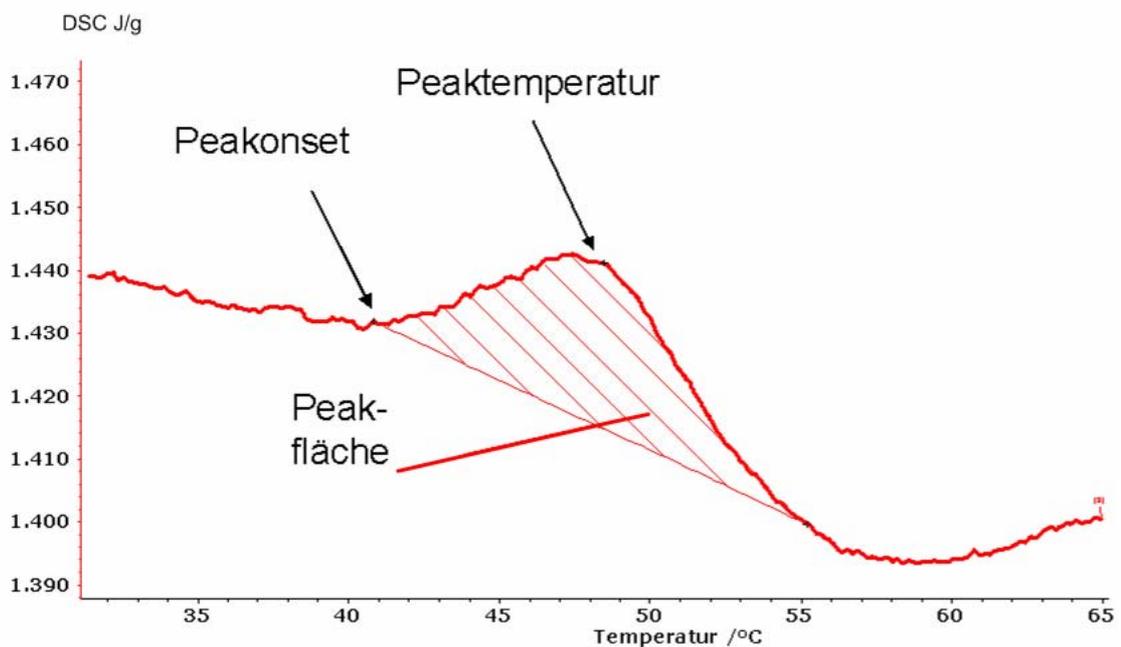


Abb. 4.3 DSC-Kurve: Enthalpie in J/g wird gegen die Temperatur aufgetragen; relevante Größen: Peaktemperatur, Peakonset, Peakfläche

In **Tab. 4.3** sind die Ergebnisse der Messungen der Krume dargestellt. In der Krume frisch hergestellter Kastenstuten bzw. Weizenbrote liegt die Peakfläche unterhalb der Nachweisgrenze von 0.3 J/g. Die frische Probe ist in **Tab. 4.3** daher nicht aufgeführt und wird als Bezugspunkt (Nullwert) für die beobachteten Veränderungen der gelagerten Proben gesehen.

Tab. 4.3 Peakonset, Peakfläche (=Enthalpie) und Peaktemperatur von Kastenstuten bzw. Weizenbrot

Proben ^a	Peakonset T _O °C ^b		Peakfläche J/g TM ^c		Peaktemp. T _P °C ^d	
	2 d	5 d	2 d	5 d	2 d	5 d
Kastenstuten KS (+/konv/22 °C)	43.1	43.5	1.09	2.23	48.1	48.6
Kastenstuten KIR (+/IR/22 °C)	43.1	42.6	0.93	2.26	48.5	48.7
Kastenstuten KK (+/konv/4 °C)	40.4	40.1	1.31	2.35	45.2	45.5
Weizenbrot B (-/konv/22 °C)	40.1	40.7	1.97	2.81	47.0	48.0
Kastenstuten KL (+/konv/22 °C/offen)	n.b. ^e	42.2	n.b.	1.81	47.5	47.6
Kastenstuten KIR-K (+/IR/4 °C)	n.b.	41.9	n.b.	2.32	n.b.	45.4
Weizenbrot B-IR (-/IR/22 °C)	40	40.4	1.82	3.00	47	47.5

^a in Klammern: Fettzugabe/Backtechnologie/Lagertemperatur/gegebenenfalls offene Lagerung angegeben

^b Standardabweichung max. ± 1.5 °C

^c Standardabweichung max. ± 0.25 J/g Trockenmasse; frische Probe < 0.3 J/g

^d Standardabweichung max. ± 0.4 °C

^e nicht bestimmt

Tab. 4.4 zeigt signifikante Unterschiede zwischen den Proben unter Berücksichtigung der Varianzen bei den einzelnen Messwerten ($p=0.05$) nach der t-Verteilung. Die Werte ergeben sich aus Mehrfachbestimmungen ($n=2-4$) der Krume, die aus vier zur gleichen Zeit gebackenen Kastenstuten bzw. Weizenbroten gewonnen wurde.

Tab. 4.4 Signifikante Unterschiede zwischen den Modifikationen unter Berücksichtigung der Varianzen bei den Messungen (t-Verteilung)

Verglichene Modifikationen	Variierter Parameter	Signifikanz Enthalpie ^a	Signifikanz Peaktemperatur	Signifikanz Onset
KS2-KIR2	Backtechnologie	n.s.	n.s.	n.s.
KS5-KIR5	Backtechnologie	n.s.	n.s.	n.s.
KK5-KIR/K5	Backtechnologie	n.s.	n.s.	n.s.
B5-B/IR5	Backtechnologie	n.s.	n.s.	n.s.
KS5-KL5	Lagerart	n.s.	n.s.	n.s.
KS2-KK2	Lagertemperatur	n.s.	+++	n.s.
KS5-KK5	Lagertemperatur	++	+++	n.s.
KIR5-KIR/K5	Lagertemperatur	n.s.	+++	++
KS2-B2	Fettgehalt	+++	+++	n.s.
KS5-B5	Fettgehalt	+++	n.s.	n.s.
KIR2-BIR2	Fettgehalt	+++	+++	n.s.
KIR5-BIR5	Fettgehalt	n.s.	+++	n.s.
KS2-KS5	Lagerdauer	+++	n.s.	n.s.
KIR2-KIR5	Lagerdauer	+	n.s.	n.s.
KK2-KK5	Lagerdauer	+++	n.s.	n.s.
B2-B5	Lagerdauer	+++	++	n.s.
BIR2-BIR5	Lagerdauer	++	++	n.s.

^a n.s. = nicht signifikant, + = signifikant mit $P=0.90$, ++ = signifikant mit $P=0.95$, +++ = signifikant mit $P=0.99$

Einfluss der Lagerdauer

Alle Proben zeigen einen endothermen Peak im Bereich zwischen 45 und 50 °C. Die Peakflächen liegen im Bereich zwischen 0.9 und 3.0 J/g Trockenmasse. Die Kristallisation des Amylopektins nimmt im Laufe der Zeit zu. Alle Proben weisen nach fünf Tagen Lagerung signifikant höhere Enthalpie-Werte auf als nach zwei Tagen Lagerung (cf. **Tab. 4.3**). Wie verschiedene Arbeiten zur Kinetik der Retrogradation zeigen, ist die Bildung der Amylopektinkristalle zeitabhängig [82, 98-100].

Einfluss des Fettgehaltes

Ein Vergleich zwischen dem Kastenstuten und dem Weizenbrot zeigt einen hochsignifikanten Unterschied bei der Enthalpie (cf. **Tab. 4.3** bzw. **Tab. 4.4**). So weisen die Kastenstuten KS (konventionell gebacken) und KIR (IR-gebacken) sowohl nach zwei als auch nach fünf Tagen Lagerung signifikant niedrigere Enthalpiewerte auf als die Weizenbrote (B: konventionell gebacken bzw. B-IR: IR-gebacken, cf. **Tab. 4.3** bzw. **Tab. 4.4**). Lipide haben in Brot die Eigenschaft, die Retrogradation zu verzögern [99]. Der Effekt wird darauf zurückgeführt, dass sich Fettsäuren, Monoglyceride und Diglyceride in die Kavität von Amylosehelices und zu einem geringern Maß auch in die Kavität von Amylopektin-Einzelhelices einlagern können [66]. Dadurch wird die Bildung von Kristallen des V-Typs gefördert [101] und die Retrogradation verzögert.

Einfluss der Backtechnologie

Ein Vergleich zwischen den Proben zeigt, dass die Backtechnologie (IR und konventionell) keinen Einfluss auf die drei ausgewählten Parameter Enthalpie, Peaktemperatur und Onset und damit auf die Retrogradation des Amylopektins hat (cf. **Tab. 4.3** bzw. **Tab. 4.4**).

Einfluss der Lagertemperatur

Die Lagertemperatur hat einen deutlichen Einfluss auf die Peaktemperatur. Alle im Kühlschrank (4 °C) gelagerten Kastenstuten weisen eine statistisch signifikant ($p=0.01$) niedrigere Peaktemperatur auf als die bei Raumtemperatur (22 °C) gelagerten Kastenstuten (cf. **Tab. 4.3** bzw. **Tab. 4.4**). Wie Eliasson [82] zeigen konnte, führt eine niedrigere Lagertemperatur bei verkleisterten und für bis zu sechs Tage gelagerten Stärkeproben zu einem Absinken der Peaktemperatur. Die niedrigere Peaktemperatur wird nach Jankowski und Rha [102] darauf zurückgeführt, dass sich bei der Lagerung im Kühlschrank weniger gleichmäßige Kristallstrukturen bilden als bei Raumtemperatur. Diese benötigen eine geringere Schmelztemperatur.

Abb. 4.4 zeigt die Zusammenhänge zwischen den Parametern Peaktemperatur, Peakonset, Enthalpie, Fettgehalt und Lagertemperatur. Wie aus der Abbildung deutlich wird, ist der Fettgehalt negativ korreliert mit der Enthalpie, d.h. je höher der Fettgehalt, umso niedriger ist die Enthalpie (cf. Proben B **Abb. 4.4**: hohe Enthalpie, niedriger Fettgehalt). Dagegen wirkt sich die Lagertemperatur positiv auf die Peaktemperatur und die Onsettemperatur aus: Eine niedrige Lagertemperatur (Proben C, cf. **Abb. 4.4**) verringert somit die Peaktemperatur und den Onset. Die Proben A (cf. **Abb. 4.4**) haben demnach eine hohe Lagertemperatur, einen hohen Fettgehalt, hohe Peak- und Onsettemperatur bei niedrigen Enthalpiewerten verglichen mit den Proben B (cf. **Abb. 4.4**). Ferner zeigt die **Abb. 4.4**, dass zwischen den beiden Backtechnologien nur geringfügige Unterschiede feststellbar sind.

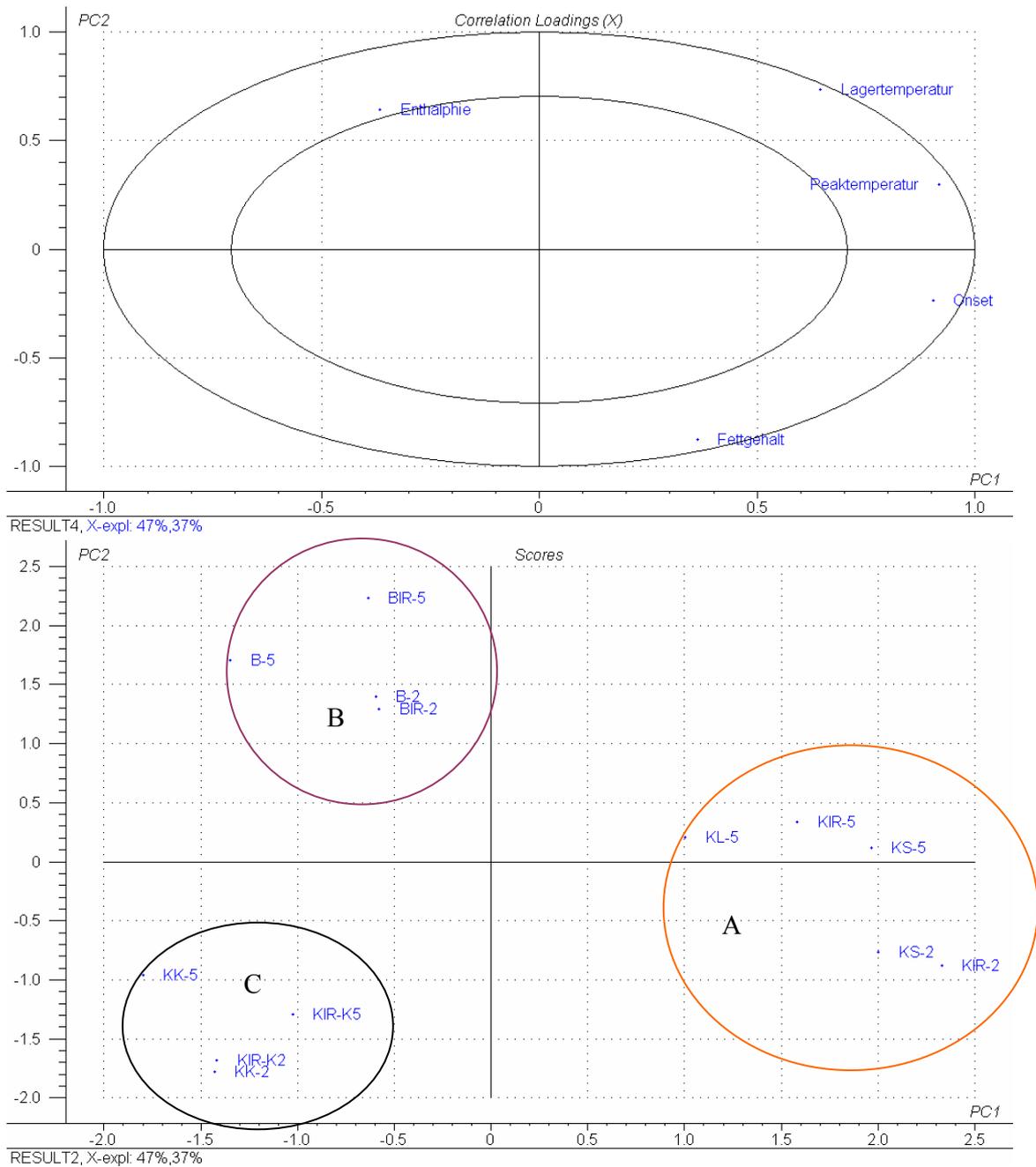


Abb. 4.4 Principal Component Analyse (PCA; 3 PC's erklären 100 % Varianz, cross validation) der Parameter Enthalpie, Lagertemperatur, Peaktemperatur, Onsettemperatur und Fettgehalt; oben: Loadings Plot (x-epl. 47 %, 37 %), unten: Scores; Markierungen im unteren Bild: A/B/C cf. Text; Probenbezeichnung: KS-2/5=Standardkastenstuten 2 bzw. 5 Tage gelagert, KIR-2/5=Kastenstuten IR-gebacken 2 bzw. 5 Tage gelagert, B-2/5=Weizenbrot 2 bzw. 5 Tage gelagert, KK-2/5= Kastenstuten 2 bzw. 5 Tage kühl gelagert, BIR-2/5=Weizenbrot IR-gebacken 2 bzw. 5 Tage gelagert

4.5 Lagerbedingte Veränderung des Wassergehaltes

4.5.1 Wassergehalt der Krume

Die in **Abb. 4.6** angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen ($n=2-4$) einer Probenaufarbeitung dar. Für die Bestimmung des Wassergehaltes in der Krume wurde jeweils Krume aus dem Zentrum (d in **Abb. 4.5**) des Kastenstutens bzw. des Weizenbrotes entnommen. Zur Klärung, ob eine Migration von Wasser im Kastenstuten von der Krume in die Kruste während der Lagerung abläuft wurde ferner die Peripherie (p in **Abb. 4.5**) der Krume untersucht.

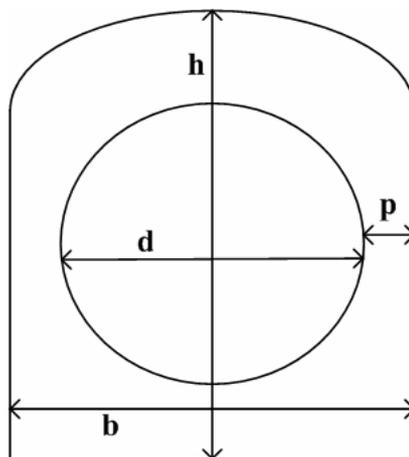


Abb. 4.5 Für die Untersuchung der Krume verwendete Teile: der schwarze Kreis markiert das Zentrum (Durchmesser $d=7$ cm), als Peripherie wird die Krume direkt unter der Kruste bis 1 cm Abstand verstanden (p), h =Höhe (12 cm) des Kastenstutens bzw. des Weizenbrotes, b =Breite (9 cm) des Kastenstutens bzw. des Weizenbrotes

Die Standardabweichung beträgt maximal ± 5 %. In **Abb. 4.6** sind die Wassergehalte der untersuchten Krumen in Abhängigkeit von der Lagerdauer sowie der jeweiligen Modifikation dargestellt.

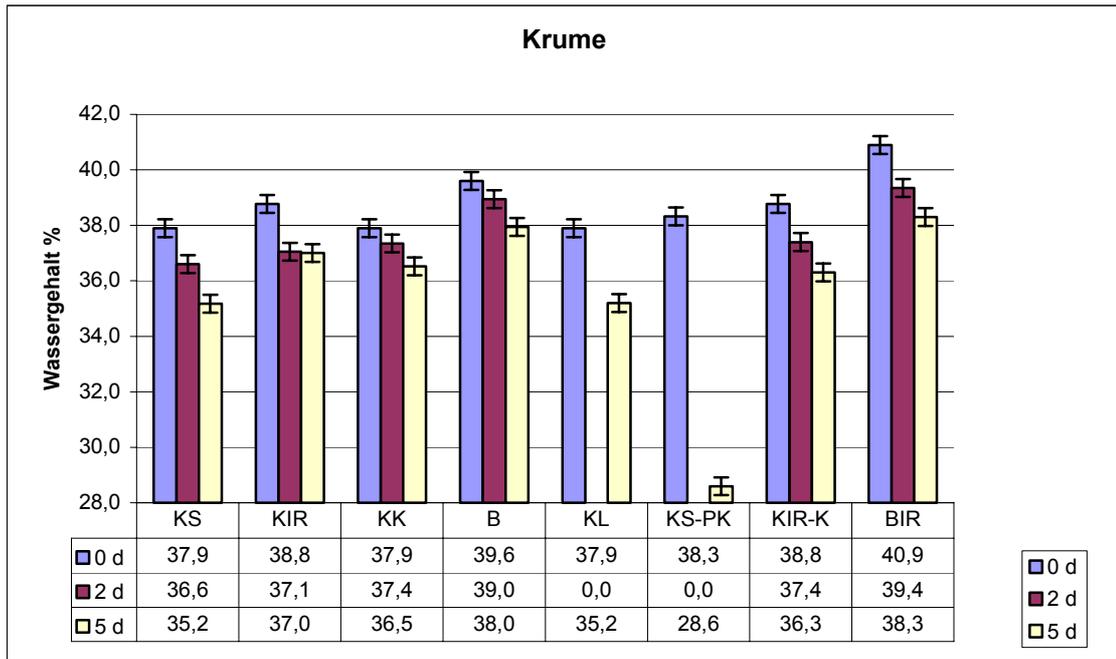


Abb. 4.6 Wassergehalte (g/100 g) in der Kastenstutenkrume bzw. Weizenbrotkrume nach 0, 2 und 5 Tagen Lagerung, Probencodierung: KS=Kastenstuten konventionell gebacken, mit Fettzugabe, gelagert bei 22 °C, KIR=Kastenstuten IR-gebacken, KK=Kastenstuten gelagert bei 4 °C, B=Weizenbrot, KL=Kastenstuten offen gelagert, KS-PK=Peripherie (p in **Abb. 4.5**), KIR-K=Kastenstuten IR-gebacken bei 4 °C gelagert, BIR=Weizenbrot IR-gebacken

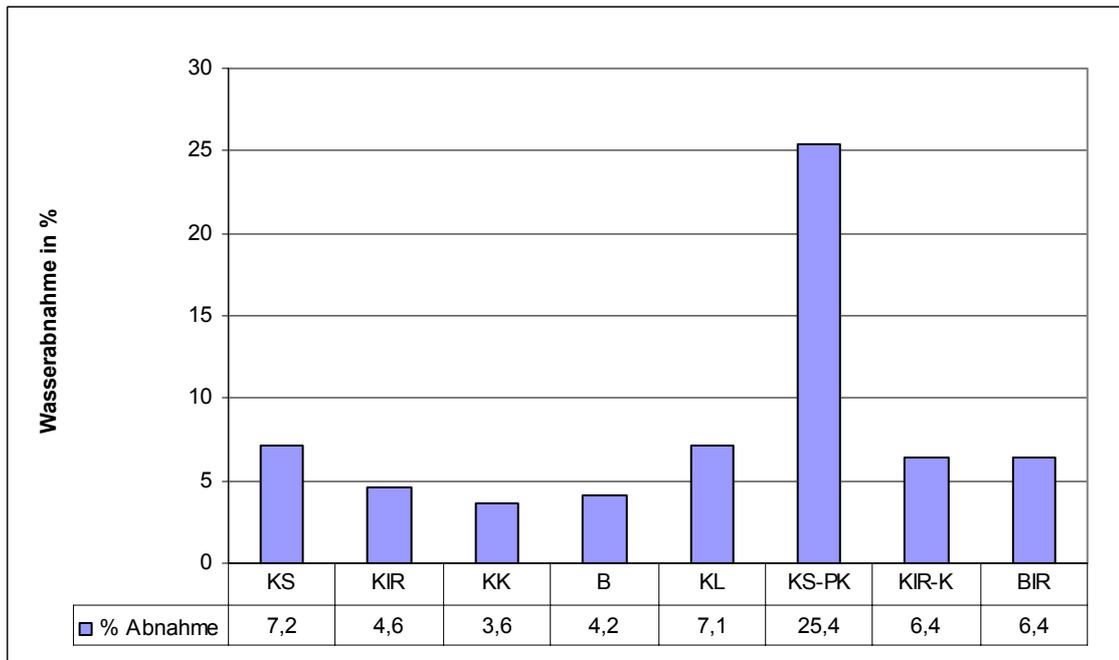


Abb. 4.7 Prozentuale Wasserabnahme in der Krume der Kastenstuten bzw. Weizenbrote nach einer Lagerzeit von 5 Tagen, Probencodierung: siehe **Abb. 4.6**

Wie **Abb. 4.6** verdeutlicht, liegt der Wassergehalt bei den frischen Krumen zwischen 38 und 41 %. **Abb. 4.7** zeigt die prozentuale Abnahme bzw. Zunahme des Wassergehaltes im Laufe von fünf Tagen Lagerung ausgehend von frischem Kastenstuten bzw. frischem Weizenbrot. Im Laufe der Lagerung nimmt der Wassergehalt bei allen Proben ab, wobei die Abnahme in der Peripherie KS-PK mit 2,4 % am deutlichsten ist (cf. **Abb. 4.7**).

Einfluss der Backtechnologie

In der Krume des frischen, mittels konventioneller Backtechnologie hergestellten Kastenstutens KS bzw. des Weizenbrotes B ist der Wassergehalt im Vergleich zu den im IR-Ofen gebackenen Proben KIR bzw. BIR statistisch signifikant ($p=0.05$) niedriger (z.B. KS0: 37.9 % bzw. KIR: 38.8 %, cf. **Abb. 4.6**). Auch nach fünf Tagen Lagerung bei Raumtemperatur (22 °C) ist der Wassergehalt bei dem mittels IR-Technologie hergestellten Kastenstuten noch deutlich höher als bei dem konventionell gebackenen Kastenstuten KS. Bei den Weizenbroten (B bzw. BIR) ist nach fünf Tagen Lagerung kein signifikanter Unterschied zwischen den Backtechnologien in Hinblick auf den Wassergehalt mehr feststellbar. Auch bei den Kastenstuten, die im Kühlschrank gelagert wurden, ist kein Unterschied durch die unterschiedlichen Backtechnologien zu erkennen.

Einfluss des Fettgehaltes

Bei den Weizenbroten ist der Wassergehalt sowohl im frischen Weizenbrot als auch nach 2 bzw. 5 Tagen Lagerung deutlich höher als bei den Kastenstuten (Weizenbrot B: 39.6% frisch bzw. 38.0 % nach fünf Tagen, Kastenstuten KS: 37.9 % bzw. 35.2 % nach fünf Tagen Lagerung, cf. **Abb. 4.6**). Dabei ist die prozentuale Wasserabnahme bei der fünftägigen Lagerung im Weizenbrot mit 4.2 % niedriger als im Kastenstuten (7.2 %, cf. **Abb. 4.7**).

4.5.2 Wassergehalt der Kruste

In **Abb. 4.8** sind die Wassergehalte der Kruste der untersuchten Proben dargestellt. **Abb. 4.9** zeigt die prozentualen Veränderungen des Wassergehaltes in der Kruste der Proben, ausgehend von frischem Kastenstuten bzw. frischem Weizenbrot.

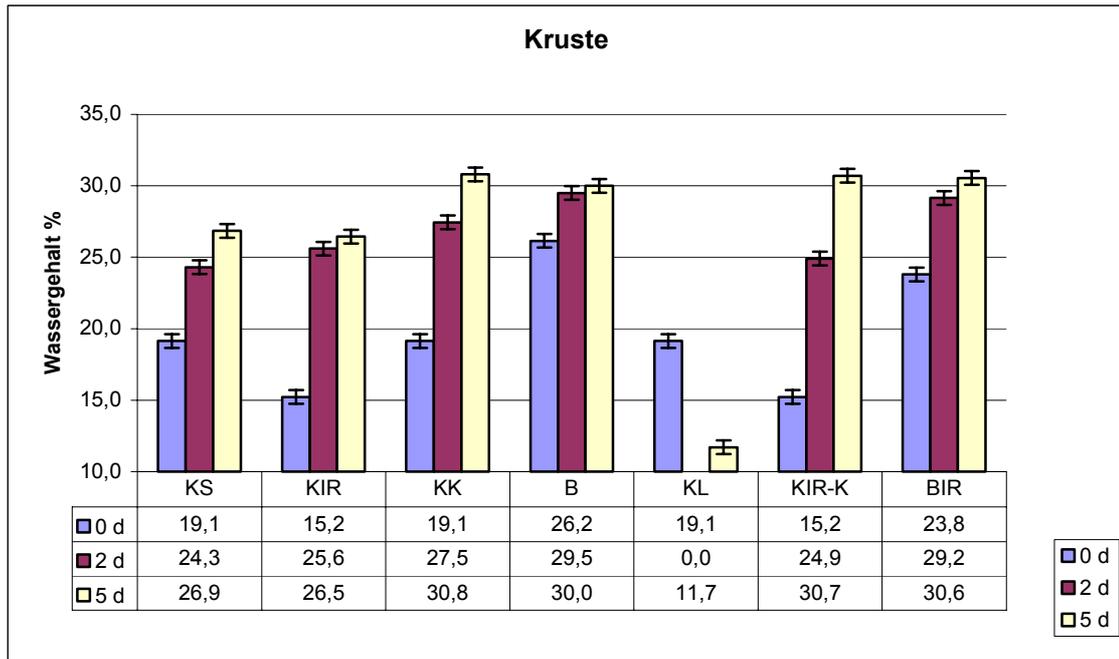


Abb. 4.8 Wassergehalte (g/100 g) in der Kastenstutenkruste bzw. Weizenbrotkruste nach 0, 2 und 5 Tagen Lagerung, Probencodierung: KS=Kastenstuten konventionell gebacken, mit Fettzugabe, gelagert bei 22 °C, KIR=Kastenstuten IR-gebacken, KK=Kastenstuten gelagert bei 4 °C, B=Weizenbrot, KL=Kastenstuten offen gelagert, KIR-K=Kastenstuten IR-gebacken bei 4 °C gelagert, BIR=Weizenbrot IR-gebacken.

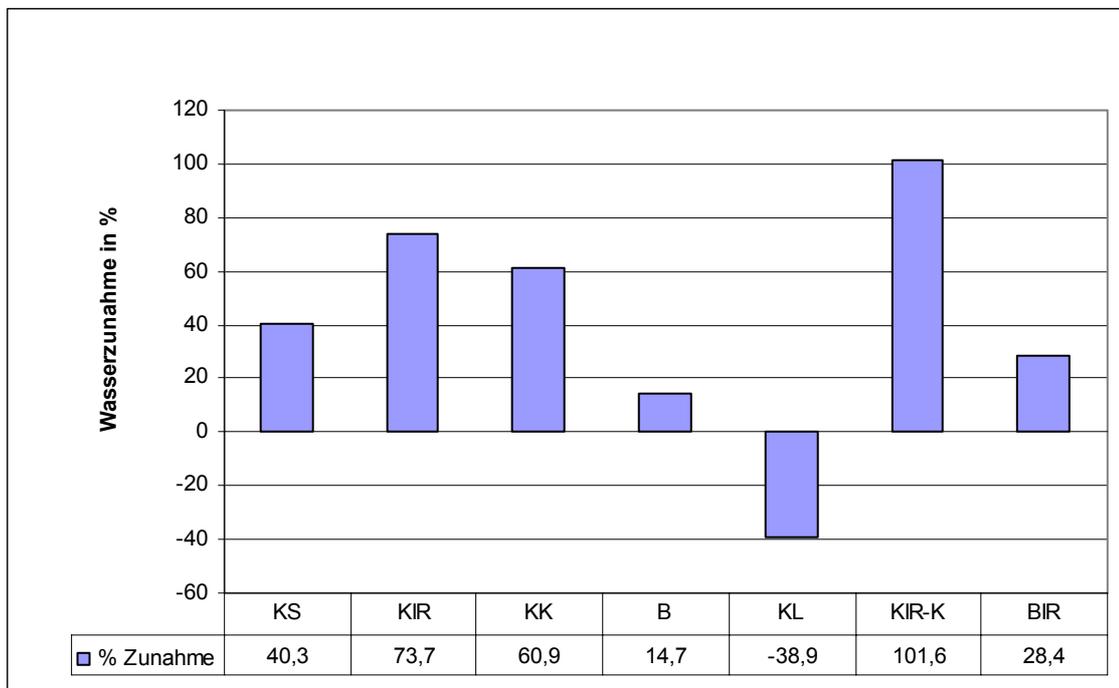


Abb. 4.9 Prozentuale Wasserzunahme in der Kruste der Kastenstuten bzw. Weizenbrote, Probencodierung: siehe **Abb. 4.8**

Bei allen im PE-Beutel gelagerten Proben kann eine Zunahme des Wassergehaltes in der Kruste im Laufe der Lagerung festgestellt werden (cf. **Abb. 4.8**). Dabei steigt der Wassergehalt in den mittels IR-Technologie hergestellten Kastenstuten KIR bzw. KIR-K stärker an als in den mittels konventioneller Technologie gebackenen Kastenstuten KS bzw. KS-K. Die Lagerung bei 4 °C (KK bzw. KIR-K) bewirkt im Vergleich zu der Lagerung bei Raumtemperatur (22 °C) eine stärkere Zunahme des Wassergehaltes (KK: +60.9 %, KS: +40.3 %, cf. **Abb. 4.8** bzw. **Abb. 4.9**).

Bei den Kastenstuten, die in PE-Beuteln gelagert werden (KS, KIR, KK, B, KIR-K, BIR), wird davon ausgegangen, dass die Zunahme in der Kruste durch Migration von Wasser aus der Krume verursacht wird. Diese Theorie wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Abnahme an Wasser in der Peripherie bei 25.4 % liegt (cf. **Abb. 4.7**) und damit verglichen mit den Verlusten aus dem Zentrum der Krume sehr hoch ist (z.B. -7.2 % bei KS, cf. **Abb. 4.9**). Durch die Wasserzunahme in der Kruste lassen sich auch die Veränderungen der Struktur erklären, die von einem knusprigen Zustand in eine weiche, wellige Form übergeht.

Die Vermutung, dass der zunehmende Wassergehalt in der Kruste aufgrund der Migration von Wasser aus der Krume verursacht wird, wurde bereits in der Literatur diskutiert [103]. Nach Kulp et al. [4] unterliegt Wasser im Brot während der Lagerung den Prozessen Verdampfung, Gleichgewichtseinstellung zwischen Krume und Kruste sowie einer Neuverteilung zwischen den Brotbestandteilen. Insgesamt hat die Wasserverteilung sowie die Bindung des Wassers an die verschiedenen Komponenten im Brot einen großen Einfluss auf die Struktur des Brotes sowie dessen chemischer, sensorischer bzw. physikalischer Eigenschaften [104]. Chen et al. [105] konnten mittels NMR zeigen, dass es einen dynamischen Zusammenhang zwischen dem Altbackenwerden von Brot und der Verteilung des Wassers gibt. Der Transfer von Wasser von einer Brotkomponente zu anderen (z.B. von Gluten zu Stärke und von Stärke zu Gluten) ist mit ein Grund für das Altbackenwerden von Brot. Dabei ist das Altbackenwerden vermutlich darauf zurückzuführen, dass Gluten Wasser an die Stärke abgibt und dabei härter wird [106]. Der Wasserverlust des Glutens durch Migration bzw. durch Einschluss von Wasser in entstehende Kristalle des B-Stärketyps führt dazu, dass die Flexibilität des Proteins abnimmt.

4.5.3 Einfluss der variierten Parameter (Backtechnologie, Fettgehalt, Lagerart, Lagertemperatur, Lagerdauer) auf den Wassergehalt von Kastenstuten bzw. Weizenbrot

Signifikante Einflüsse der untersuchten Parameter Backtechnologie, Fettgehalt, Lagerart, Lagertemperatur und Lagerdauer auf den Wassergehalt in Krume und Kruste werden in **Tab. 4.5** dargestellt. Berechnet wurden signifikante Abweichungen zwischen den Werten nach der t-Verteilung. Demnach hat neben dem Fettgehalt die Dauer der Lagerung den größten Einfluss auf den Wassergehalt. Es zeigt sich, dass bei fast allen Kastenstuten (Probennr. 21-31, cf. **Tab. 4.5**) teilweise bereits nach zwei Tagen und bei allen Proben nach fünf Tagen Lagerung ein signifikant messbarer Wasserverlust in der Krume stattgefunden hat. Die Zunahme des Wassergehaltes in der Kruste ist in gleichem Maße deutlich ausgeprägt (cf. **Tab. 4.5**, Probennr. 21-31, letzte Spalte)

Die Kastenstuten haben einen durchweg signifikant niedrigeren Wassergehalt als die Weizenbrote (Probennr. 15-20, cf. **Tab. 4.5**). Möglich ist, dass sich die Lipide an die Oberfläche der Stärkekörner anlagern und so den Wassertransfer vom Gluten auf die Stärke verhindern. Pisesookbunterng und D'Appolonia [107] konnten diesen Effekt zeigen.

Tab. 4.5 Signifikante Abweichungen der Wassergehalte in Abhängigkeit von Backtechnologie, Probenbereich, Lagerart, Lagerdauer, Lagertemperatur und Fettgehalt

Probenr.	Verglichene Proben	Variierter Parameter	Signifikante Abweichung Krume ^a	Signifikante Abweichung Kruste
1	KS2-KIR2	Backtechnologie	n.s.	+++
2	KS5-KIR5	Backtechnologie	+++	n.s.
3	KS0-KIR0	Backtechnologie	+++	+++
4	B2-BIR2	Backtechnologie	++	+++
5	B5-BIR5	Backtechnologie	n.s.	+
6	KK2-KIR/K2	Backtechnologie	n.s.	+++
7	KK5-KIR/K5	Backtechnologie	n.s.	n.s.
8	KS0-KS/PK0	Bereich Kastenstuten	+++	+++
9	KS5-KS/PK5	Bereich Kastenstuten	+	+++
10	KS5-KL5	Lagerart	n.s.	+++
11	KS2-KK2	Lagertemperatur	++	++
12	KS5-KK5	Lagertemperatur	+++	+++
13	KIR2- KIR/K2	Lagertemperatur	n.s.	+++
14	KIR5- KIR/K5	Lagertemperatur	+++	+++
15	KS2-B2	Fettgehalt	+++	+++
16	KS5-B5	Fettgehalt	+++	+++
17	KIR0-BIR0	Fettgehalt	+++	+++
18	KIR2-BIR2	Fettgehalt	+++	+++
19	KIR5-BIR5	Fettgehalt	+++	+++
20	KS0-B0	Fettgehalt	+++	+++
21	KS2-KS5	Lagerdauer	+++	+++
22	KS2-KS0	Lagerdauer	+++	+++
23	KS0-KS5	Lagerdauer	+++	+++
24	KIR2-KIR5	Lagerdauer	n.s.	+++
25	KIR0-KIR2	Lagerdauer	+++	+++
26	KIR0-KIR5	Lagerdauer	+++	+++
27	B2-B5	Lagerdauer	+++	n.s.
28	B0-B2	Lagerdauer	+	+++
29	KK0-KK2	Lagerdauer	n.s.	+++
30	KK2-KK5	Lagerdauer	++	+++
31	KK0-KK5	Lagerdauer	+++	+++

^a Prüfung auf Signifikanz nach der t-Verteilung, je paarweiser Vergleich der Werte, n.s. = nicht signifikant, + = signifikant mit P=0.10, ++ = signifikant mit P=0.05, +++ = signifikant mit P=0.01

4.6 Veränderung der Krumenfestigkeit von Kastenstuten bzw. Weizenbrot durch die Lagerung

Abb. 4.10 zeigt die typische Kurvenform einer Messung der Krumenfestigkeit. Für die Auswertung wird die Kraft (N) herangezogen, die bei jeder Messung zu einem definierten Zeitpunkt A gemessen wird und das Maximum der Kurve darstellt. Die Kraft zu diesem Zeitpunkt kann nach der AACC Methode Nr. 74-09 [84] mit dem Grad der Krumenfestigkeit gleichgesetzt werden.

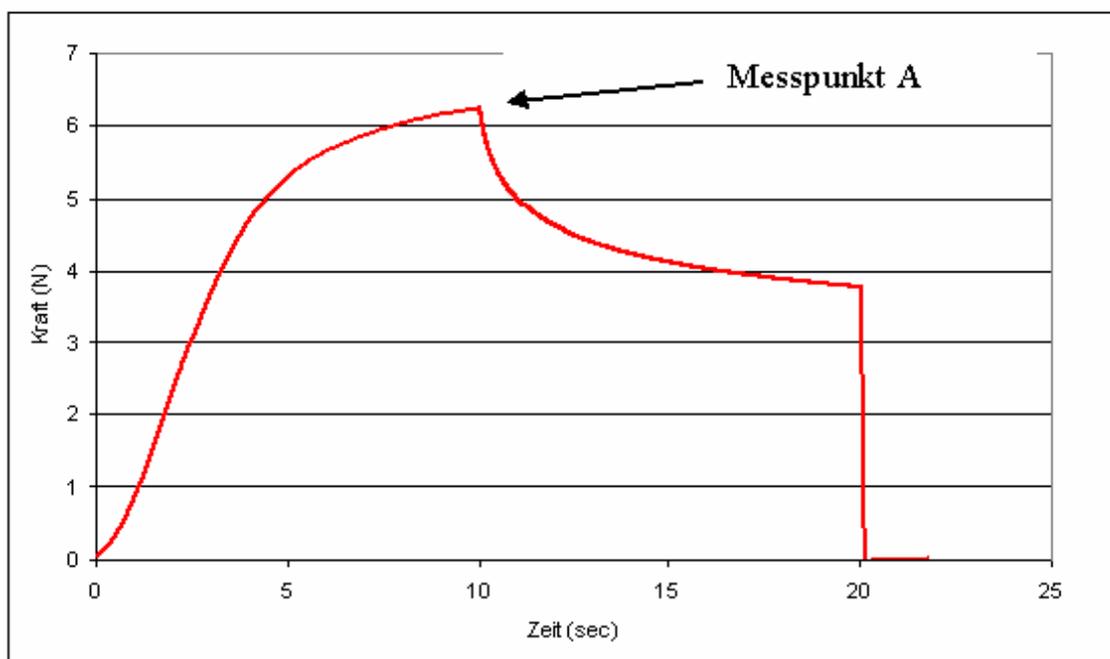


Abb. 4.10 Zeit-Kraft-Diagramm der Kastenstutenkrume erfasst mittels eines Texture Analysers; Messpunkt A: Maximum, das nach einer vorher definierten Zeit A (hier: 10 sec) erhalten wird (Probe: Standardkastenstuten, 5 Tage gelagert)

Tab. 4.6 stellt die Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen ($n=7$) dar. Signifikant voneinander abweichende Werte sind mit unterschiedlichen Buchstaben markiert ($p=0.05$). So weicht z.B. die Krumenfestigkeit des Standardkastenstutens KS (Buchstabe a, cf. **Tab. 4.6**) nach zwei Tagen Lagerung signifikant von der Krumenfestigkeit des Standardkastenstutens KS nach fünf Tagen Lagerung (Buchstabe b, cf. **Tab. 4.6**) ab, nicht jedoch von der Krumenfestigkeit des Kastenstutens KIR nach zwei Tagen Lagerung (Buchstabe a, cf. **Tab. 4.6**). Wie aus **Tab. 4.6** deutlich wird, nimmt die Krumenfestigkeit bei allen Proben im Laufe der Lagerung zu.

Tab. 4.6 Krumenfestigkeit (Wert in N) der Proben erfasst mittels Texture Analyser

Probe ^a	Kraft in N nach 2 d Lagerung ^b	Kraft in N nach 5 d Lagerung	Zunahme %
Standardkastenstuten KS (+/konv/22 °C)	4.12(a)	6.04(b)	46.6
Kastenstuten KIR (+/IR/22 °C)	4.00(a)	5.18(c)	29.5
Kastenstuten KK (+/konv/4 °C)	4.81(a)	5.81(b)	20.8
Kastenstuten KIR-K (+/IR/4 °C)	4.91(a)	6.41(b)	30.5
Weizenbrot B (-/konv./22 °C)	12.84(e)	20.76(f)	61.7
Weizenbrot BIR (-/IR/22 °C)	12.87(e)	19.57(f)	52.1

^a in Klammern: Fettzugabe/Backtechnologie/Lagertemperatur

^b Gleiche Buchstaben innerhalb einer Spalte bzw. Reihe: kein signifikanter Unterschied zwischen den Werten, unterschiedliche Buchstaben innerhalb einer Spalte bzw. Reihe: Unterschied zwischen den Werten signifikant mit $p=0.05$

Einfluss des Fettgehaltes

Die größte Zunahme der Krumenfestigkeit tritt bei den Weizenbroten (B bzw. BIR) auf. Diese Proben, die ohne Fettzugabe hergestellt wurden, weisen bereits nach zwei Tagen Lagerung (12.84 bzw. 12.87 N, cf. **Tab. 4.6**) verglichen mit den Kastenstuten eine signifikant höhere Krumenfestigkeit auf (KS: 4.12 bzw. KIR: 4.00, cf. **Tab. 4.6**). Dies ist unabhängig von der Backtechnologie. Nach fünf Tagen Lagerung hat die Krumenfestigkeit bei den Weizenbroten um 52 % (B) bzw. 62 % (BIR) auf 20.76 N bzw. 19.57 N zugenommen (cf. **Tab. 4.6**).

Einfluss der Backtechnologie

Die Backtechnologie hat nach zwei Tagen Lagerung keinen Einfluss auf die Krumenfestigkeit. Nach fünf Tagen Lagerung ist dagegen die Krumenfestigkeit im Standardkastenstuten KS mit 6.04 N (cf. **Tab. 4.6**) signifikant höher als bei dem mittels IR-Technologie gebackenen Kastenstuten KIR (5.18 N, cf. **Tab. 4.6**). Skjöldebrand [74] vermutet eine bessere Lagerstabilität von IR-gebackenen Broten aufgrund des höheren Wassergehaltes nach dem Backen. Dieser führt dazu, dass die Krumenfestigkeit weniger stark zunimmt [57].

Die größere Zunahme der Krumenfestigkeit in dem mittels konventioneller Backtechnologie hergestellten Kastenstuten ist jedoch nur bei der Lagerung bei 22 °C der Fall. Werden IR- und konventionell gebackene Kastenstuten bei 4 °C gelagert, so nimmt die Festigkeit im IR-Kastenstuten stärker zu (4.91 N auf 6.41 N, cf. **Tab. 4.6**) als im konventionell gebackenen Standardkastenstuten (4.81 N auf 5.81 N, cf. **Tab. 4.6**).

Einfluss der Lagertemperatur

Unterschiedliche Lagertemperaturen (4 °C: Kühlschrank bzw. 22 °C: Raumtemperatur) wirken sich bei konventionell gebackenem Kastenstuten nicht signifikant auf die Krumenfestigkeit aus. Nach zwei Tagen Lagerung ist die Krumenfestigkeit bei dem bei 4 °C gelagerten Kastenstuten KK größer als bei dem bei 22 °C gelagerten Kastenstuten KS (KK: 4.81 N, KS: 4.12, cf. **Tab. 4.6**). Dies ändert sich jedoch nach fünf Tagen Lagerung: hier ist die Krumenfestigkeit von KK (5.81, cf. **Tab. 4.6**) etwas kleiner als die von KS (6.04 N, cf. **Tab. 4.6**). Anders ist dies bei IR-gebackenem Kastenstuten (KIR bzw. KIR-K). Nach zwei Tagen Lagerung kann zwischen KIR (Raumtemperatur) und KIR-K (Kühlschranktemperatur) kein statistisch signifikanter Unterschied festgestellt werden (4.00 N bzw. 4.91 N, cf. **Tab. 4.6**), wohingegen nach fünf Tagen Lagerung die Krumenfestigkeit im kühl gelagerten Kastenstuten deutlich stärker zugenommen hat als bei der Lagerung bei Raumtemperatur (6.41 N bzw. 5.18 N, cf. **Tab. 4.6**)

Wie Gil et al. [108] zeigen konnten, ist die Krumenfestigkeit abhängig vom Wassergehalt im Brot. Je höher der Wassergehalt im Brot direkt nach dem Backen ist, desto mehr Wasser ist verfügbar, um die Retrogradation der Stärke zu verhindern. Dies bietet möglicherweise eine Erklärung dafür, dass IR-gebackene Kastenstuten langsamer fest werden als konventionell hergestellte Kastenstuten. In **Tab. 4.7** sind der Wasserverlust in Prozent sowie die prozentuale Zunahme der Festigkeit für die Proben KS (Standardkastenstuten), KIR (IR-gebackener Kastenstuten), KK (kühl gelagerter Standardkastenstuten) und KIR-K (kühl gelagerter IR-gebackener Kastenstuten) dargestellt.

Tab. 4.7 Vergleich zwischen Wassergehalt und Krumenfestigkeit in Abhängigkeit von Lagerdauer und Lagertemperatur

Proben ^a	Wassergehalt nach 2 d in g/100 g	Festigkeit nach 2 d in N	Wassergehalt nach 5 d in g/100 g	Festigkeit nach 5 d in N	Verlust Wasser %	Zunahme Festigkeit %
KS (22 °C)	36.6	4.12	35.2	6.04	3.8	46.6
KIR (22 °C)	37.1	4.00	37.0	5.18	0.3	29.5
KK (4 °C)	37.4	4.81	36.5	5.81	2.4	20.8
KIR-K (4 °C)	37.4	4.91	36.3	6.41	2.8	30.5

^a Probenbezeichnung: KS: Kastenstuten (mit Fett/konventionell gebacken), KIR: Kastenstuten (mit Fett/IR-gebacken), KK: Kastenstuten (mit Fett/konventionell gebacken), KIR-K: Kastenstuten (mit Fett/IR-gebacken)

Die Wasserabnahme in IR-gebackenem Kastenstuten, der bei Raumtemperatur gelagert wird, ist deutlich niedriger als die Wasserabnahme des Standardkastenstutens. Demgegenüber hat die Festigkeit des IR-gebackenen Kastenstutens um 29.5 % zugenommen, wohingegen im Standardkastenstuten eine Zunahme von 46.5 % festgestellt werden konnte. Derselbe Zusammenhang zwischen dem prozentualen Wasserverlust einerseits sowie der Zunahme der Festigkeit andererseits kann auch bei den kühl gelagerten Proben KK und KIR-K erkannt werden (cf. **Tab. 4.7**). Demnach führt ein größerer Wasserverlust zu einer schnelleren Zunahme der Krumenfestigkeit.

4.7 Sensorische Untersuchungen

4.7.1 Unterschiedsprüfung von IR- und konventionell hergestelltem Kastenstuten

Zur Feststellung eines gustatorisch wahrnehmbaren Unterschieds zwischen IR- und konventionell hergestelltem Kastenstuten wird ein Triangeltest mit Konsumenten durchgeführt. Von 46 Personen werden frischer Kastenstuten verkostet, wohingegen 48 Personen fünf Tage gelagerten Kastenstuten testen. Nach der Methode L 00.90.7 der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB [88] wird ermittelt, wie viele Prüfpersonen zur Feststellung eines signifikanten Unterschiedes erforderlich sind (cf. **Tab. 4.8**).

Tab. 4.8 Anzahl erforderlicher Prüfpersonen zur Feststellung eines signifikanten Unterschiedes zwischen zwei Proben im Rahmen eines Triangeltest [88]

α -Risiko ^a	Mindestanzahl benötigter Prüfpersonen
0.05	30
0.01	47
0.001	68

^a ausgehend von einem β -Risiko von 0.10 sowie 40 % unterscheidenden Prüfpersonen

Wie **Tab. 4.8** verdeutlicht ist mit einer Prüferanzahl von 46 Personen eine Aussage mit einem Signifikanzniveau von 95 % möglich, bei 48 Prüfern kann eine Aussage mit 99 %igem Signifikanzniveau getroffen werden. Die Auswertung des Versuchs erfolgt über Vergleich der richtigen Antworten mit den in Tabelle A.1 der Methode L 00.09.07 der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB [88] angegebenen Werte. Bei den frischen Kastenstuten konnten 21 von 46 Prüfpersonen die abweichende Probe richtig zuordnen. Da für die Prüfpersonenzahl von 46 kein tabellierter Wert für die nötige Anzahl richtiger Zuordnungen zur Erkennung eines signifikanten Unterschiedes vorliegt, muss dieser nach **Formel 4.1** berechnet werden.

$$x = \left(\frac{n}{3}\right) + z \sqrt{\frac{2n}{9}}$$

Formel 4.1

mit: x = benötigte Anzahl richtiger Antworten

n = Anzahl der Prüfpersonen

z = Konstante, abhängig vom Signifikanzniveau; Tabellenwert nach [88]

Die benötigte Anzahl an Prüfpersonen, die die abweichende Probe bei einer Prüferanzahl von 46 Personen richtig identifizieren müssen, beträgt 21 (Signifikanzniveau: 95 %). Demzufolge kann zwischen dem Kastenstuten, der mittels IR-Technologie gebacken wurde, sowie dem konventionell hergestellten Kastenstuten im frischen Zustand ein statistisch signifikanter gustatorischer Unterschied festgestellt werden.

Für den fünf Tage gelagerten Kastenstuten standen 48 Prüfpersonen zur Verfügung, von denen 27 die abweichende Probe richtig erkannten. Bei einem Vergleich des Wertes mit den in Tabelle A.1 [88] aufgeführten Werten zeigt sich, dass nach fünf Tagen Lagerung ein Unterschied zwischen den beiden Backtechnologien festgestellt werden kann. Der Unterschied ist hochsignifikant ($p=0.01$) im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchung.

4.7.2 Olfaktorische Quantitative Deskriptive Analyse (QDA)

4.7.2.1 Methodenentwicklung einschließlich Training des Panels und Erarbeitung der relevanten Attribute

Die Quantitative Deskriptive Analyse (QDA) ist zur Feststellung von relativen Unterschieden zwischen den Proben geeignet. Dabei wird dem Sensorikpanel eine ausgewählte Probe als Referenz angeboten, zu der sie die zu testenden Proben in Bezug setzen [89]. Jede Probe wird durch das Panel mehrfach untersucht. Die mehrfach durchgeführten Untersuchungen finden dabei an unterschiedlichen Tagen statt. Mit Hilfe der so ermittelten Werte für die Probe kann eine Varianzanalyse durchgeführt werden, um statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Proben zu ermitteln [109]. Das Training des Panels zur Durchführung der QDA erfolgte in Anlehnung an die Methode L 00.90-11/1 der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB [90].

Die Erarbeitung der Methode umfasst dabei folgende Punkte:

- Auswahl des Panels und Einführung der Teilnehmer in die Grundbegriffe der Sensorik
- Sammlung von Attributen für ein olfaktorisches Merkmalsprofil
- Training des Panels anhand ausgewählter Attribute
- Reduktion der Attribute auf eine praktikable Anzahl
- Individuelle Intensitätsbestimmung durch jeden Panelteilnehmer (QDA)

Auswahl des Panels

Das Panel bestand aus acht Teilnehmern, deren Möglichkeit zur regelmäßigen Teilnahme an den Panelsitzungen Voraussetzung war. Weiterhin von großer Bedeutung waren die Motivation sowie die Verbindlichkeit der Panelisten, die von äußerster Wichtigkeit für den Erfolg einer quantitativen Untersuchung ist [109]. Das Sensorikteam setzte sich aus fünf Frauen und drei Männern im Alter zwischen 25 und 52 Jahren zusammen.

Sammlung von Attributen für ein olfaktorisches Merkmalsprofil

In der ersten Sitzung wurden dem Sensorikteam die in **Tab. 4.9** aufgelisteten Proben zur Verfügung gestellt. Anhand dieser wurden Attribute gesammelt, die die Proben nach Ansicht der Teilnehmer beschreiben. Neben den Proben, die für die spätere Prüfung relevant waren (KS0, cf. **Tab. 4.9**), wurden auch elf Tage gelagerte Proben bereitgestellt, die für die eigentliche QDA nicht mehr herangezogen wurden (KS11 bzw. KK11, cf. **Tab. 4.9**). Diese dienen zur Erfassung von Fehleraromen, deren Intensität im Laufe der Lagerung zunimmt. Die gesammelten Aromaeindrücke sind in **Tab. 4.10** zusammengefasst.

Tab. 4.9 Kastenstutenproben für die erste Panelsitzung

Probe ^a	Lagerdauer	Lagertemperatur
KS0	0 Tage	-
KS11	11 Tage	22 °C
KK11	11 Tage	4 °C

^a Untersuchung von Krume und Kruste getrennt, alle Kastenstuten mit konventioneller Backtechnologie und mit Fett hergestellt

Tab. 4.10 Attribute zur Beschreibung der in **Tab. 4.9** aufgelisteten Proben

Probe	Attribute
Krume KK11	Säuerlich, hefig, röstig/zwiebackartig, feucht, muffig, schimmelig, Kochnote
Krume KS11	Säuerlich, röstig, ranzig, altbacken
Krume KS0	Hefig, süß, milchig, gekochte Kartoffel, fettig
Kruste KK11	Süß, bitter, röstig, brenzlich, fettig, fruchtig, erdbeerartig
Kruste KS11	Staubig, altbacken, hefig, muffig, feucht
Kruste KS0	Röstig, süßlich, malzig, mild, hefig

Training des Panels anhand ausgewählter Attribute

Die vom Panel angegebenen Begriffe wurden zu ähnlichen Begriffen zusammengefasst. Eine Auswahl charakteristischer Aromattribute wurde durch die Panelleitung ausgehend von mehrfach genannten Begriffen getroffen. Anhand der ausgewählten Attribute säuerlich, süßlich, röstig, fettig, ranzig, muffig, malzig, hefig und altbacken erfolgte das Training des Panels.

Zum qualitativen Training auf die vorher festgelegten Attribute wurden dem Panel im Rahmen von 6 Sitzungen (eine Gesamtsitzung, fünf Einzelsitzungen) wässrige Lösungen mit für das Attribut charakteristischen Aromastoffen zur Verfügung gestellt (cf. **Tab. 4.11**). Der Aromaeindruck altbacken lässt sich nicht mittels Referenzaromastoffen simulieren. Daher wurde das Attribut anhand von Proben, die einen Alterungsprozess durchlaufen haben (cf. **Tab. 4.9**), trainiert.

Tab. 4.11 Wässrige Lösungen mit ausgewählten Aromastoffen zum Training der Panelisten auf die ausgewählten Attribute

Attribut	Aromastoff	Geruchsschwelle ($\mu\text{g/l}$ Wasser) ^a	Trainingskonzentration $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ Wasser
Säuerlich	Essigsäure	60000	30000
Süßlich	Furaneol	150	75
Röstig	2-Acetyl-1-pyrrolin	0.1	0.25
Fettig	(E)-2-Nonenal	0.8	0.4
Ranzig	Buttersäure	1000	500
Muffig	Hexansäure	3000	750
Malzig	3-Methylbutanal	0.2	0.13
Hefig	3-Methylbutanol	250	125

^a Quelle: [110]

Die Konzentration betrug zu Beginn des Trainings ca. das Fünffache der Schwellenwertkonzentration. Nach der 2. Trainingseinheit wurden die Lösungen 1:1 verdünnt und zum weiteren Training verwendet. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erfolgten die Schulung sowie die anschließenden Prüfungen regelmäßig mit einem maximalen Abstand von zwei Wochen zwischen zwei Sitzungen [111].

Reduktion der Attribute auf eine praktikable Anzahl

Nach der ersten Trainingsphase wurde überprüft, ob die ausgewählten Aromaeindrücke in den für die weiteren Untersuchungen relevanten Kastenstuten wieder gefunden werden konnten. Es stellte sich heraus, dass für frische Kruste vor allem die Attribute röstig, malzig und süßlich relevant sind. Auch für 10 Tage im Kühlschrank bzw. bei Raumtemperatur gelagerte Kruste ist vor allem der röstige, malzige Eindruck relevant.

Der hefige Geruchseindruck ist für die Beschreibung der Krume von 10 Tage gelagertem Kastenstuten relevant. Dies gilt auch für den Aromaeindruck säuerlich, der vor allem in der Krume des bei Raumtemperatur gelagerten Kastenstutens beobachtet wird. Kaum von

Bedeutung sind die Aromaeindrücke muffig, ranzig, fettig und süßlich, sodass diese im weiteren Verlauf nicht mehr betrachtet wurden. Das gemeinsame Vorliegen der Geruchseindrücke malzig und hefig wurde unter dem Begriff „hefig“ zusammengefasst. Des Weiteren wurde für die Beschreibung von Krume und Kruste jeweils das Attribut altbacken herangezogen. Die damit verbleibenden Attribute für die QDA sind für die Kruste die Attribute **altbacken** und **röstig** sowie für die Krume die Attribute **säuerlich**, **altbacken** und **hefig**.

Nach der Reduktion der Begriffe auf eine praktikable Anzahl erfolgten weitere Trainingseinheiten. Durchgeführt wurden sowohl eine Rangfolgeprüfung in Hinblick auf die Attribute röstig, hefig und altbacken für frischen, vier Tage gelagerten sowie elf Tage gelagerten Kastenstuten sowie diverse Triangeltests mit unterschiedlich lang gelagerten Kastenstuten.

Individuelle Intensitätsbestimmung durch die Panelteilnehmer

Zur Intensitätsbestimmung diente eine zehn Zentimeter lange Linie, deren Mitte markiert war. Für jedes Attribut wurde ein Kastenstuten als Referenzwert definiert (cf. **Tab. 4.12**). Der Referenzwert lag in der Mitte der Skala, d.h. alle Proben wurden relativ zu diesem Referenzkastenstuten beurteilt. Bei Zentimeter Null war der zu untersuchende Geruchseindruck nicht vorhanden, bei zehn wurde die Intensität des Gerucheindrucks als hoch im Vergleich zum Referenzkastenstuten bewertet. Die Panelisten testeten in jeder Sitzung zwischen vier und acht Proben und bewerteten die Intensität der ausgewählten Attribute auf der Skala mit einem Strich. Als sensorische Maßzahl (Score) wurde der Abstand zwischen dem linken Rand der Skala und der gesetzten Markierung verwendet.

Tab. 4.12 Referenzkastenstuten für die Quantifizierung der ausgewählten Attribute

Attribut	Bestandteil des Kastenstutens^a	Tage Lagerung
Röstig	Kruste	0
Hefig	Krume	0
Säuerlich	Krume	5
Altbacken	Krume/Kruste	5

^a Für alle Referenzkastenstuten gilt: konventionelle Backtechnologie, mit Fett, Lagerung bei 22 °C im PE-Beutel

4.7.2.2 Reproduzierbarkeit des Panels

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der sensorischen Prüfungen wird der selbe Standardkastenstuten KS5 (mit Fett/konv./22 °C Lagertemperatur/5 d Lagerung) an drei unterschiedlichen Tagen jeweils zwei Mal von den Panelisten untersucht. Die Daten werden mit Hilfe der Software Panelcheck[®] V 1.2.1 (Matforsk Kopenhagen/Dänemark) in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der einzelnen Panelisten sowie in Hinblick auf die reproduzierbare Bestimmung einzelner Attribute ausgewertet (cf. **Abb. 4.11**).

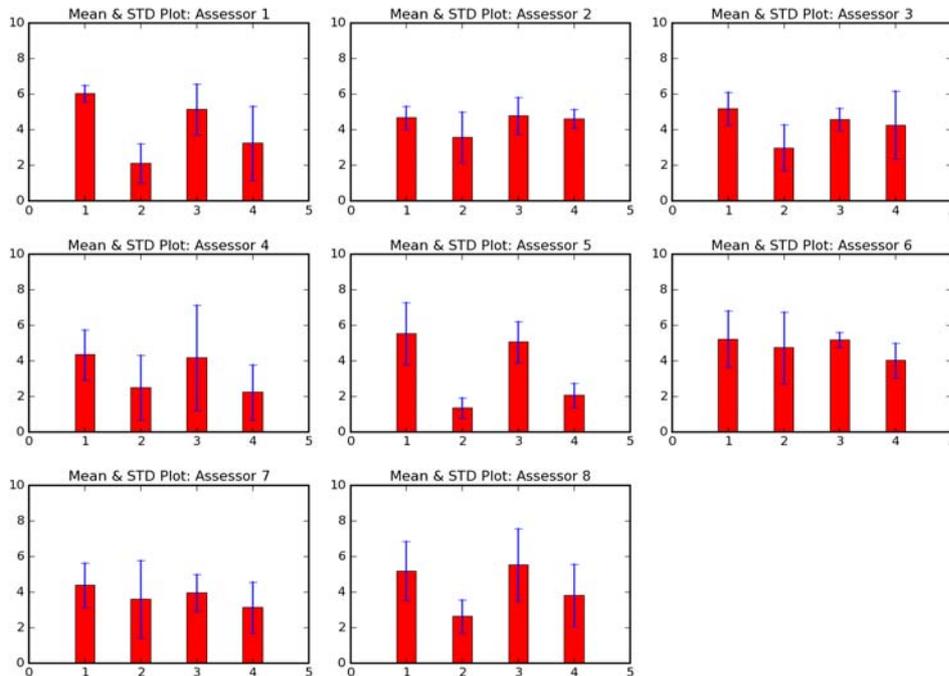


Abb. 4.11 Mittelwerte (roter Balken) sowie Schwankungsbreiten (blaue Linie) der einzelnen Panelisten je Attribut: 1= Altbacken, 2= Röstig, 3= Säuerlich, 4= Hefig

Abb. 4.11 zeigt, dass die Schwankungsbreiten bei den einzelnen Panelisten und Attributen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Sie liegen zwischen einem Score und sechs Scores. Bei Prüfer Nr. 4 werden die Schwankungen bei der Wahrnehmung des Attributes säuerlich als zu groß angesehen. Daher werden die Werte für das Attribut säuerlich von Prüfer Nr. 4 in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Von den sechs Wiederholungen der sensorischen Prüfung der Probe KS5 werden zur Auswertung Mittelwerte aus je zwei Wiederholungen gebildet. Aus den sich daraus ergebenden drei Mittelwerten (6 Prüfungen der Probe KS5, Werte von zwei Prüfungen zusammengefasst \Rightarrow drei Mittelwerte Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3, cf. **Abb. 4.12**) wird eine zweifaktorielle Varianzanalyse ($p=0.05$) durchgeführt. Die Varianz zwischen den Mittelwerten wird in **Abb. 4.12** mit Hilfe der roten LSD-Balken (geringste signifikante

Abweichung; least significant difference = LSD) dargestellt. Sind zwei Werte (Nr. 1, Nr. 2 bzw. Nr. 3 in **Abb. 4.12**) statistisch signifikant abweichend, so ist ihr Abstand zueinander größer als die Länge des Balkens.

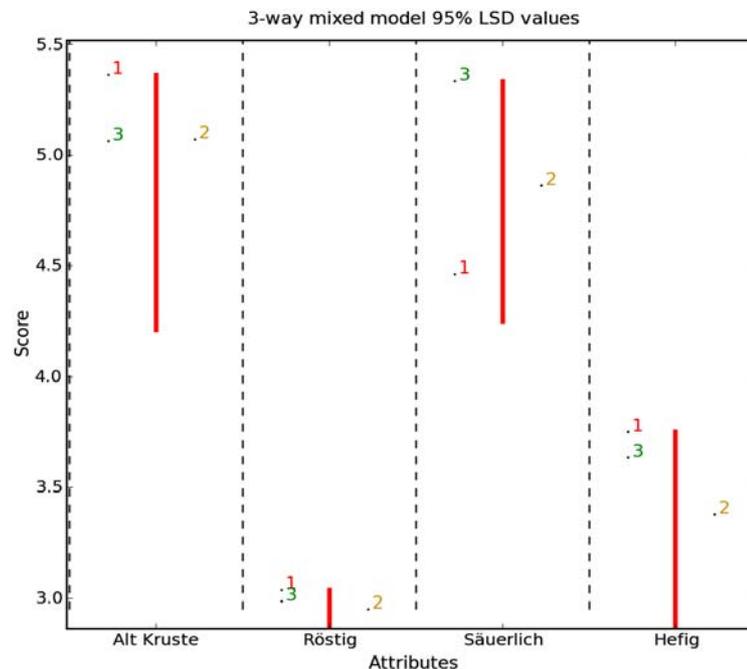


Abb. 4.12 Statistisch signifikante Abweichungen ($p=0.05$) zwischen den sechs Wiederholungen der sensorischen Prüfung der Probe KS5. Nr. 1, 2 und 3: Mittelwerte aus den Werten zweier Wiederholungen \Rightarrow keine signifikante Abweichung zwischen den Mittelwerten feststellbar

Wie **Abb. 4.12** zu entnehmen ist, weichen die Mittelwerte bei keinem Attribut statistisch signifikant voneinander ab. Bei den Attributen altbacken und hefig beträgt die Abweichung zwischen den Werten maximal 0.6 Scores. Das Attribut röstig kann zuverlässig bestimmt werden. Eine reproduzierbare Intensitätsbewertung des Attributs säuerlich ist nur eingeschränkt möglich, da die Abweichungen zwischen den Mittelwerten mit ca. 1 Score relativ hoch liegen (Abstand Attribut säuerlich Nr. 1 und Nr. 3, cf. **Abb. 4.12**).

Zusammenfassend ergibt die Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Panels, dass die Varianzen bei den einzelnen Prüfern z.T. sehr groß sind (cf. **Abb. 4.11**), als Gesamtheit genommen führen die Werte des Panels jedoch zu verwertbaren und reproduzierbaren Ergebnissen (cf. **Abb. 4.12**).

4.7.2.3 Quantitative Ergebnisse der Proben

Jedes Attribut wird an unterschiedlichen Tagen mehrfach untersucht ($n=2-4$), um Schwankungen bedingt durch den Backprozess zu minimieren. Die Anzahl der Messwerte (m) für eine Probe und ein Attribut liegen demnach zwischen 16 und 32. Zur Bewertung von sensorischen Veränderungen der Proben im Laufe der Lagerung werden die Mittelwerte herangezogen.

Einfluss der Lagerdauer

Bei dem Standardkastenstuten ist das Attribut altbacken in der Kruste im Laufe von zwei Tagen Lagerung von 2.8 Scores auf 4.9 Scores signifikant angestiegen (cf. Tab. 4.13; Abb. 4.13). Nach fünf Tagen Lagerung hat sich der Geruchseindruck altbacken in der Kruste nicht weiter verändert und liegt mit einem Score von 4.9 nahezu bei dem Referenzwert von 5 (cf. 4.7.2.1, Tab. 4.13).

Tab. 4.13 Veränderung der sensorischen Attribute des Standardkastenstuten KS (konventionell/mit Fett/Lagerung 22 °C) während der Lagerung

Attribut	frisch ^a	2 d ^a	5 d ^a
Altbacken Kruste	2.8	4.9	4.9
Röstig	5.4	3.4	2.9
Hefig	5.3	3.8	3.7
Säuerlich	5.1	4.6	4.5
Altbacken Krume	4.2	4.5	4.7

^a Mittelwerte aus vier Bestimmungen mit acht Panelteilnehmern ($\Rightarrow n=32$), Standardabweichung max. ± 1.8 Scores

Wie aus Tab. 4.13 und Abb. 4.13 deutlich wird, nimmt der röstige Eindruck im Laufe der Lagerung stark ab. Bereits nach zwei Tagen ist der Wert von 5.4 Scores auf 3.4 Scores abgesunken und nimmt im weiteren Verlauf der Lagerung noch weiter ab (2.9 Scores, cf. Tab. 4.13). Auch der hefige Eindruck, der im frischen Kastenstuten mit 5.3 Scores bewertet wird, nimmt signifikant ab (5 d \Rightarrow 3.7 Scores, cf. Tab. 4.13). Keine statistisch signifikante Zunahme ist bei dem altbackenen Eindruck der Krume zu verzeichnen, es kann lediglich eine Tendenz dahingehend festgestellt werden, dass sich dieser Eindruck im Laufe der Lagerung verstärkt.

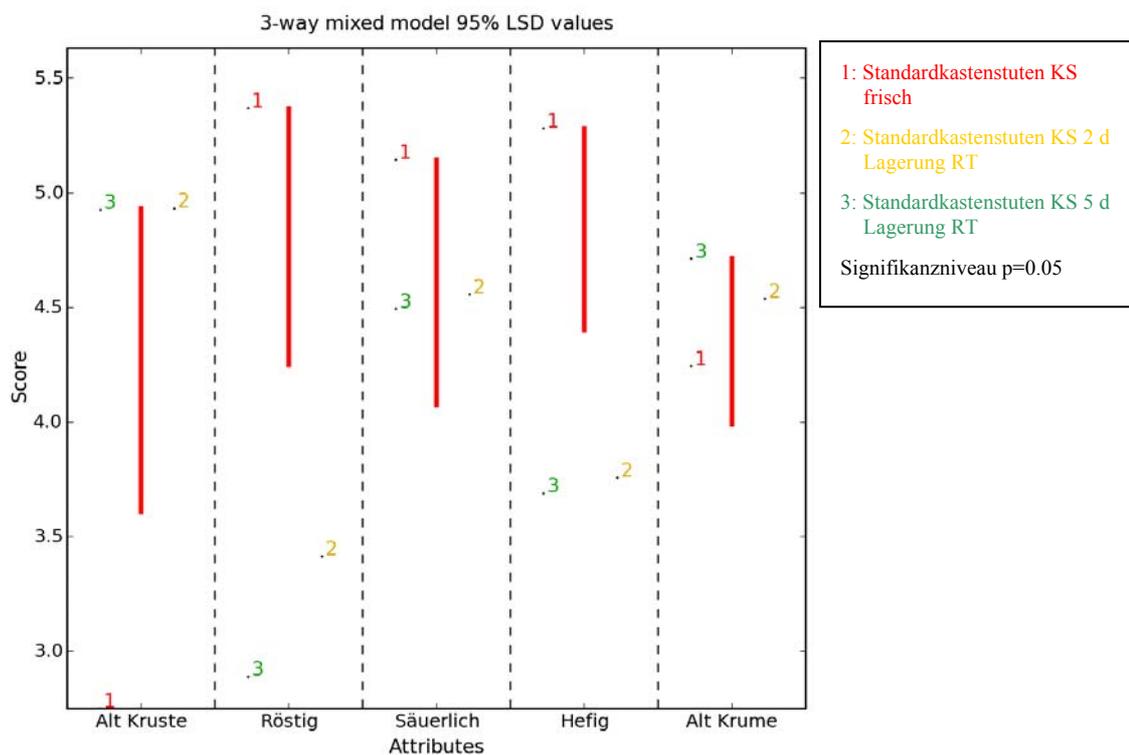


Abb. 4.13 Veränderungen der Attribute altbacken (Krume/Kruste), röstig, säuerlich und hefig in Abhängigkeit von der Lagerdauer des Standardkastenstutens KS

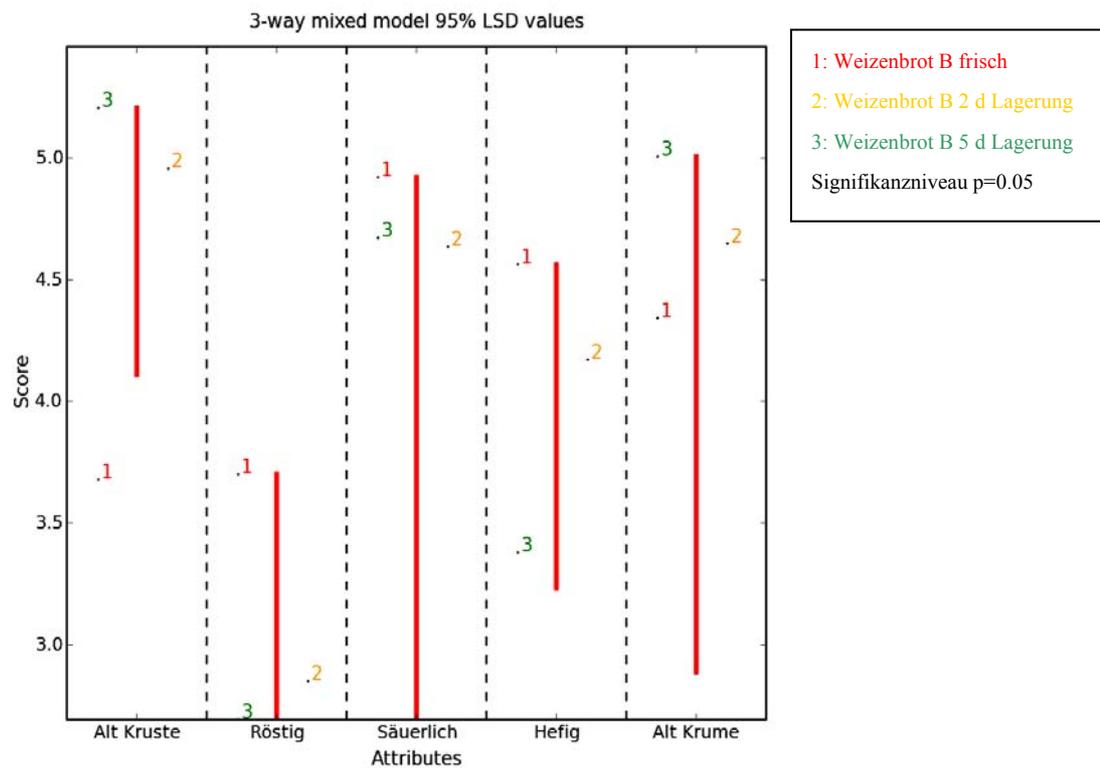
Einfluss des Fettgehaltes

Im Weizenbrot B nimmt der altbackene Eindruck in der Krume und in der Kruste im Laufe der Lagerung zu (cf. **Tab. 4.14**). In der Kruste ist der Anstieg von 3.9 Scores auf 5.4 Scores statistisch signifikant (cf. **Abb. 4.14**). Mit einer Intensität von 3.9 Scores auf der sensorischen Skala weist das frische Weizenbrot einen deutlich niedrigeren röstigen Eindruck auf als der frische Kastenstuten (cf. **Tab. 4.14**), dem im Gegensatz zu dem Weizenbrot Fett zugegeben wurde. Im Laufe der Lagerung nimmt die Intensität des röstigen Eindrucks im Weizenbrot auf 2.7 Scores ab. Frisches Weizenbrot wird als deutlich hefiger wahrgenommen als fünf Tage gelagertes Weizenbrot (cf. **Tab. 4.14**). Der Unterschied ist aufgrund der großen Schwankungsbreite der Werte jedoch nicht statistisch signifikant.

Tab. 4.14 Veränderung der sensorischen Attribute des Weizenbrotes B (ohne Fettzugabe)

	frisch ^a	2 d ^a	5 d ^a
Altbacken Kruste	3.9	5.2	5.4
röstig	3.9	2.7	2.6
hefig	4.7	3.9	3.2
säuerlich	5.0	4.8	4.8
altbacken Krume	4.4	4.9	5.2

^a Mittelwerte aus zwei Bestimmungen mit acht Panelteilnehmern ($\Rightarrow n=16$), Standardabweichung max. ± 1.9 Scores

**Abb. 4.14** Veränderungen der Attribute altbacken (Krume/Kruste), röstig, säuerlich und hefig in Abhängigkeit von der Lagerdauer des Weizenbrotes B

Die Intensität der Attribute altbacken (Kruste) und röstig wurde durch den Fettgehalt beeinflusst. So weist der frische Standardkastenstuten KS (mit Fettzugabe) einen deutlich niedrigeren altbackenen Eindruck auf als das frische Weizenbrot. Der röstige Eindruck ist hingegen im frischen Standardkastenstuten KS deutlich stärker ausgeprägt als im frischen Weizenbrot (cf. **Abb. 4.15**). In Hinblick auf die Intensitäten der Attribute hefig, säuerlich und altbacken in der Krume liegen zwischen Weizenbrot und Kastenstuten keine statistisch signifikanten Unterschiede vor.

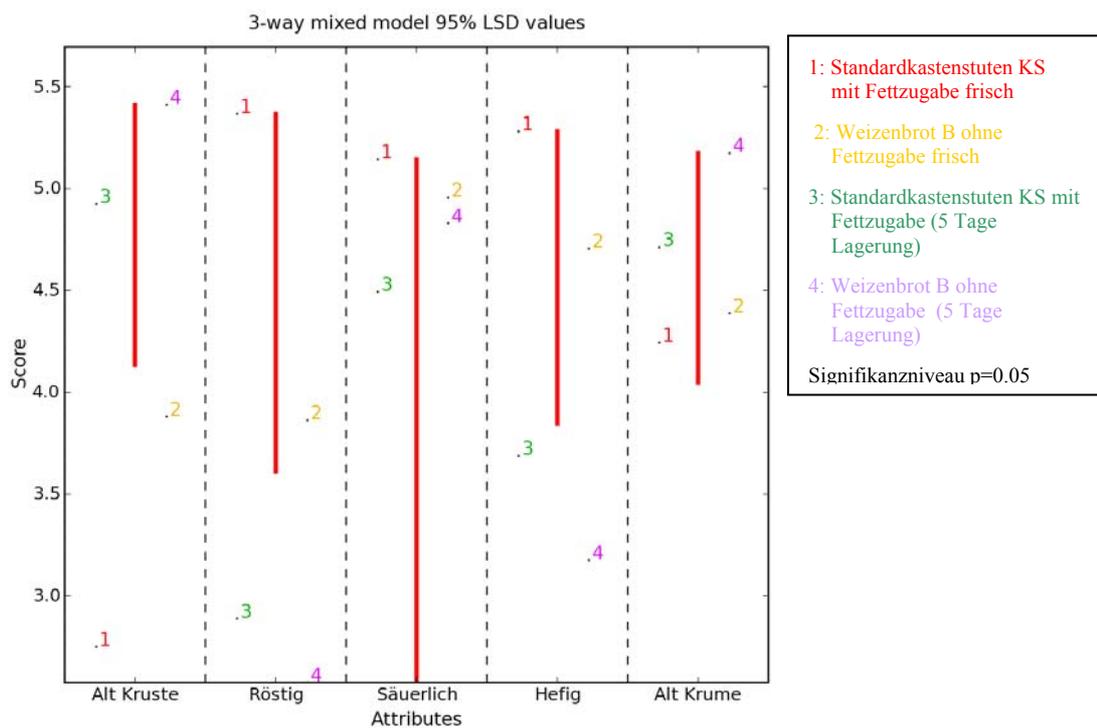


Abb. 4.15 Veränderungen der sensorischen Attribute altbacken (Kruste/Krume), röstig, säuerlich und hefig in Abhängigkeit von der Fettzugabe (Standardkastenstuten: Nr. 1 und Nr. 3, Weizenbrot: Nr. 2 und Nr. 4)

Einfluss der Backtechnologie

Bei dem mittels IR-Backprozess hergestellten Kastenstuten KIR nimmt der altbackene Eindruck in der Krume im Laufe der Lagerung signifikant zu (cf. **Tab. 4.15**; **Abb. 4.16**). Das Attribut röstig ist in dem frischen Kastenstuten KIR weniger stark ausgeprägt als im Referenzkastenstuten (5 Scores, cf. **Tab. 4.12**) und nimmt im Laufe der Lagerung auf 3.5 Scores ab.

Tab. 4.15 Veränderung der sensorischen Attribute des mittels IR-Technologie hergestellten Kastenstutens KIR während der Lagerung

	Frisch ^a	2d ^a	5d ^a
Altbacken Kruste	3.1	4.9	4.9
Röstig	4.5	3.4	3.5
Hefig	5.1	3.9	3.8
Säuerlich	5.2	4.5	4.3
Altbacken Krume	3.4	4.5	4.9

^a Mittelwerte aus drei Bestimmungen mit acht Panelteilnehmern ($\Rightarrow n=24$), Standardabweichung max. ± 1.4 Scores

Nicht signifikant ist der Anstieg des altbackenen Eindrucks von 3.4 auf 4.9 Scores in der Krume (cf. **Tab. 4.15**). Mit einem Score von 4.9 ist die Ausprägung des altbackene Eindruck in der Krume mit dem Referenzkastenstuten (cf. **Tab. 4.12**) vergleichbar. Eine signifikante Abnahme ist bei dem Attribut hefig festzustellen. Bereits nach 2 Tagen Lagerung ist der hefige Eindruck signifikant niedriger als im frischen IR-gebackenen Kastenstuten.

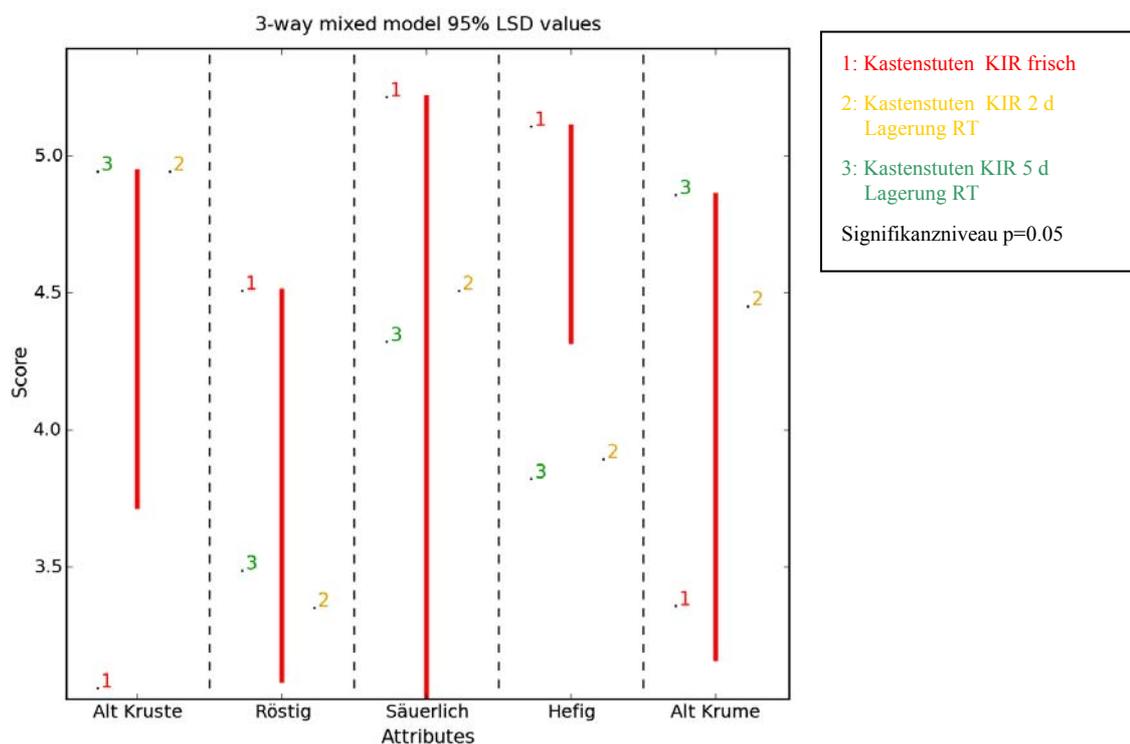
**Abb. 4.16** Veränderungen der Attribute altbacken (Kruste/Krume), röstig, säuerlich und hefig in Abhängigkeit von der Lagerdauer des mittels IR-Backtechnologie hergestellten Kastenstutens KIR

Abb. 4.17 zeigt, dass die Backtechnologie keinen signifikanten Einfluss auf die Attribute altbacken (Kruste), röstig, säuerlich und hefig hat. Sowohl im frischen Kastenstuten als auch nach fünf Tagen Lagerung zeigt sich zwischen den mittels unterschiedlicher Backtechnologien hergestellten Kastenstuten kein signifikanter Unterschied der Intensitäten. Lediglich der altbackene Eindruck in der Krume ist im frischen IR-gebackenen Kastenstuten KIR deutlich niedriger als im frischen Standardkastenstuten KS (cf. **Abb. 4.17**). Nach fünf Tagen Lagerung hat sich der Unterschied ausgeglichen.

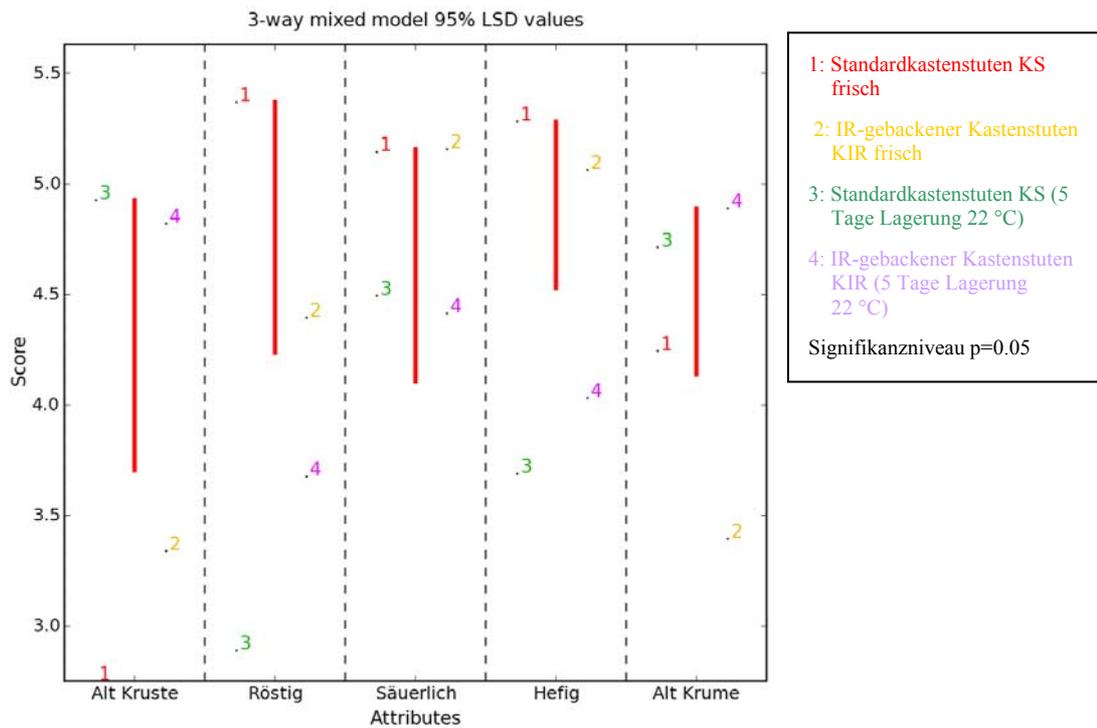


Abb. 4.17 Veränderungen der sensorischen Attribute altbacken (Kruste/Krume), röstig, säuerlich und hefig in Abhängigkeit von der Backtechnologie (konventionell: Nr. 1 und Nr. 3, IR: Nr. 2 und Nr. 4)

Einfluss der Lagertemperatur

Während der Kühlschranklagerung von Kastenstuten bei 4 °C nimmt der altbackene Eindruck in der Kruste von 2.5 Scores auf 4.5 Scores signifikant zu (cf. **Tab. 4.16**). Der altbackene Eindruck in der Krume ist nach fünf Tagen Lagerung bei 4 °C um einen Score niedriger als in dem bei 22 °C gelagerten Kastenstuten (cf. **Tab. 4.16**). Die Intensität des röstigen Eindrucks nimmt im Laufe der Kühlschranklagerung signifikant ab (5.3 auf 3.4 Scores, cf. **Abb. 4.18**). Auch bei dem hefigen Eindruck der Krume ist nach fünf Tagen

Lagerung bei 4 °C eine signifikant niedrigere Intensität festzustellen (Abnahme von 5.1 auf 4.1 Scores, cf. **Tab. 4.16**). Der saure Eindruck der Krume sinkt um 1.4 Scores, wobei die Abnahme aufgrund der großen Streuung der Werte nicht statistisch signifikant ist (cf. **Abb. 4.18**).

Tab. 4.16 Veränderung der sensorischen Attribute des im Kühlschrank (4 °C) gelagerten Kastenstutens KK (konventionell/mit Fett)

	Frisch ^a	2d ^a	5d ^a
Altbacken Kruste	2.5	5.3	4.5
Röstig	5.3	3	3.4
Hefig	5.1	3.6	4.1
Säuerlich	5.4	5.2	4.0
Altbacken Krume	4.3	4.6	4.0

^a Mittelwerte aus zwei Bestimmungen mit acht Panelteilnehmern ($\Rightarrow n=16$), Standardabweichung max. ± 1.3 Scores

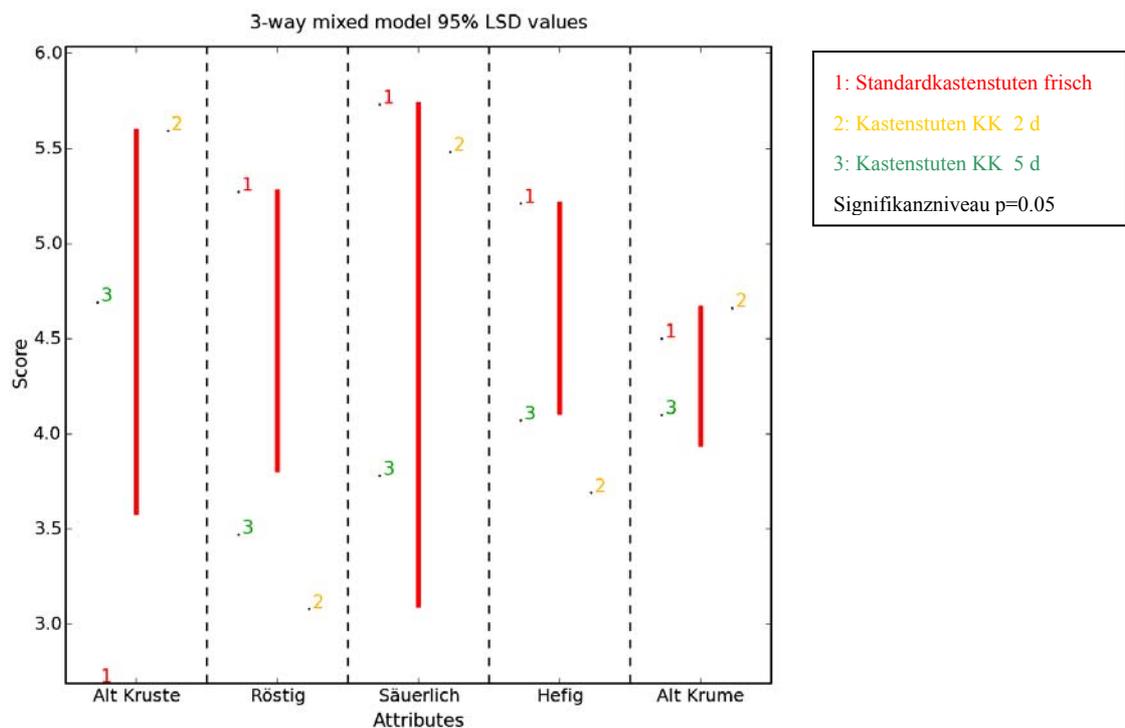


Abb. 4.18 Veränderungen der Attribute altbacken (Kruste/Krume), röstig, säuerlich und hefig in Abhängigkeit von der Lagerdauer des bei 4 °C gelagerten Kastenstutens KK

Aus **Abb. 4.19** wird deutlich, dass die Lagertemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Intensitäten der Attribute altbacken (Krume/Kruste), röstig, säuerlich und hefig hat. So führt die Lagerung bei beiden Temperaturen (4 °C, 22 °C) zu einem Anstieg des altbackenen Eindrucks in der Kruste sowie einer Abnahme des säuerlichen, hefigen und röstigen Eindrucks. Der altbackene Eindruck in der Krume nimmt bei der Lagerung bei Raumtemperatur (22 °C) zu, wohingegen er bei der Lagerung im Kühlschrank (4 °C) leicht sinkt, der Unterschied ist jedoch nicht statistisch signifikant.

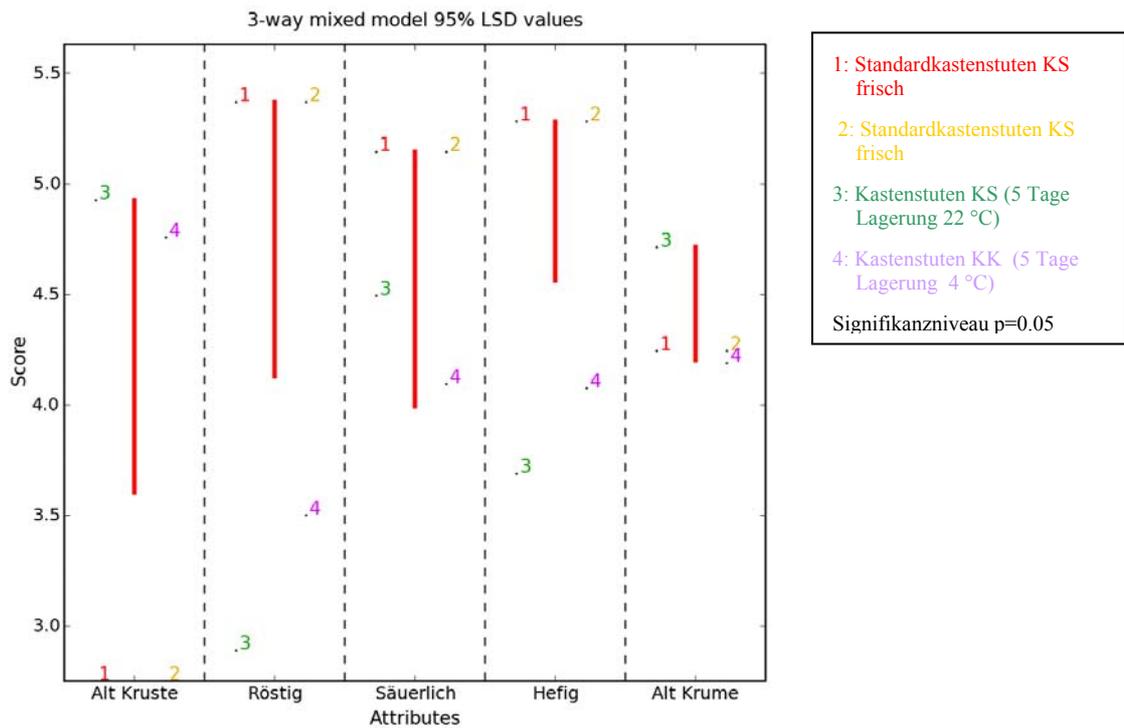


Abb. 4.19 Veränderungen der sensorischen Attribute altbacken (Krume/Kruste), röstig, säuerlich und hefig in Abhängigkeit von der Lagertemperatur (RT: 22 °C Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3, Kühlschrank: 4 °C Nr. 4)

Fazit:

Bei allen Proben kann eine Veränderung der Aromaeindrücke im Laufe der Lagerung festgestellt werden. Es zeigt sich, dass die Fettzugabe den Aromaeindruck der Proben stark beeinflusst, wohingegen die Backtechnologie bzw. die Lagertemperatur keine deutliche Auswirkung auf die olfaktorische Wahrnehmung des Aromas der Proben aufweisen.

4.8 Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse ausgewählter Aromastoffe in Kastenstuten und Weizenbrot

Tab. 4.17 gibt die mittels Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse ermittelten Konzentrationen der Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin, 3-Methylbutanol, (E)-2-Nonenal, Essigsäure, 2-Phenylethanol, Methional und (E,E)-2,4-Decadienal in Kastenstuten und Weizenbrot wieder. Es wird dabei zwischen den Konzentrationen in der Krume und in der Kruste unterschieden. Die Ergebnisse stellen Mittelwerte für die für jede Probe gemessenen Lösungsmittlextraktionen dar ($n=2-4$, cf. **Abb. 4.20**). Die Standardabweichung beträgt maximal $\pm 20\%$.

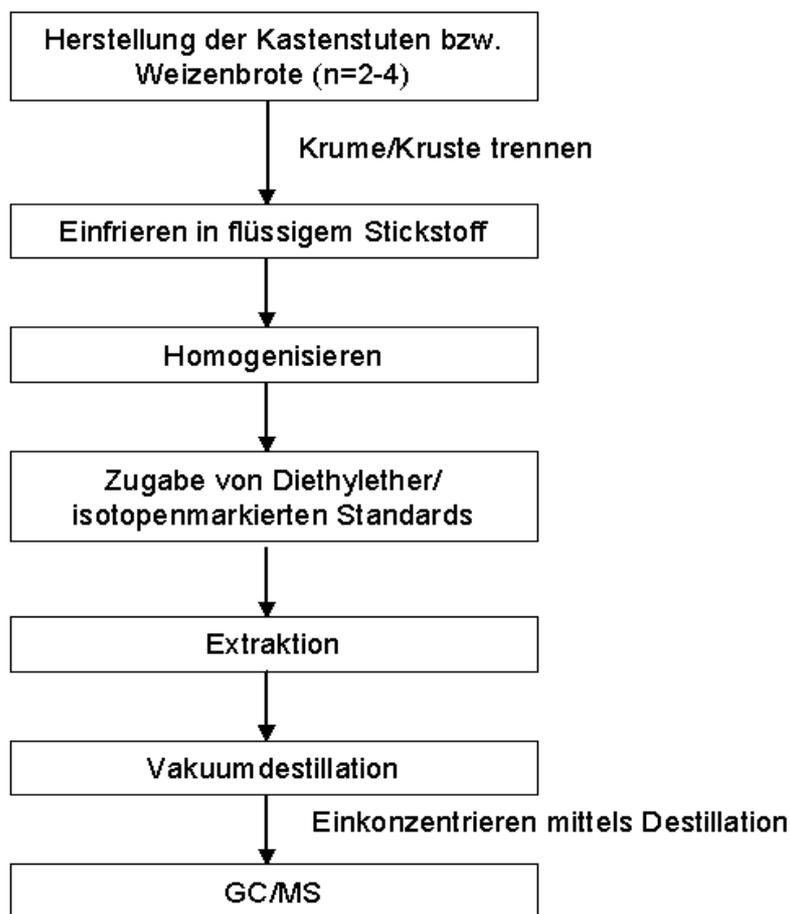


Abb. 4.20 Aufarbeitungsschema für die Lösungsmittlextraktion der Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin, 3-Methylbutanol, 2-Phenylethanol, (E)-2-Nonenal, (E,E)-2,4-Decadienal, Essigsäure, Methional

Auswahl der Aromastoffe

Die zu quantifizierenden Aromastoffe werden aufgrund der Ergebnisse der Quantitativen Deskriptiven Analyse (QDA, cf. 4.7.2) sowie aufgrund ihrer in der Literatur beschriebenen sensorischen Relevanz ausgewählt.

Die in der QDA untersuchten Attribute sind die Aromaeindrücke röstig, säuerlich, hefig und altbacken (Krume/Kruste). Nach Schieberle et al. [32] ist 2-Acetyl-1-pyrrolin der potenteste röstige Aromastoff in der Weißbrotkruste. In der Krume ist die Konzentration an 2-Acetyl-1-pyrrolin deutlich niedriger (2.8 µg/kg Krumentrockenmasse, 96 µg/kg Krustentrockenmasse, [34]). Daher wird die Konzentration von 2-Acetyl-1-pyrrolin nur in der Kruste bestimmt. Ein im Weißbrot enthaltener wichtiger Aromastoff mit säuerlichem Aromaeindruck ist die Essigsäure [26]. 2-Phenylethanol und 3-Methylbutanol sind Aromastoffe, die bei der Fermentation des Teiges gebildet werden [34] und für den typischen hefigen Eindruck der Weißbrotkrume verantwortlich sind. Die Entstehung eines altbackenen Aromaeindrucks des Brotes kann nach Schieberle [33] möglicherweise auf den Verlust wichtiger röstiger Aromastoffe (z.B. 2-Acetyl-1-pyrrolin) bei gleich bleibenden fettigen Aromenoten von (E)-2-Nonenal und Buttersäure zurückgeführt werden. Der altbackene Eindruck kann mit sensorischen Eindrücken wie fettig, ranzig beschrieben werden. Daher wird (E)-2-Nonenal in die quantitative Analyse mit einbezogen. Darüber hinaus wird (E,E)-2,4-Decadienal quantifiziert, das in der Literatur als relevanter Aromastoff mit fettiger Aromaqualität der Krume beschrieben wird [34]. Ein weiterer Aromastoff mit großer Bedeutung für das Aroma von Weißbrot ist das Methional [34]. Ob der Geruch nach gekochter Kartoffel, den das Methional aufweist, mit einem der aufgeführten Attribute röstig, hefig, säuerlich und altbacken korreliert, wird unter 4.11 weiter betrachtet.

Abb. 4.21 verdeutlicht die prozentualen Abnahmen bzw. Zunahmen der jeweiligen Aromastoffe in der Krume und in der Kruste, die im Laufe der fünftägigen Lagerung stattgefunden haben.

Tab. 4.17 Konzentrationen ausgewählter Aromastoffe in Kastenstuten und Weizenbrot

Probe	Fett-zugabe	Back-prozess	Lager-temperatur/ Lagerart	Lager-dauer (Tage)	Bereich	2-Acetyl- 1-pyrrolin	(E,E)-2,4- Deca-dienal	(E)-2- Nonenal	2-Phenyl- ethanol	Methional	Essigsäure	3-Methyl- butanol
						µg/kg Trockenmasse						mg/kg Trockenmasse
KS	+	Konv.	-	0	Krume	n.b. ^b	364	267	2240	58	158.9	36.7
					Kruste	8	n.b.	105	915	60	155.9	4.7
KS5	+	Konv.	22 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	257	145	2308	52	165.6	26.3
					Kruste	8	n.b.	55	818	16	169.5	11.2
KIR	+	IR	-	0	Krume	n.b.	210	245	2245	50	151.5	39.6
					Kruste	9	n.b.	107	960	57	130.0	4.9
KIR5	+	IR	22 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	123	148	1936	52	180.4	30.9
					Kruste	8	n.b.	59	995	16	157.1	17.1
KK5 ^a	+	Konv.	4 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	80	197	2074	42	190.3	31.4
					Kruste	<0.5	n.b.	146	732	47	170.6	41.7
B	-	Konv.	-	0	Krume	n.b.	133	132	2708	48	178.9	70.0
					Kruste	2	n.b.	48	1041	59	160.6	8.4
B5	-	Konv.	22 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	66	27	2248	42	151.6	12.1
					Kruste	<0.5	n.b.	24	815	27	210.3	23.6
KL5 ^a	+	Konv.	22 °C offen	5	Krume	n.b.	n.b.	61	2221	37	n.b.	20.9
					Kruste	<0.5	n.b.	96	625	17	n.b.	2.8
KS-PK0	+	Konv.	-	0	Peri- pherie ^c	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	38.1
KS-PK5	+	Konv.	22 °C PE-Beutel	5	Peri- pherie ^c	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	37.4

^a hergestellt aus Standardkastenstuten KS durch Lagerung bei 4 °C (KK5) bzw. Lagerung im Leinenbeutel (KL5) bei 22 °C

^b n.b.: nicht bestimmt

^c cf. Abb. 4.5

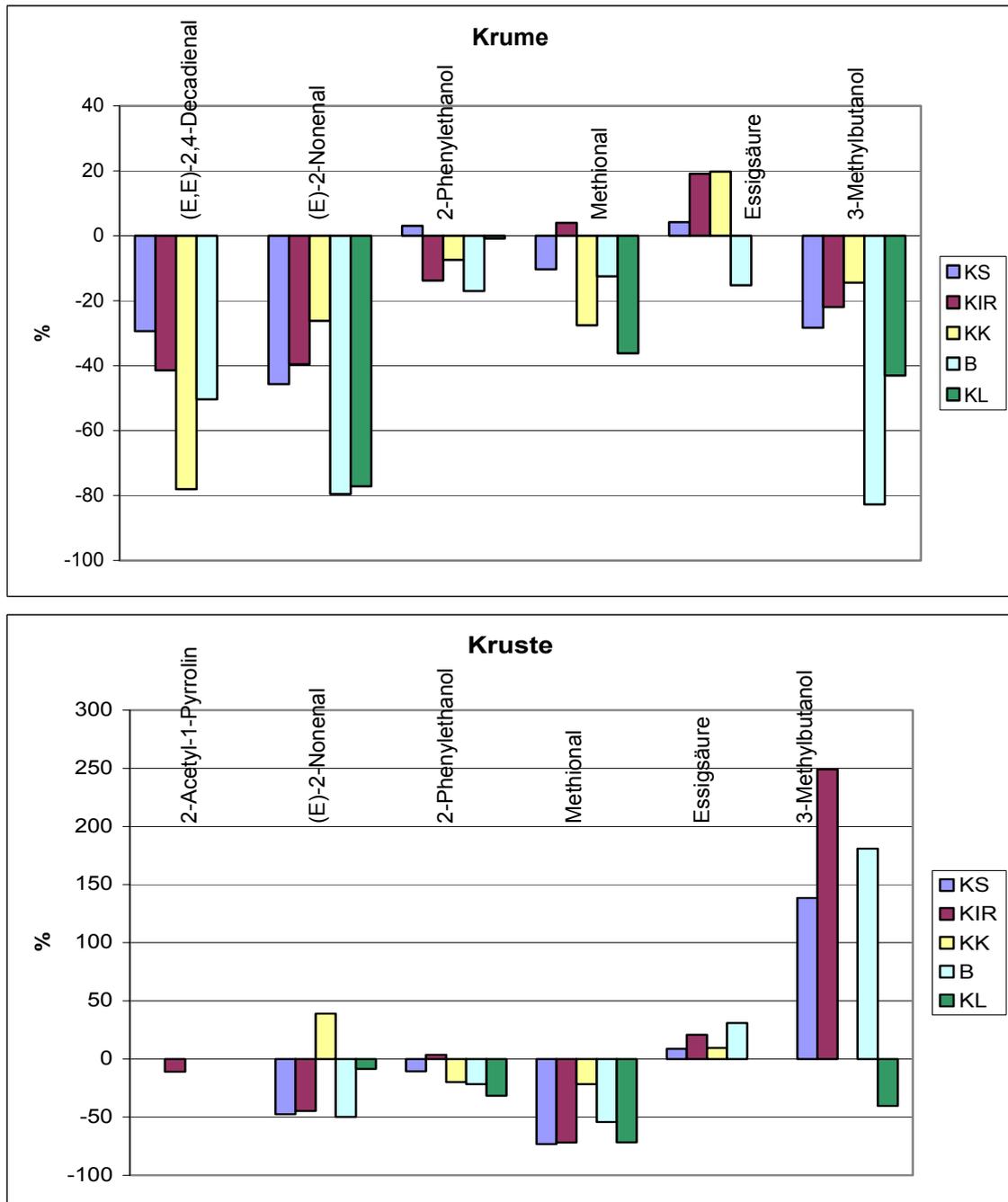


Abb. 4.21 Prozentuale Veränderung (Zunahmen bzw. Abnahmen) der quantitativ bestimmten Aromastoffe in Krumen (oben) und Krusten (unten) nach fünf Tagen Lagerung. Probenbezeichnung: KS: Standardkastenstuten (konventionell/ mit Fett/Lagerung 22 °C), KIR: Kastenstuten (IR/mit Fett/Lagerung 22 °C), KK: Kastenstuten (konventionell/mit Fett/Lagerung 4 °C), B: Weizenbrot (konventionell/ohne Fett/Lagerung 4 °C), KL: Kastenstuten (konventionell/mit Fett/Lagerung 22 °C/offene Lagerung)

Im Folgenden werden die Konzentrationen einzelner Aromastoffe in Abhängigkeit vom Fettgehalt, der Backtechnologie, der Lagertemperatur und der Lagerbedingungen (offen bzw. geschlossen) dargestellt und diskutiert.

2-Acetyl-1-pyrrolin

Einfluss des Fettgehaltes

Der Fettgehalt beeinflusst die Konzentration an 2-Acetyl-1-pyrrolin in der Kruste: so liegt der Gehalt in der Kruste des Weizenbrotes B um 80 % niedriger als in der Kruste des Kastenstutens KS (cf. **Abb. 4.21**). Im Weizenbrot nimmt der Gehalt an 2-Acetyl-1-pyrrolin im Laufe der Lagerung ab, wohingegen im Kastenstuten der Gehalt konstant bleibt.

Zamora und Hidalgo [112] berichten über Interaktionen zwischen der Maillard-Reaktion und der Lipidoxidation in Lebensmitteln. In beiden Reaktionswegen kommt es zur Bildung von Carbonylverbindungen wie Glyoxal und Methylglyoxal [112]. Diese können möglicherweise durch eine weitere Oxidation von α,β -ungesättigten Aldehyden, die während der Lipidperoxidation entstehen, gebildet werden [113]. Methylglyoxal spielt bei der Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin eine Rolle (cf. **Abb. 4.22**, [16]). Demnach ist es denkbar, dass durch die Zugabe von Fett, das ungesättigte Fettsäuren enthält (Fettsäurezusammensetzung des zugesetzten Fettes cf. **Tab. 3.1**), vermehrt Methylglyoxal und damit auch mehr 2-Acetyl-1-pyrrolin gebildet wird.

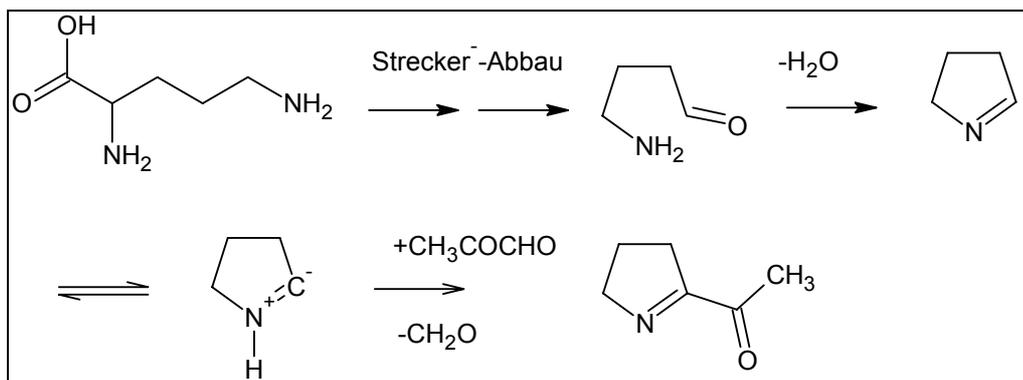


Abb. 4.22 Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin aus Ornithin unter Mitwirkung von Methylglyoxal [16]

Einfluss der Backtechnologie

Ein Konzentrationsunterschied an 2-Acetyl-1-pyrrolin in den Krusten der mittels unterschiedlicher Backprozesse hergestellten Kastenstuten kann nicht festgestellt werden. Bei beiden Technologien (IR, konventionell) liegen im frischen Kastenstuten Konzentrationen zwischen 8 und 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse vor (cf. **Tab. 4.17**). Im Laufe der Lagerung nimmt der Gehalt in dem IR-gebackenen Kastenstuten geringfügig von 9 auf 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse ab. In dem mittels konventioneller Backtechnologie hergestellten Kastenstuten bleibt die Konzentration mit 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse konstant.

Einfluss der Lagertemperatur

Wie **Tab. 4.17** verdeutlicht, führt eine Lagerung bei 4 °C zu deutlich stärkeren Verlust an 2-Acetyl-1-pyrrolin als die Lagerung bei 22 °C. So kann in dem Kastenstuten KK nach einer Lagerzeit von fünf Tagen bei 4 °C 2-Acetyl-1-pyrrolin nicht mehr nachgewiesen werden (Nachweisgrenze: 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$). In dem bei 22 °C gelagerten Kastenstuten KS bleibt der Gehalt an 2-Acetyl-1-Pyrrolin dagegen konstant.

Einfluss der Lagerart

Der Gehalt an 2-Acetyl-1-pyrrolin zeigt keine Veränderung in der Kruste der Kastenstuten, die bei Raumtemperatur in einem PE-Beutel gelagert werden (KS, cf. **Abb. 4.21**). Es ist zu vermuten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen der Kruste und dem Gasraum im PE-Beutel einstellt. Bei offener Lagerung nimmt dagegen der Gehalt an 2-Acetyl-1-pyrrolin ab und liegt nach fünf Tagen Lagerung unter der Nachweisgrenze von 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (cf. **Abb. 4.21**). Wie Schieberle und Grosch [33] zeigen konnten, ist bereits drei Stunden nach dem Backen nur noch die Hälfte der ursprünglichen Konzentration an 2-Acetyl-1-pyrrolin enthalten. Der Verlust an Aromastoffen kommt dabei möglicherweise durch Verflüchtigung, Oxidationsreaktionen und/oder durch Diffusion von der Kruste in die Krume zustande.

3-Methylbutanol

Die Konzentration von 3-Methylbutanol ist bei allen Kastenstuten sowie beim Weizenbrot in der Krume um das 3-8fache höher als in der Kruste (cf. **Abb. 4.17**). Grund dafür ist vermutlich, dass das 3-Methylbutanol von der Hefe im Laufe der Teigführung [35], aber z.T. auch noch während des Backvorgangs gebildet wird. Da die Temperatur in der Krume wesentlich langsamer ansteigt als in der Kruste [74] ist die Hefeaktivität in der Krume höher. Somit kann dort mehr 3-Methylbutanol gebildet werden.

Im Laufe der Lagerung ist bei den Kastenstuten, die im PE-Beutel gelagert wurden eine Abnahme an 3-Methylbutanol in der Krume zu verzeichnen. Dem gegenüber steht eine Zunahme um mehr als 700 % in der Kruste des Kastenstutens, der bei 4 °C gelagert wurde (Wert in **Abb. 4.21** nicht dargestellt). Dieser Prozess ist unabhängig vom Lipidgehalt. Möglicherweise hängt die Zunahme der Konzentration an 3-Methylbutanol in der Kruste mit der Diffusion des Aromastoffes aus der Krume zusammen. Die Bedeutung der Diffusion auf die Umverteilung der Aromastoffe zwischen Krume und Kruste wurde in der vorliegenden Studie nur für 3-Methylbutanol näher betrachtet. Zur Überprüfung der Annahme, dass Diffusionsprozesse an der Umverteilung von Aromastoffen beteiligt sind, müssen weitere Experimente durchgeführt werden.

Einfluss des Fettgehaltes

Der Gehalt an 3-Methylbutanol ist sowohl in der Krume als auch in der Kruste des Weizenbrotes B höher als in dem Kastenstuten KS (cf. **Tab. 4.17**). Bei 3-Methylbutanol handelt es sich um einen Gärungsalkohol, der über eine Decarboxylierung und Transaminierung von Leucin durch die Hefe während der Gärung über den *Ehrlichs Reaktionsweg* gebildet wird (cf. **Abb. 4.23**).

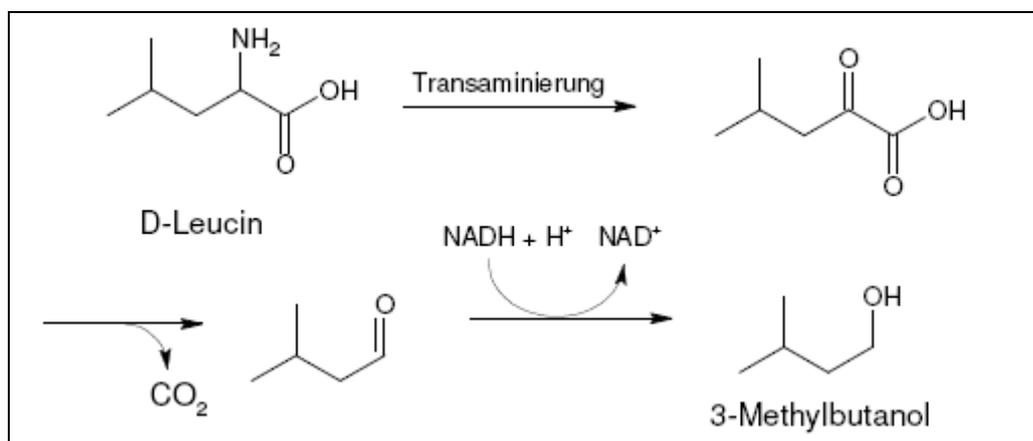


Abb. 4.23 Bildung von 3-Methylbutanol aus Leucin [16]

Möglicherweise behindert die Anwesenheit von Fett in den Kastenstuten die Bildung der Gärungsalkohole. Nach fünftägiger Lagerung hat der Gehalt an 3-Methylbutanol in der Krume des Weizenbrotes um 83 % von 70 mg/kg auf 12 mg/kg Trockenmasse abgenommen (cf. **Tab. 4.17**). Wie **Abb. 4.21** verdeutlicht, ist die Abnahme an 3-Methylbutanol in der Krume des Kastenstutens mit 28 % deutlich niedriger (von 37 mg/kg Trockenmasse auf 26 mg/kg Trockenmasse, cf. **Tab. 4.17**). Der höhere Fettgehalt in der Krume des Kastenstutens beeinflusst demnach die Diffusionsrate von 3-Methylbutanol.

Einfluss der Backtechnologie

Ein Einfluss der Backtechnologie auf den Gehalt an 3-Methylbutanol zeigt sich nur in der Kruste des fünf Tage gelagerten Kastenstutens (cf. **Tab. 4.17**). Sowohl bei dem mittels konventioneller Technologie hergestellten Kastenstutens KS als auch bei dem IR-gebackenen Kastenstuten KIR liegt die Konzentration an 3-Methylbutanol in der Krume des frischen Kastenstutens bei ca. 40 mg/kg. Im Laufe der Lagerung nimmt der Gehalt bei beiden Backtechnologien um ca. 25 % ab (cf. **Abb. 4.21**). In der Kruste der Kastenstuten KS bzw. KIR ist der Gehalt an 3-Methylbutanol niedriger als in der Krume (ca. 5 mg/kg, cf. **Tab. 4.17**). Nach fünftägiger Lagerung ist der Gehalt an 3-Methylbutanol in der Kruste des IR-gebackenen Kastenstutens KIR mit 17 mg/kg Trockenmasse deutlich stärker angestiegen als in dem mittels konventioneller Technologie hergestellten Kastenstuten KS (11 mg/kg, cf. **Tab. 4.17**).

Einfluss der Lagertemperatur

Die Lagerung des Kastenstutens bei 4 °C beeinflusst den Gehalt an 3-Methylbutanol in der Krume verglichen mit der Lagerung bei 22 °C nicht. In der Kruste führt die Lagerung bei 4 °C jedoch zu einem deutlich größeren Anstieg an 3-Methylbutanol als bei der Lagerung bei 22 °C (cf. **Tab. 4.17**). So liegt die Konzentration an 3-Methylbutanol in der Kruste des für fünf Tage kühl gelagerten Kastenstutens mit 41.7 mg/kg Trockenmasse um mehr als 780 % höher als in der Kruste des frischen Kastenstutens. Bei den bei 22 °C gelagerten Proben ist dagegen nur ein Anstieg an 3-Methylbutanol um ca. 140 % zu verzeichnen.

(E)-2-Nonenal

Einfluss des Fettgehaltes

In dem frischen Weizenbrot B liegt (E)-2-Nonenal in Konzentrationen von 132 µg/kg Trockenmasse (Krume) bzw. 48 µg/kg Trockenmasse (Kruste) vor (cf. **Tab. 4.17**). Dagegen sind die Konzentrationen in der Krume bzw. in der Kruste des Kastenstutens KS mehr als doppelt so hoch (267 µg/kg Krume bzw. 105 µg/kg Kruste, cf. **Tab. 4.17**). (E)-2-Nonenal entsteht als Peroxidationsprodukt der Linolsäure (cf. **Abb. 4.24**).

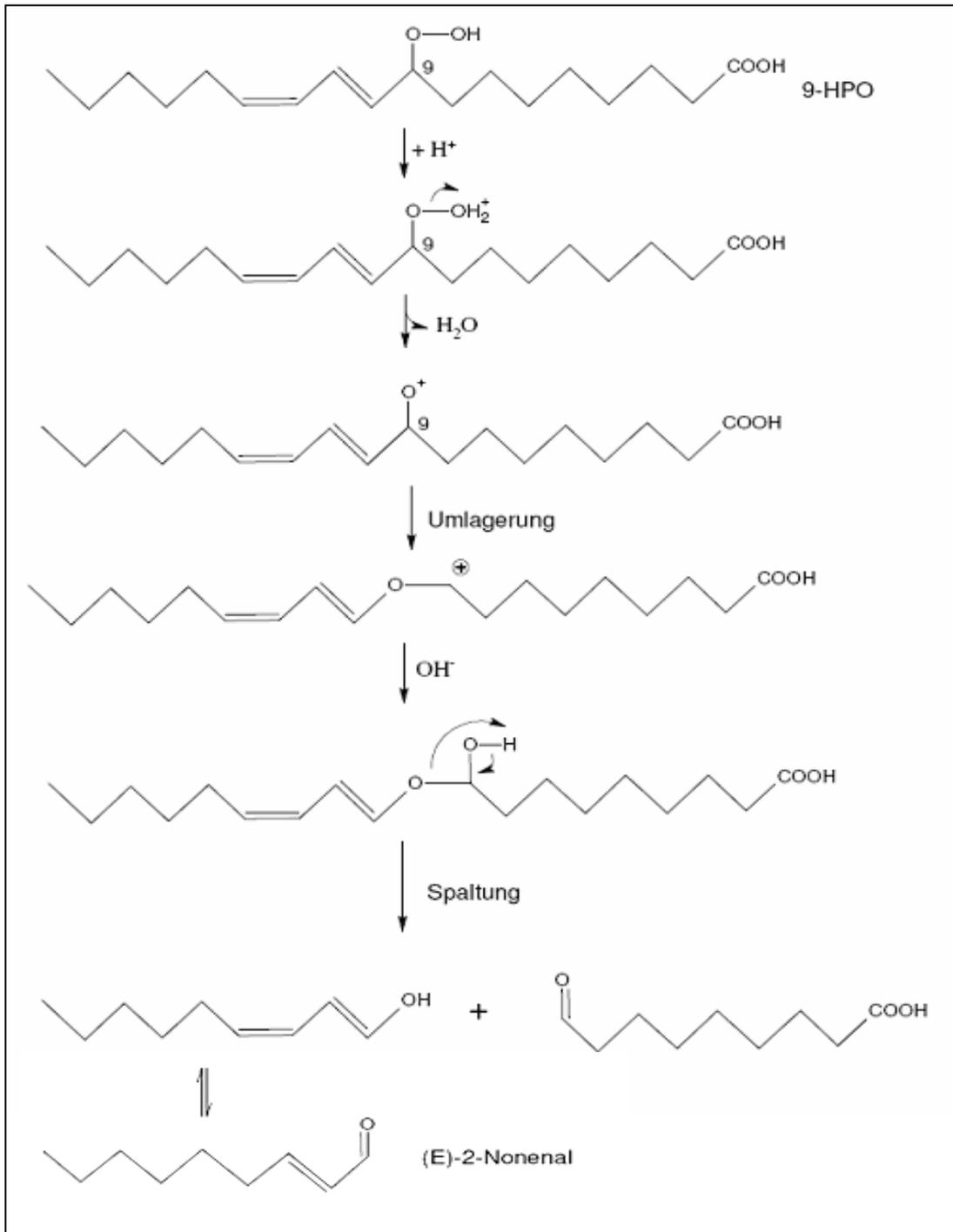


Abb. 4.24 Bildung von (E)-2-Nonenal durch protonenkatalysierte Spaltung des 9-Hydroperoxids der Linolsäure (angelehnt an [16])

Die höhere Konzentration im Kastenstuten entsteht durch den Fettzusatz im Teig. Wie die Fettsäurezusammensetzung des zugesetzten Fettes zeigt enthält es einen Anteil von 22 % Linolsäure (cf. **Tab. 3.1**). Da Linolsäure originär im Weizenmehl vorkommt, wird (E)-2-Nonenal auch im Weizenbrot gebildet, jedoch in deutlich niedrigeren Konzentrationen. Im

Laufe der Lagerung nimmt die Konzentration an (E)-2-Nonenal sowohl in der Krume als auch in der Kruste von Weizenbrot und Kastenstuten ab. Die Abnahme an (E)-2-Nonenal im Weizenbrot ist jedoch deutlich ausgeprägter als im Kastenstuten (cf. **Abb. 4.21**). Wie von Schirle-Keller et al. [114] gezeigt werden konnte, wird der Partialdampfdruck lipophiler Verbindungen über der Probe durch kleine Erhöhungen des Fettgehaltes in der Matrix gesenkt, wohingegen der Dampfdruck polarer Verbindungen (Diacetyl, Propanol) nur geringfügig abnimmt. (E)-2-Nonenal zeigt einen logP-Wert von 3.17 [115] und ist damit sehr lipophil. Aus diesem Grund bewirkt ein höherer Fettgehalt in der Krume vermutlich eine stärkere Retention des Aromastoffs und damit eine geringere Abnahme im Kastenstuten verglichen mit Weizenbrot.

Einfluss der Backtechnologie

Ein deutlicher Einfluss der Backtechnologie auf den Gehalt an (E)-2-Nonenal wird nicht festgestellt. Bei beiden Kastenstuten wird in der Krume eine Abnahme von ca. 40 % beobachtet (cf. **Abb. 4.21**). In der Kruste des konventionell gebackenen Kastenstutens nimmt der Gehalt an (E)-2-Nonenal um ca. 48 % ab (von 105 µg/kg Trockenmasse auf 55 µg/kg Trockenmasse, cf. **Tab. 4.17**). Die Abnahme an (E)-2-Nonenal in der Kruste des mittels IR-Backtechnologie hergestellten Kastenstutens ist vergleichbar hoch (44 %, cf. **Abb. 4.21**).

Einfluss der Lagertemperatur

Die Kühlschranklagerung (4 °C) bewirkt in dem Kastenstuten KS einen Anstieg an (E)-2-Nonenal im Gegensatz zur Lagerung bei 22 °C. So nimmt der Gehalt von (E)-2-Nonenal in der Kruste des bei 4 °C gelagerten Kastenstutens von 105 µg/kg Trockenmasse auf 146 µg/kg Trockenmasse zu, wohingegen in dem bei Raumtemperatur (22 °C) gelagerten Kastenstuten KS ein Verlust von ca. 48 % zu verzeichnen ist (105 µg/kg frisch auf 55 µg/kg nach fünf Tagen Lagerung, **Tab. 4.17**). In der Krume des bei 4 °C gelagerten Kastenstutens ist die Abnahme an (E)-2-Nonenal niedriger als bei den bei 22 °C gelagerten Proben (cf. **Tab. 4.17**). Möglicherweise wird durch die niedrigere Lagertemperatur die Diffusionsrate verringert.

Essigsäure

Die Gehalte an Essigsäure in Krume und Kruste sind bei allen Kastenstuten sowie dem Weizenbrot vergleichbar hoch (cf. **Tab. 4.17**). Im Laufe der Lagerung nimmt sowohl in der Krume als auch in der Kruste die Essigsäurekonzentration zu. Die Zunahme ist jedoch sehr

gering und liegt im Rahmen der durch die Messmethode sowie durch den Herstellungsprozess bedingten Schwankungen von $\pm 20\%$. Der Gehalt an Essigsäure ist demnach unabhängig von der **Backtechnologie** sowie der **Lagertemperatur**.

Einfluss des Fettgehaltes

In der Kruste des Weizenbrotens B nimmt der Gehalt an Essigsäure von 161 mg/kg Trockenmasse auf 210 mg/kg Trockenmasse zu (cf. **Tab. 4.17**). Dies entspricht einem Anstieg um 31 % (cf. **Abb. 4.21**). Im Gegensatz dazu nimmt die Essigsäurekonzentration in der Kruste des Kastenstutens KS um lediglich 8 % von 156 auf 170 mg/kg Trockenmasse zu (cf. **Tab. 4.17**). Es ist zu vermuten, dass Essigsäure mit Wasser aus der Krume in die Kruste migriert. Da kein Anstieg an Essigsäure in der Kruste des Kastenstutens festgestellt werden kann, wird eine mögliche Migration der Essigsäure mit Wasser möglicherweise durch die vorliegenden Lipide behindert.

2-Phenylethanol

Der Gehalt an 2-Phenylethanol ist in der Krume aller Proben (Kastenstuten, Weizenbrot) um den Faktor 2 bis 3 höher als in der Kruste. Grund dafür ist vermutlich, dass das 2-Phenylethanol von der Hefe im Laufe der Teigführung [35], aber z.T. auch noch während des Backvorgangs gebildet wird. Da die Temperatur in der Krume wesentlich langsamer ansteigt als in der Kruste [74] ist die Hefeaktivität in der Krume höher. Somit kann in der Krume mehr 2-Phenylethanol, sowie mehr 3-Methylbutanol gebildet werden.

Einfluss des Fettgehaltes

Ähnlich wie bei 3-Methylbutanol ist auch bei 2-Phenylethanol der Gehalt in den Weizenbroten höher als im Kastenstuten. Bei 2-Phenylethanol handelt es sich ebenso wie bei 3-Methylbutanol um einen Gärungsalkohol, der über eine Decarboxylierung und Transaminierung von Phenylalanin der Hefe während der Gärung über den *Ehrlichs Reaktionsweg* gebildet wird (cf. **Abb. 4.25**).

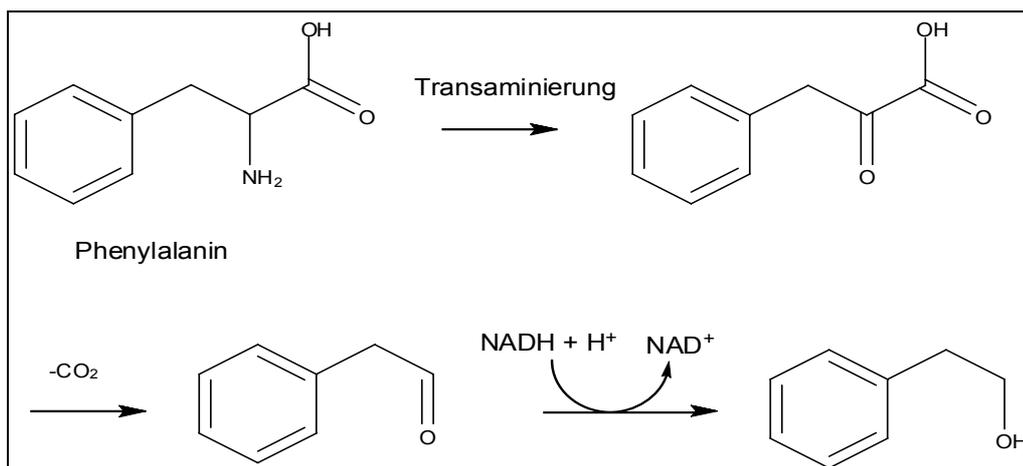


Abb. 4.25 Bildung von 2-Phenylethanol durch Bäckerhefe aus Phenylalanin [116]

Möglicherweise verhindert die Anwesenheit von Fett in den Kastenstuten die Bildung der Gärungsalkohole.

Einfluss der Backtechnologie

Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit (Standardabweichung $\pm 20\%$) der quantitativen Bestimmung ist der Gehalt an 2-Phenylethanol in Krume und Kruste unabhängig von der Backtechnologie (cf. **Tab. 4.17**).

Einfluss der Lagertemperatur

Im Rahmen der Messunsicherheit kann kein Einfluss der Lagertemperatur auf den Gehalt an 2-Phenylethanol erkannt werden.

Einfluss der Lagerart

In der Kruste des 5 Tage offen gelagerten Kastenstutens kommt es zu einer Abnahme an 2-Phenylethanol von ca. 30 % aufgrund von Diffusionsprozessen von 2-Phenylethanol aus der Kruste in die Raumluft. Damit sinkt der Gehalt an 2-Phenylethanol von 915 $\mu\text{g}/\text{kg}$ auf 625 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (cf. **Tab. 4.17**). Bei dem im PE-Beutel gelagerten Kastenstuten stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Kruste und Gasraum ein, wodurch Verluste an 2-Phenylethanol aus der Kruste weniger deutlich ausgeprägt sind. Der Gehalt an 2-Phenylethanol sinkt bei dem im PE-Beutel gelagerten Kastenstuten von um lediglich 11 % (cf. **Abb. 4.21**).

Methional

Der Gehalt an Methional ist in der Kruste frischer Kastenstuten höher als in der Krume (cf. **Tab. 4.17**). Methional ist ein Produkt aus der Maillardreaktion, das unter Temperatureinwirkung gebildet wird. Da in der Kruste die Temperatur beim Backen schneller ansteigt als in der Krume und dort auch höhere Temperaturen (bis zu 200 °C verglichen mit ca. 100 °C in der Krume [16]) erreicht werden, entstehen in der Kruste höhere Konzentrationen an Maillardprodukten als in der Krume.

Einfluss des Fettgehaltes

Die Konzentration an Methional in Krume und Kruste ist unabhängig vom Fettgehalt im Teig. So liegt im frischen Kastenstuten ein Gehalt von 58 µg Methional pro kg Krumentrockenmasse bzw. von 60 µg Methional pro kg Krustentrockenmasse vor. Im Weizenbrot ist der Gehalt an Methional in der Krume mit 48 µg/kg Trockenmasse etwas geringer, in der Kruste wird ein vergleichbarer Wert erreicht. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit von ± 20 % wird in der Krume des Weizenbrotes bzw. des Kastenstutens keine Abnahme an Methional im Laufe der Lagerung beobachtet. In der Kruste des Kastenstutens sinkt der Gehalt an Methional im Laufe der Lagerung von 60 µg/kg auf 16 µg/kg (ca. 73 % Abnahme, cf. **Tab. 4.17**). Die Abnahme im Weizenbrot ist mit ca. 54 % etwas geringer.

Einfluss der Backtechnologie

Ein Einfluss der Backtechnologie auf die Methionalkonzentration kann unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit nicht erkannt werden. Deutlich ist sowohl bei dem mittels IR-Technologie als auch bei dem mittels konventioneller Backtechnologie hergestellten Kastenstuten die Abnahme der Konzentration an Methional in der Kruste durch die Lagerung (-73 %, cf. **Abb. 4.21**).

Einfluss der Lagertemperatur

Die Lagertemperatur beeinflusst den Gehalt an Methional. So nimmt die Konzentration von Methional bei 4 °C gelagertem Kastenstuten stärker ab als bei 22 °C gelagertem Kastenstuten (cf. **Tab. 4.17**). In der Kruste sinkt der Gehalt an Methional für bei Raumtemperatur gelagerten Kastenstuten dagegen deutlich stärker als bei der Lagerung bei 4 °C (- 22 % bei 4 °C vgl. mit - 73 % bei 22 °C, cf. **Abb. 4.21**). Möglicherweise bewirkt der höhere Wassergehalt in der Kruste des bei 4 °C gelagerten Kastenstutens eine stärkere Retention von Methional.

Einfluss der Lagerart

In der Kruste des im PE-Beutel gelagerten Kastenstutens nimmt der Gehalt von Methional um ca. 73 % ab. Auch bei offener Lagerung sinkt der Gehalt an Methional in der Kruste um ca. 70 %, jedoch ist die Abnahme in der Krume mit ca. 37 % höher als bei der Lagerung im PE-Beutel (Abnahme um 10 %, cf. **Abb. 4.21**).

(E,E)-2,4-Decadienal

Einfluss des Fettgehaltes

In der Weizenbrotkrume ist der Gehalt an (E,E)-2,4-Decadienal mit 133 µg/kg Trockenmasse deutlich niedriger als in dem Kastenstuten KS (364 µg/kg Krumen-trockenmasse, cf. **Tab. 4.17**). Grund hierfür ist die Bildung von (E,E)-2,4-Decadienal im Laufe der Lipidoxidation aus einer Hydroperoxyfettsäure der ungesättigten Fettsäuren. Durch die Fettzugabe zu dem Kastenstutenteig wird der Anteil an ungesättigten Fettsäuren und damit an (E,E)-2,4-Decadienal erhöht (Anteil an ungesättigten Fettsäuren im zugegebenen Fett cf. **Tab. 4.17**).

Einfluss der Backtechnologie

In der Krume des frischen konventionell gebackenen Kastenstutens KS ist der Gehalt an (E,E)-2,4-Decadienal um fast 30 % höher als in der Krume des IR-gebackenen Kastenstutens KIR (KS: 364 µg/kg Trockenmasse vgl. mit KIR: 210 µg/kg Trockenmasse, cf. **Tab. 4.17**). Die Abnahmen im Laufe der Lagerung sind im Rahmen der Messunsicherheit von ± 20 % jedoch vergleichbar hoch (KS: 30 %, KIR: 41 %, cf. **Abb. 4.21**).

Einfluss der Lagertemperatur

Durch die Lagerung des Kastenstutens bei 4 °C verringert sich der Gehalt an (E,E)-2,4-Decadienal um 78 % (cf. **Abb. 4.21**). Dagegen ist die Abnahme an (E,E)-2,4-Decadienal in dem bei 22 °C gelagerten Proben mit 30 % relativ gering.

Fazit:

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die Konzentrationen der im Rahmen der Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse untersuchten Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin, 3-Methylbutanol, (E)-2-Nonenal, Essigsäure, Methional, 2-Phenylethanol und (E,E)-2,4-Decadienal in unterschiedlichem Maße während der Lagerung verändern. In der Krume bzw. in der Kruste kommt es bei fast allen Proben zu einer Konzentrationsabnahme der oben erwähnten Aromastoffe. Lediglich bei 3-Methylbutanol nimmt die Konzentration in den im PE-Beutel gelagerten Proben in der Kruste zu.

Der Fettgehalt beeinflusst die Konzentrationen einzelner Aromastoffe in hohem Maße. So ist der Gehalt an 2-Acetyl-1-pyrrolin bereits im frischen Weizenbrot um das Vierfache niedriger als im Kastenstuten. Die Gärungsalkohole 3-Methylbutanol sowie 2-Phenylethanol werden in Weizenbrot in fast doppelt so hohen Konzentrationen gebildet wie in Kastenstuten. Dagegen sind die Gehalte der Aromastoffe aus der Lipidoxidation, (E)-2-Nonenal sowie (E,E)-2,4-Decadienal, im Weizenbrot gegenüber den Gehalten im Kastenstuten um das zwei- bis dreifache reduziert.

Wie **Tab. 4.17** zeigt, sind die Konzentrationen der Aromastoffe unabhängig von der Backtechnologie (IR, konventionell). Ausnahme stellt das (E,E)-2,4-Decadienal dar. Hierbei kann ein deutlicher Unterschied der Konzentrationen zwischen dem IR-gebackenen bzw. konventionell hergestellten Kastenstuten festgestellt werden.

Die Lagerung bei 4 °C bewirkt eine starke Abnahme an 2-Acetyl-1-pyrrolin in der Kruste sowie einen hohen Verlust an (E,E)-2,4-Decadienal in der Krume. Darüber hinaus führt die Lagerung bei 4 °C zu einem stärkeren Anstieg an 3-Methylbutanol in der Kruste von Kastenstuten verglichen mit der Lagerung bei 22 °C.

Durch die offene Lagerung der Kastenstuten ist der Verlust an Aromastoffen deutlich höher als dies bei den im PE-Beutel gelagerten Proben der Fall ist. Insbesondere in der Kruste ist im Vergleich zu den geschlossen gelagerten Proben eine Ab- statt Zunahme an 3-Methylbutanol zu verzeichnen.

4.9 Quantifizierung der Aromastoffe im Gasraum über Kastenstuten und Weizenbrot

4.9.1 Methodenentwicklung und Methodvalidierung

Eine Methode zur Quantifizierung von Aromastoffen im Gasraum über einer Probe ist die statische Headspaceanalytik (SH). Diese ist jedoch nicht geeignet zur Konzentrationsbestimmung von Aromastoffen, die in geringer Konzentration vorliegen [76]. Daher wurde eine neue Methode entwickelt, bei der Aromastoffe aus dem Gasraum in einer Kühlfalle angereichert und anschließend mittels GC-MS bestimmt werden. Die neu entwickelte Methode wird als SHIVA (Standardisierte Headspace-Isotopenverdünnungsanalyse) bezeichnet. Die Apparatur zur SHIVA besteht aus zwei voneinander getrennten, an beiden Seiten geöffneten Glasbehältern mit einem Fassungsvermögen von 2.46 Liter (R1 und R2, cf. **Abb. 4.26**). Einer der beiden Behälter enthält die zu analysierende Probe (R1), wohingegen in den Glaskörper R2 isotopenmarkierte Standards injiziert werden. Dies geschieht über einen seitlichen Einlass, der mittels eines Septums verschlossen wird. Das ganze System ist gasdicht. Helium dient als Trägergas und kann durch einen eingebauten Druckminderer im Bereich von 0 bis 200 kPa geregelt werden.

Der Heliumstrom wird über eine Edelstahlleitung (ID 2 mm) zu den Behältern geführt und kurz vor den Behältern in zwei gleiche Teile geteilt (1:1). Vor den Auslässen der Glasbehälter befindet sich je eine Glasfritte (Nr. 3, cf. **Abb. 4.26**), die am Ende von Glasbehälter R1 dazu dient, lose Krumen- bzw. Krustenteile zurückzuhalten. An das Glasgefäß R2 wird die Glasfritte angeschlossen, um beidseitig gleiche Bedingungen zu gewährleisten. Die Auslässe beider Seiten sind durch Magnetventile (Nr. 4, cf. **Abb. 4.26**) verschlossen, die über einen Mikroprozessor (Nr. 8, cf. **Abb. 4.26**, Programm des Mikroprozessors cf. Anhang) angesteuert werden. Die Magnetventile können für eine Durchflusszeit von 5 bis 240 Sekunden geöffnet und anschließend wieder geschlossen werden.

Nach den Magnetventilen werden die geteilten (1:1) Gasströme in einer Mischkammer (Nr. 5, cf. **Abb. 4.26**) wieder zusammengeführt. Der komplette Heliumstrom wird nach der Mischkammer über ein Trockenrohr gefüllt mit Glaswolle und Natriumsulfat (Nr. 6, cf. **Abb. 4.26**) über eine beidseitig geöffnete Kühlfalle (Nr. 7, cf. **Abb. 4.26**) geleitet, die in flüssigen Stickstoff taucht.

Zur Reinigung des Systems werden alle Glasteile (Kühlfalle, Trockenrohr, Mischkammer, Glasbehälter mit Glasfritte) mit heißem Wasser und anschließend mit destilliertem Wasser behandelt und im Trockenschrank bei 140 °C getrocknet. Die Edelstahlleitungen werden 20 Minuten mit Helium bei einem Druck von 150 kPa gespült.

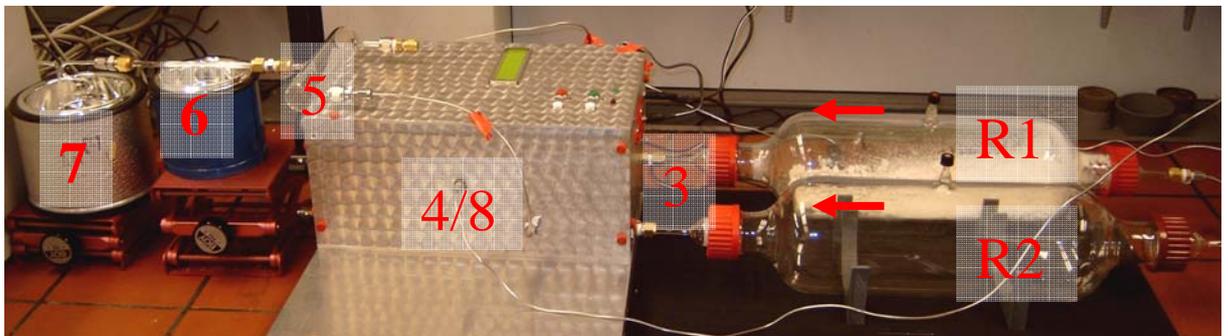
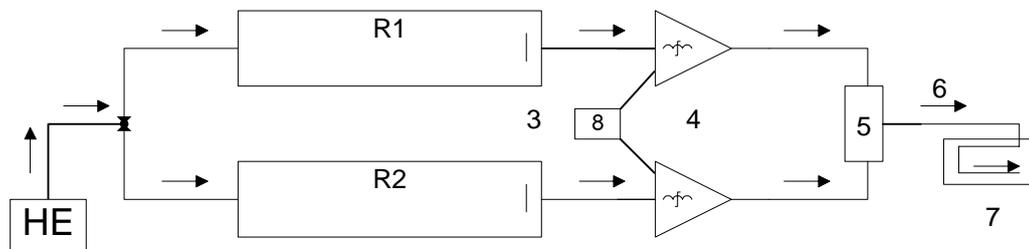


Abb. 4.26 System SHIVA; oben: schematischer Aufbau, unten: Abbildung der Apparatur; Pfeile zeigen Flussrichtung des Heliums an; R1: Probenbehälter, R2: Behälter für isotonenmarkierte Standards, 3: Glasfritten vor den Behältern 4/8: Steuerungseinheit mit Druckminderer, Mikroprozessor und Magnetventilen, 5: Mischkammer, 6: Trockenrohr, 7: Kühlfalle

Zur Gewährleistung gleicher Flusseinstellungen auf beiden Seiten wird der Fluss nach den Magnetventilen auf beiden Seiten separat voneinander gemessen (nicht zu messende Seite mit Blindstopfen verschlossen). Bestimmt wird die Flussrate mittels eines Mass Flow Meters Tylan FM-360 (St. Broadwick/USA), das auf Stickstoff im Bereich zwischen 0 und 1 L linear kalibriert ist. Die Werte werden in Volt angegeben, wobei 5 V 1 L/min bei 0 °C und 1013 mbar entsprechen.

Die Messungen auf beiden Seiten zeigen (cf. **Abb. 4.27**), dass der Fluss im Laufe der Zeit exponentiell abnimmt, und dass die Gesamtflussmenge (ca. 0.8 mL/Min) auf beiden Seiten mit einer Abweichung von $\pm 12\%$ vergleichbar hoch ist.

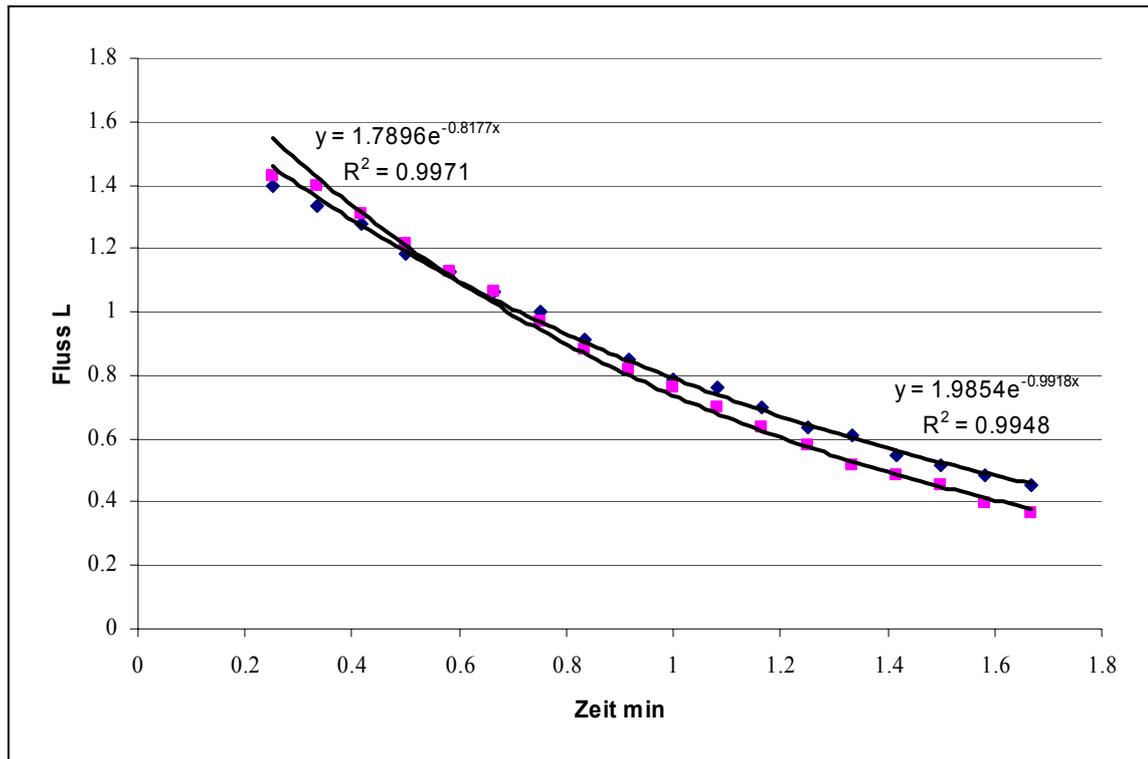


Abb. 4.27 Messung der Heliumflüsse an den Ausgängen der Gefäße R1 (rosa Punkte) und R2 (blaue Punkte) des Systems SHIVA (Messwert alle 5 sec aufgenommen)

Die Wiederfindung der zu quantifizierenden Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin, 3-Methylbutanol, 2-Phenylethanol, Essigsäure, Methional, (E)-2-Nonenal und (E,E)-2,4-Decadienal wird bestimmt, indem in R1 bekannte Konzentrationen undeuterierter Stammlösungen und in R2 bekannte Konzentrationen deuterierter Verbindungen injiziert werden. Nach einer Equilibrierungszeit von 30 Minuten wird für 90 Sekunden angereichert (= ca. 1.1 L He), die Aromastoffe mit Diethylether aus der Kühlfalle eluiert, durch Abblasen mit Stickstoff einkonzentriert und mittels GC-MS vermessen (n=3). Die Wiederfindungsraten für die einzelnen Aromastoffe liegen im Bereich zwischen 73 und 98 % (cf. **Tab. 4.18**).

Tab. 4.18 Wiederfindungsraten bei der SHIVA (n=3)

Aromastoff	Wiederfindung %
2-Acetyl-1-pyrrolin	87
3-Methylbutanol	93
(E)-2-Nonenal	88
Essigsäure	98
2-Phenylethanol	85
Methional	93
(E,E)-2,4-Decadienal	73

4.9.2 Konzentrationen der untersuchten Aromastoffe im Gasraum über Kastenstuten und über Weizenbrot

Die Bestimmung der Essigsäure ist mittels SHIVA nicht möglich. Die Essigsäurekonzentration im Gasraum über Kastenstuten und Weizenbrot wird deshalb mittels statischer Headspaceanalyse (SH) bestimmt.

Mittels SHIVA bzw. mittels SH werden die Konzentrationen aller unter 4.8 beschriebenen Aromastoffe im Gasraum über Krume bzw. Kruste von Kastenstuten und Weizenbrot quantifiziert. Jeder Aromastoff wird mehrfach untersucht (Anzahl der Aufarbeitungen n=2, Anzahl der Messungen je Aufarbeitung m=2). Die in **Tab. 4.19** aufgeführten Ergebnisse stellen Mittelwerte aller Messungen dar. Die Standardabweichung beträgt bei 2-Phenylethanol, Methional und (E,E)-2,4-Decadienal $\pm 10\%$ und bei 2-Acetyl-1-pyrrolin, 3-Methylbutanol und (E)-2-Nonenal $\pm 20\%$. Mehrfachbestimmungen der Essigsäurekonzentration mittels statischer Headspacetechnik ergeben Standardabweichungen von $\pm 17\%$.

Die Konzentrationen der einzelnen Aromastoffe im Gasraum liegen über gelagerter Weizenbrotkruste im Bereich von 1 ng/L Luft für 2-Acetyl-1-pyrrolin und 3070 ng/L Luft für 3-Methylbutanol über frischer Kastenstutenkrume (cf. **Tab. 4.19**).

Tab. 4.19 Konzentrationen (ng/L) ausgewählter Aromastoffe im Gasraum über Kastenstuten bzw. über Weizenbrot

Probe	Fett-zugabe	Back-prozess	Lager-temperatur/ Lagerart	Lager-dauer (Tage)	Bereich	2-Acetyl- 1-pyrrolin	(E,E)-2,4- Deca-dienal	(E)-2- Nonenal	2-Phenyl- ethanol	Methional	Essigsäure	3-Methyl- butanol
						ng/L Luft						
KS	+	Konv.	-	0	Krume	n.b. ^b	74	626	803	28	184	3067
					Kruste	25	n.b.	758	240	41	109	577
KS5	+	Konv.	22 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	43	514	85	26	61	1467
					Kruste	7	n.b.	490	250	28	68	951
KIR	+	IR	-	0	Krume	n.b.	70	804	770	30	166	3078
					Kruste	39	n.b.	629	212	39	81	493
KIR5	+	IR	22 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	53	525	162	28	101	1353
					Kruste	22	n.b.	590	285	30	54	1252
KK5 ^a	+	Konv.	4 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	58	548	766	20	91	2386
					Kruste	16	n.b.	613	399	24	94	1296
B	-	Konv.	-	0	Krume	n.b.	72	660	1079	28	34	2258
					Kruste	2	n.b.	746	371	39	60	658
B5	-	Konv.	22 °C PE-Beutel	5	Krume	n.b.	11	488	90	26	32	2268
					Kruste	1	n.b.	630	402	33	49	1568
KL5 ^a	+	Konv.	22 °C offen	5	Krume	n.b.	24	393	419	19	111	1296
					Kruste	<1	n.b.	311	156	14	31	263

^a hergestellt aus Standardkastenstuten KS durch Lagerung bei 4 °C (KK5) bzw. Lagerung im Leinenbeutel (KL5) bei 22 °C

^b n.b.: nicht bestimmt

4.9.3 Verteilungskoeffizienten der Aromastoffe zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum

Aus den in **Tab. 4.19** dargestellten Aromastoffkonzentrationen im Gasraum über Krume bzw. Kruste sowie den Konzentrationen der Aromastoffe in der Matrix (Krume bzw. Kruste; cf. **Tab. 4.17**) wird ein Verteilungskoeffizient nach **Formel 4.2** bzw. **Formel 4.3** in Anlehnung an Buttery et al. [117] berechnet.

$$\log K_{Krume / Gasraum} = \frac{\text{Konzentration Aromastoff in Krume } (\mu\text{g/kg})}{\text{Konzentration Aromastoff im Gasraum über Krume } (\text{ng/L})}$$

Formel 4.2

$$\log K_{Kruste / Gasraum} = \frac{\text{Konzentration Aromastoff in Kruste } (\mu\text{g/kg})}{\text{Konzentration Aromastoff im Gasraum über Kruste } (\text{ng/L})}$$

Formel 4.3

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten sind in den **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21** dargestellt.

Tab. 4.20 Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ berechnet nach **Formel 4.2**

Probe	Fettzugabe	Backprozess	Lager-temperatur/ Lagerart	Lager-dauer (Tage)	Essigsäure	3-Methyl- butanol	(E,E)-2,4- Decadienal	2-Phenyl- ethanol	Methional	(E)-2- Nonenal
KS	+	Konv.	-	0	2.94	1.08	0.69	0.45	0.32	-0.37
KS5	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	5	3.43	1.25	0.78	1.43	0.30	-0.55
KIR	+	IR	-	0	2.96	1.11	0.48	0.46	0.22	-0.52
KIR5	+	IR	22 °C/PE-Beutel	5	3.25	1.36	0.37	1.08	0.27	-0.55
KK5 ^a	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	5	3.32	1.12	0.14	0.43	0.32	-0.44
B	-	Konv.	-	0	3.72	1.49	0.27	0.40	0.23	-0.70
B5	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	5	3.68	0.73	0.78	1.40	0.21	-1.26
KL5 ^a	+	Konv.	22 °C/offen	5	n.b.	1.21	n.b.	0.72	0.29	-0.81

^a hergestellt aus Standardkastenstuten KS durch Lagerung bei 4 °C (KK5) bzw. offene Lagerung (KL5)

Tab. 4.21 Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ berechnet nach **Formel 4.3**

Probe	Fettzugabe	Backprozess	Lager-temperatur/ Lagerart	Lager-dauer (Tage)	Essigsäure	3-Methyl- butanol	2-Acetyl- 1-pyrrolin	2-Phenyl- ethanol	Methional	(E)-2- Nonenal
KS	+	Konv.	-	0	3.16	0.91	-0.49	0.58	0.17	-0.86
KS5	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	5	3.40	1.07	0.06	0.51	-0.24	-0.95
KIR	+	IR	-	0	3.21	1.00	-0.64	0.66	0.16	-0.77
KIR5	+	IR	22 °C/PE-Beutel	5	3.46	1.14	-0.44	0.54	-0.27	-1.00
KK5 ^a	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	5	3.26	1.51	n.b.	0.26	0.29	-0.62
B	-	Konv.	-	0	3.43	1.11	0.00	0.45	0.18	-1.19
B5	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	5	3.63	1.18	n.b.	0.31	-0.09	-1.42
KL5 ^a	+	Konv.	22 °C/offen	5	n.b.	1.03	n.b.	0.60	0.08	-0.51

^a hergestellt aus Standardkastenstuten KS durch Lagerung bei 4 °C (KK5) bzw. offene Lagerung (KL5)

Im Folgenden werden die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Aromastoffe zwischen Matrix (Kruste/Kruste) und Gasraum in Abhängigkeit von der jeweiligen Kastenstutenmodifikation und der Lagerdauer dargestellt.

2-Acetyl-1-pyrrolin

Bei dem bei 4 °C bzw. bei dem offen gelagerten Kastenstuten und auch bei dem fünf Tage gelagerten Weizenbrot ist der Gehalt an 2-Acetyl-1-pyrrolin in der Kruste unter der Nachweisgrenze von 0.5 µg/kg Trockenmasse. Demnach kann bei diesen Proben keine Aussage über den Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ und damit über den Einfluss des Fettgehaltes bzw. der Lagertemperatur bzw. der Lagerart auf die Verteilung von 2-Acetyl-1-pyrrolin getroffen werden.

Einfluss der Lagerdauer

Nach fünf Tagen Lagerung ist der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ von 2-Acetyl-1-pyrrolin im Kastenstuten von -0.49 auf 0.06 angestiegen (cf. **Tab. 4.21**). Ein größerer logK-Wert spricht für eine stärkere Bindung des Aromastoffes an die Matrix. Demnach scheint 2-Acetyl-1-pyrrolin durch die Lagerung stärker an die Matrix gebunden zu werden.

Einfluss der Backtechnologie

Bei beiden Backtechnologien (IR/konventionell) steigt der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ durch die Lagerung an. Jedoch ist der Anstieg bei dem mittels konventioneller Backtechnologie hergestellten Kastenstuten KS größer als bei dem mittels IR-Technologie gebackenen Kastenstuten KIR (cf. **Tab. 4.21**). So liegt der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei KS nach fünf Tagen Lagerung bei 0.06, wohingegen der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei KIR -0.4 beträgt (cf. **Tab. 4.21**). Dies deutet darauf hin, dass 2-Acetyl-1-pyrrolin in dem konventionell hergestellten Kastenstuten nach fünftägiger Lagerung besser gebunden wird als in dem IR-gebackenen Kastenstuten. Wie Skjöldebrand et al. [23] zeigen, wird im IR-Ofen die Krustentemperatur von 175 °C in einem zehn Zentimeter dicken Teigstück bereits nach sieben Minuten erreicht, im konventionellen Ofen dagegen erst nach 15 Minuten. Die unterschiedliche Temperaturführung führt möglicherweise dazu, dass sich die Krustenstruktur des mittels IR-Technologie hergestellten Kastenstutens im Laufe der Lagerung weniger stark verändert als dies bei der konventionellen Technik der Fall ist.

3-Methylbutanol

Einfluss der Lagerdauer

In der Krume und in der Kruste ist ein Anstieg des $\log K$ -Wertes von 3-Methylbutanol nach fünf Tagen Lagerung festzustellen (cf. **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21**). Damit verändert die Lagerdauer die Verteilung von 3-Methylbutanol zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum. 3-Methylbutanol wird demnach im fünf Tage gelagerten Kastenstuten stärker an die Matrix (Krume/Kruste) gebunden als im frischen Kastenstuten.

Einfluss des Fettgehaltes

Der Fettgehalt beeinflusst die Verteilung von 3-Methylbutanol zwischen Matrix (Krume bzw. Kruste) und Gasraum. So ist der $\log K$ in der Krume und in der Kruste von frischem Weizenbrot B größer als von frischem Kastenstuten KS (cf. **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21**). Die Bindung von 3-Methylbutanol an die Matrix ist somit im Weizenbrot stärker als im Kastenstuten. Möglicherweise wird das Bindungsverhalten von 3-Methylbutanol an die Matrix im Kastenstuten durch die vorhandenen Lipide geschwächt. Nach fünf Tagen Lagerung ist der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ im Kastenstuten von 1.08 auf 1.25 angestiegen (cf. **Tab. 4.20**). Dagegen kann in der Weizenbrotkrume ein deutliches Absinken des Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von 1.49 auf 0.73 und damit eine schwächere Bindung von 3-Methylbutanol festgestellt werden (cf. **Tab. 4.20**). In der Kruste steigt der Verteilungskoeffizient in beiden Proben an (cf. **Tab. 4.21**).

Einfluss der Backtechnologie

In beiden Matrices (Krume/Kruste) ist der Verteilungskoeffizient $\log K$ in dem mittels IR gebackenen Kastenstuten KIR größer als in dem mittels konventioneller Technologie hergestellten Kastenstuten KS (cf. **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21**). Im Laufe der Lagerung nimmt der Verteilungskoeffizient sowohl bei KIR als auch KS zu, wobei der Anstieg von $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ bei KIR größer ist als bei KS (cf. **Tab. 4.20**). Somit wird bei KIR eine stärkere Bindung von 3-Methylbutanol an die Matrix (Krume/Kruste) festgestellt als bei konventionell gebackenem Kastenstuten KS.

Einfluss der Lagertemperatur

Die Lagertemperatur beeinflusst die Verteilung von 3-Methylbutanol zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum. So ist der Verteilungskoeffizient in der Krume des bei 4 °C gelagerten Kastenstuten KK mit 1.12 niedriger als bei dem bei 22 °C gelagerten Kastenstuten KS (1.25, cf. **Tab. 4.20**). Der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ von 3-Methylbutanol ist dagegen bei KK deutlich höher als KS (KK: 1.51, KS: 1.07; cf. **Tab. 4.21**).

Einfluss der Lagerart

Wie **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21** zeigen führt die Lagerart nur zu geringen Veränderungen in der Verteilung von 3-Methylbutanol zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum. Bei dem offen gelagerten Kastenstuten KL sind die Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ bzw. $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ in geringem Maße niedriger als bei dem im PE-Beutel gelagerten Kastenstuten KS.

(E)-2-Nonenal

Der Verteilungskoeffizient $\log K$ weist bei (E)-2-Nonenal sowohl in der Krume als auch in der Kruste bei allen Proben negative Werte auf. Die Bindung von (E)-2-Nonenal an die Matrix ist damit schwächer ausgeprägt als bei den anderen untersuchten Aromastoffen. Dabei ist der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei allen Proben, die in PE-Beuteln gelagert wurden, niedriger als $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ (cf. **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21**).

Einfluss der Lagerdauer

In der Kruste des Kastenstutens kann im Laufe der Lagerung nur eine geringe Abnahme des Verteilungskoeffizienten von (E)-2-Nonenal festgestellt werden. In der Krume ist die Veränderung des Verteilungskoeffizienten deutlicher ausgeprägt. So nimmt der $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von -0.37 auf -0.55 ab (cf. **Tab. 4.20**), die Bindung von (E)-2-Nonenal an die Krumenbestandteile wird demnach durch die Lagerung geschwächt.

Einfluss des Fettgehaltes

Die Verteilung von (E)-2-Nonenal zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum wird durch den Fettgehalt beeinflusst. So ist im frischen Weizenbrot B der $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ mit -0.70 deutlich niedriger als im frischen Kastenstuten KS (-0.37, cf. **Tab. 4.20**). Im Laufe der Lagerung sinken sowohl der $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ als auch der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ im Weizenbrot stärker als im Kastenstuten (z.B. $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ B: -1.25, $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ KS: -0.55, cf. **Tab. 4.20**). Ein höherer Fettanteil im Teig führt somit zu einer verstärkten Bindung von (E)-2-Nonenal an die Matrix.

Einfluss der Backtechnologie

Wie **Tab. 4.21** zeigt, beeinflusst die Backtechnologie den Verteilungskoeffizienten von (E)-2-Nonenal zwischen Kruste und Gasraum in nicht nennenswertem Umfang. Dagegen ist der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ in dem frischen, mittels IR gebackenen Kastenstuten KIR höher als in dem konventionell hergestellten Kastenstuten KS (cf. **Tab.**

4.20). Nach fünftägiger Lagerung haben sich die Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von KS und KIR auf den Wert -0.55 angeglichen.

Einfluss der Lagerart

Wird der Kastenstuten offen gelagert, so führt dies zu einem größeren Verteilungskoeffizienten in der Kruste, wohingegen $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei der Lagerung im PE-Beutel absinkt (cf. **Tab. 4.21**). Die Bindung von (E)-2-Nonenal an die Kruste wird demnach durch die offene Lagerung verstärkt.

Essigsäure

Einfluss der Lagerdauer

Wie **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21** verdeutlichen, bewirkt die Lagerung des Kastenstutens einen Anstieg des Verteilungskoeffizienten der Essigsäure. Im Laufe der Lagerung wird die Essigsäure folglich stärker an die Matrix gebunden. Dies bewirkt bei annähernd konstanter Konzentration der Essigsäure in der Matrix (cf. **Tab. 4.17**) einen niedrigeren Essigsäuregehalt im Gasraum über der Probe (cf. **Tab. 4.19**).

Einfluss des Fettgehaltes

Im Weizenbrot wird Essigsäure deutlich stärker an die Matrix (Krume/Kruste) gebunden als im Kastenstuten. Dies wird aus **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21** deutlich. Mit einem $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von 3.72 bzw. 3.68 weist frisches bzw. gelagertes Weizenbrot höhere Verteilungskoeffizienten in der Krume auf als Kastenstuten (2.94 frisch bzw. 3.43 gelagert, cf. **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21**). Vergleichbare Beobachtungen werden in der Kruste gemacht. Auch hier ist der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ im Weizenbrot höher als im Kastenstuten (cf. **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21**). So ist bei vergleichbaren Konzentrationen der Essigsäure in der Matrix (Krume/Kruste) der Gehalt an Essigsäure im Gasraum über dem Weizenbrot niedriger als über dem Kastenstuten und die Bindung von Essigsäure im Weizenbrot besser als im Kastenstuten.

Einfluss der Backtechnologie

Eine deutliche Beeinflussung des Verteilungskoeffizienten durch die Backtechnologie zeigt sich lediglich in der Krume des fünf Tage gelagerten Kastenstutens. Hier ist mit einem $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von 3.25 im mittels IR gebackenen Kastenstuten KIR der Verteilungskoeffizient von Essigsäure niedriger als bei dem mittels konventioneller Technik hergestelltem Kastenstuten KS ($\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$: 3.43, cf. **Tab. 4.20**).

Einfluss der Lagertemperatur

Im Gasraum über der Krume bzw. der Kruste des bei 4 °C gelagerten Kastenstutens KL konnten höhere Konzentrationen an Essigsäure ermittelt werden als über dem bei 22 °C gelagerten Kastenstuten KS (cf. **Tab. 4.19**). Folglich sind auch die Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ bzw. $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei KL niedriger als bei KS (cf. **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21**). Die niedrigere Lagertemperatur scheint somit eine schwächere Bindung der Essigsäure an die Matrix zu bewirken.

2-Phenylethanol

Einfluss der Lagerdauer

Die Lagerung von Kastenstuten führt in der Krume zu einem deutlichen Anstieg des $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von 0.45 im frischen Kastenstuten auf 1.43 nach fünf Tagen (cf. **Tab. 4.20**). Dies zeigt, dass in der Krume des gelagerten Kastenstutens 2-Phenylethanol deutlich stärker gebunden wird als in der frischen Probe. In der Kruste nimmt der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ durch die Lagerung dagegen minimal von 0.58 auf 0.51 ab (cf. **Tab. 4.21**).

Einfluss des Fettgehaltes

Der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von 2-Phenylethanol ist im frischen Weizenbrot B mit dem des Kastenstutens KS vergleichbar (cf. **Tab. 4.20**) und steigt im Laufe der Lagerung bei beiden Proben in ähnlichen Maße an. Dagegen ist $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ des frischen Weizenbrotes mit 0.45 etwas geringer als im Kastenstuten KS ($\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}=0.58$, cf. **Tab. 4.21**) Demnach scheint der Fettgehalt die Verteilung von 2-Phenylethanol zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum nur geringfügig zu verändern.

Einfluss der Backtechnologie

Anhand des $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ kann kaum ein Einfluss der Backtechnologie auf die Verteilung von 2-Phenylethanol zwischen Kruste und Gasraum erkannt werden. Der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ von mittels IR-Technologie hergestelltem Kastenstuten KIR und der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ von konventionell gebackenem Kastenstuten KS weichen nur geringfügig voneinander ab (cf. **Tab. 4.21**). Dagegen ist der $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ bei KIR nach fünf Tagen Lagerung mit 1.08 deutlich niedriger als bei KS (1.43, cf. **Tab. 4.20**). Dies lässt darauf schließen, dass 2-Phenylethanol in der Krume des gelagerten Kastenstutens KIR weniger stark gebunden wird als in der Krume von KS.

Einfluss der Lagertemperatur

Eine Lagerung des Kastenstutens bei 4 °C führt zu einer signifikant höheren Freisetzung von 2-Phenylethanol in den Gasraum über der Kruste im Vergleich zur Lagerung bei 22 °C. Dies wird aus **Tab. 4.20** deutlich. Demnach beträgt der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei dem bei 4 °C gelagerten Kastenstuten KK nur 0.43 gegenüber einem $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ von 1.43 bei 22 °C Lagertemperatur (KS). In der Kruste ist der Unterschied im Verteilungskoeffizienten zwischen den unterschiedlichen Lagertemperaturen weniger stark ausgeprägt ($\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$: KK=0.26 bzw. KS=0.51, cf. **Tab. 4.21**).

Einfluss der Lagerart

Der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ von 2-Phenylethanol ist bei dem offen gelagerten Kastenstuten KL nach fünf Tagen Lagerung niedriger als bei dem im PE-Beutel gelagerten Kastenstuten KS (cf. **Tab. 4.20**). So beträgt der $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei KL 0.43 und bei KS 1.43. In der Kruste ist der Unterschied zwischen KL und KS im Verteilungskoeffizienten nur schwach ausgeprägt (cf. **Tab. 4.21**). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Verteilung und damit auch die Bindung von 2-Phenylethanol an die Kruste von der Lagerart unabhängig ist.

Methional

Der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ von Methional ist unabhängig von Lagerdauer, Fettgehalt, Backtechnologie, Lagertemperatur und Lagerart (cf. **Tab. 4.20**) und schwankt nur minimal zwischen Werten von 0.21 bis 0.32. Demnach scheint das Bindungsverhalten von Methional an die Kruste bei allen Proben annähernd gleich zu sein. Auch in der Kruste sind die Unterschiede im Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bei den mittels unterschiedlicher Backtechnologien (IR/konventionell) hergestellten Proben bzw. bei den Proben mit unterschiedlichem Fettgehalt nur gering. Der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ verändert sich jedoch im Laufe der Lagerzeit. Die Abnahme des Wertes von 0.17 auf -0.24 (cf. **Tab. 4.21**) zeigt, dass Methional in der Kruste durch die Lagerung weniger stark gebunden wird. Wird dagegen die Lagertemperatur von 22 °C auf 4 °C gesenkt, so kann ein lagerbedingter Anstieg des Verteilungskoeffizienten auf 0.29 und damit eine stärkere Bindung von Methional an die Kruste festgestellt werden.

(E,E)-2,4-Decadienal

Einfluss der Lagerdauer

Im Laufe der Lagerung nimmt der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}}$ von (E,E)-2,4-Decadienal von 0.69 auf 0.78 zu (cf. **Tab. 4.20**). Die Lagerung führt demnach zu einer etwas stärkeren Bindung von (E,E)-2,4-Decadienal an die Krume.

Einfluss des Fettgehaltes

Im frischen Weizenbrot ist der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}}$ mit 0.27 niedriger als im frischen Kastenstuten KS (0.69, cf. **Tab. 4.20**). Dies spricht für ein besseres Retentionsverhalten von (E,E)-2,4-Decadienal in der Krume des Kastenstutens im Vergleich zum Weizenbrot. Verantwortlich dafür dürfte der höhere Lipidgehalt des Kastenstutens sein. Nach fünf Tagen Lagerung ist der $\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}}$ bei beiden Proben auf 0.78 angestiegen.

Einfluss der Backtechnologie

Sowohl in der frischen Krume als auch nach fünf Tagen Lagerung ist der Verteilungskoeffizient $\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}}$ bei dem mittels IR-Technologie hergestellten Kastenstuten KIR niedriger als bei dem konventionell gebackenen Kastenstuten KS (cf. **Tab. 4.20**).

Einfluss der Lagertemperatur

Die Verteilung von (E,E)-2,4-Decadienal wird durch die Lagertemperatur beeinflusst. So ist der $\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}}$ bei dem bei 4 °C gelagerten Kastenstuten KL mit 0.14 deutlich niedriger als bei der Lagerung bei 22 °C ($\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}} \text{ KS}=0.78$, cf. **Tab. 4.20**). Bei KL ist der $\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}}$ demnach im Laufe der Lagerung abgefallen, wohingegen er bei KS angestiegen ist ($\log K_{\text{Krume}/\text{Gasraum}}$ im frischen Kastenstuten=0.69, cf. **Tab. 4.20**). Es wird daher vermutet, dass die Lagerung bei 4 °C zu einer Schwächung der Bindung von (E,E)-2,4-Decadienal an die Krumenbestandteile führt.

Fazit:

Wie **Tab. 4.20** bzw. **Tab. 4.21** sowie die oben aufgeführten Darstellungen zeigen, führt die Lagerung zu veränderten Verteilungen der untersuchten Aromastoffe zwischen Matrix (Krume/Kruste) und Gasraum. Änderungen des Verteilungsgleichgewichtes lassen auf Abnahmen bzw. Zunahmen der Bindungsstärke der Aromastoffe an die Matrix schließen. Inwieweit das geänderte Bindungsverhalten auf die Retrogradation des Amylopektins bzw. auf Veränderungen im Wassergehalt zurückgeführt werden kann soll mittels einer PCA-Analyse untersucht werden. Mit Hilfe der Software Unscrambler V. 9.1. (Camo Oslo/Norwegen) wird überprüft, ob eine Korrelation zwischen der Enthalpie (nur in der Krume bestimmt) als Maß für die Retrogradation des Amylopektins bzw. dem Wassergehalt der Proben und dem $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ bzw. $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ festgestellt werden kann (cf. **Abb. 4.28** bzw. **Abb. 4.29**)

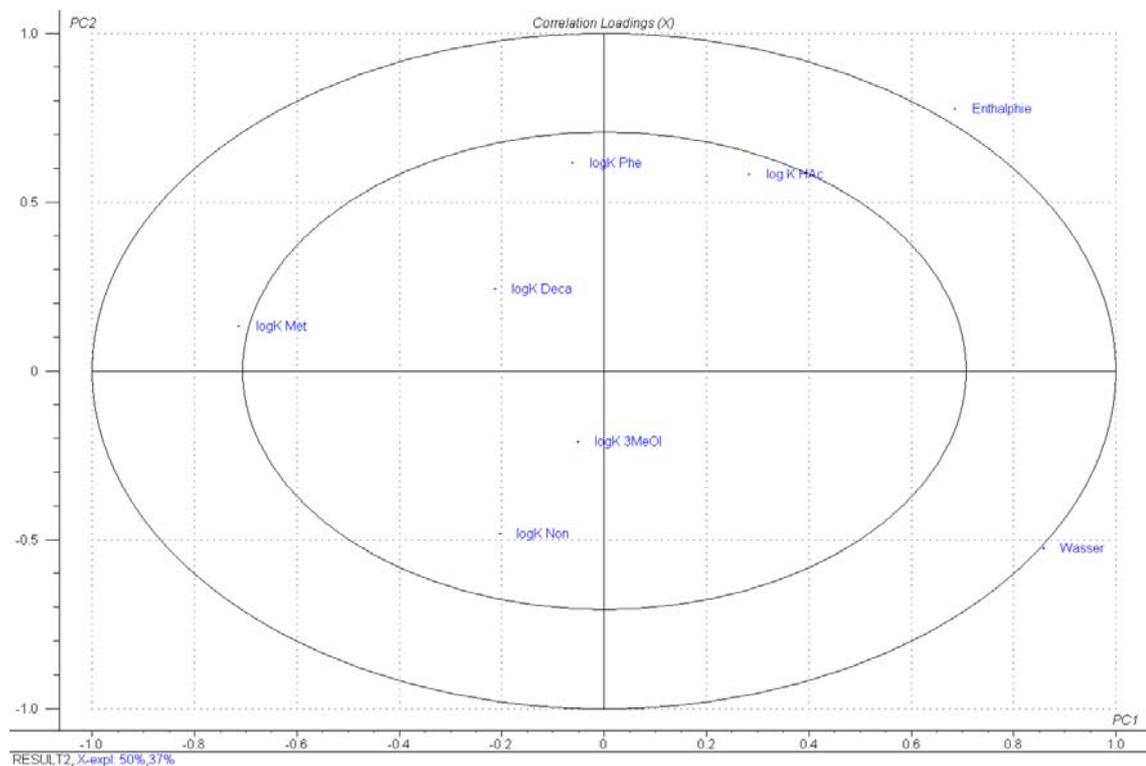
Krume:

Abb. 4.28 Korrelationen zwischen den Parametern Enthalpie, Wassergehalt und dem $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ (PCA, 5 PC's erklären 100 %, Cross Validation), Probenbezeichnung: $\log K$ Phe= $\log K$ 2-Phenylethanol, $\log K$ HAC= $\log K$ Essigsäure, $\log K$ Deca= $\log K$ (E,E)-2,4-Decadienal, $\log K$ Non= $\log K$ (E)-2-Nonenal, $\log K$ Met= $\log K$ Methional

Wie **Abb. 4.28** zeigt, kann in der Krume kein Zusammenhang zwischen den Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von Essigsäure, 3-Methylbutanol, (E)-2-Nonenal, (E,E)-2,4-Decadienal und 2-Phenylethanol und dem Wassergehalt erkannt werden. Ein erhöhter Wassergehalt führt jedoch zu einer Abnahme des $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$ von Methional. Die Enthalpie ΔH zeigt keine Korrelation mit den Verteilungskoeffizienten der untersuchten Aromastoffe. Demnach scheinen die Verteilungskoeffizienten von der Retrogradation des Amylopektins unabhängig zu sein. Eine Überprüfung dieser Annahme ist durch die Untersuchung von Stärkemodelllösungen möglich.

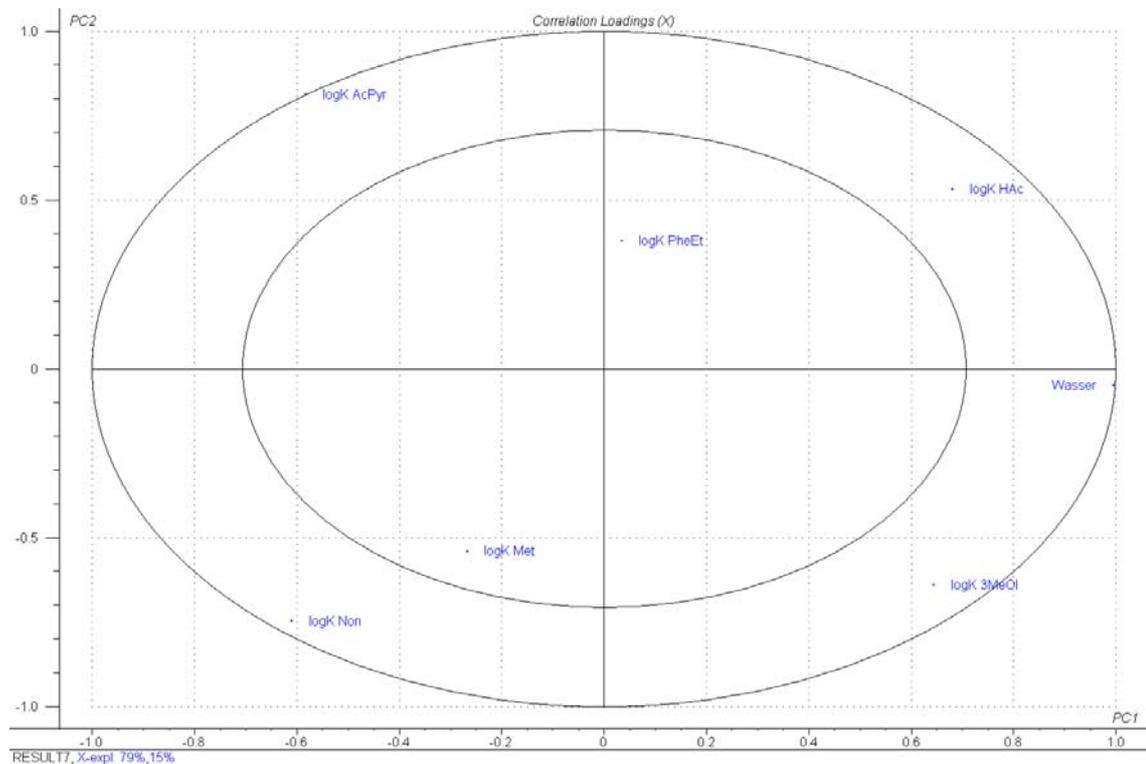
Kruste:

Abb. 4.29 Korrelationen zwischen den Parametern Wassergehalt und $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ (PCA, 3 PC's erklären 99 %, Cross Validation), Probenbezeichnung: $\log K_{\text{Phe}}$ = $\log K$ 2-Phenylethanol, $\log K_{\text{HAc}}$ = $\log K$ Essigsäure, $\log K_{\text{AcPyr}}$ = $\log K$ 2-Acetyl-1-pyrrolin, $\log K_{\text{Non}}$ = $\log K$ (E)-2-Nonenal, $\log K_{\text{Met}}$ = $\log K$ Methional

Abb. 4.29 verdeutlicht, dass die Verteilungsgleichgewichte von 2-Phenylethanol, Methional, (E)-2-Nonenal sowie 2-Acetyl-1-pyrrolin unabhängig vom Wassergehalt in der Kruste sind. Dem gegenüber zeigen Essigsäure und 3-Methylbutanol eine positive Korrelation mit dem Wassergehalt.

4.10 Lagerbedingte Veränderungen des Aromawertes (OAV: odor activity value)

Der Beitrag eines Aromastoffes am Gesamtaroma kann mittels des Aromawertes (OAV: odor activity value) bestimmt werden (cf. **Formel 4.4** bzw. **Formel 4.5**, [34]).

$$OAV_{HS} = \frac{\text{Konzentration Gasraum (ng/L Luft)}}{\text{Geruchsschwellenwert (ng/L Luft)}} \quad \text{Formel 4.4}$$

Neben dem OAV im Gasraum (OAV_{HS}) über der Probe wird der OAV für die Konzentrationen der Aromastoffe in der Krume bzw. in der Kruste von Kastenstuten bzw. Weizenbrot (OAV_E) bestimmt (cf. **Formel 4.5**).

$$OAV_E = \frac{\text{Konzentration Gasraum (ng/L Luft)}}{\text{Geruchsschwellenwert (\mu\text{g/kg Stärke})}} \quad \text{Formel 4.5}$$

Zur Berechnung des OAV_{HS} wird der Geruchsschwellenwert in Luft (ng/L) herangezogen. Für die Berechnung des OAV_E wird der Geruchsschwellenwert der Aromastoffe auf Stärke herangezogen [97]. Da in der Literatur für 3-Methylbutanol kein Geruchsschwellenwert auf Stärke existiert, wurde dieser bestimmt (siehe Abschnitt 3). Der ermittelte Geruchsschwellenwert für 3-Methylbutanol beträgt 200 $\mu\text{g/kg}$ Stärke.

Tab. 4.22 OAV_E-Werte (Krume bzw. Kruste) sowie OAV_{HS}-Werte (über Krume bzw. Kruste)

Aromastoff	Probenbereich	Probenbezeichnung	Fettzugabe	Backprozess	Lagertemperatur Lagerart	OAV _E frisch	OAV _E 5 d	OAV _{HS} frisch	OAV _{HS} 5 d	Schwellenwert Stärke µg/kg	Schwellenwert Luft ng/l ^d
Essigsäure	Krume	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	5	5	3	1	31140 ^b	60
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	5	6	3	2		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	5	6	3	2		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	6	5	1	1		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	5	7	3	2		
	Kruste	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	5	5	2	1		
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	4	5	1	1		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	5	5	2	2		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	5	7	1	1		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	5	n.b. ^a	2	1		
3-Methylbutanol	Krume	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	184	131	53	25	200 ^c	58 ^c
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	198	155	53	23		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	184	209	53	41		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	350	61	39	39		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	184	104	53	22		
		KS-PK	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	191	187	n.b. ^a	n.b. ^a		
	Kruste	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	23	56	10	16		
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	25	86	9	22		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	23	112	10	22		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	42	118	11	27		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	23	14	10	5		
Methional	Krume	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	214	193	140	130	0.27 ^b	0.20
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	186	191	151	140		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	214	154	140	101		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	178	156	140	131		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	214	135	140	93		
	Kruste	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	223	59	207	139		
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	213	57	194	149		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	223	175	207	127		

^a n.b. = nicht bestimmt, ^b Quelle: [97], ^c Quelle: Eigene Bestimmung, ^d Quelle: [110]

Fortsetzung Tab. 4.22 OAV_E-Werte (Krume bzw. Kruste) sowie OAV_{HS}-Werte (über Krume bzw. Kruste)

Aromastoff	Probenbereich	Probenbezeichnung	Fettzugabe	Backprozess	Lagertemperatur Lagerart	OAV _E frisch	OAV _E 5 d	OAV _{HS} frisch	OAV _{HS} 5 d	Schwellenwert Stärke µg/kg	Schwellenwert Luft ng/l ^d
Methional	Kruste	B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	219	100	196	166		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	223	64	207	71		
2-Acetyl-1-pyrrolin	Kruste	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	1084	1112	1242	338	0.0073 ^b	0.02
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	1179	1044	1959	1079		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	1084	n.b. ^a	1242	n.b.		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	241	n.b.	103	n.b.		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	1084	n.b.	1242	n.b.		
2-Phenyl-ethanol	Krume	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	18	18	68	8	125 ^b	12
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	18	15	65	14		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	18	17	68	65		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	22	18	90	8		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	18	18	68	35		
	Kruste	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	7	7	20	21		
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	8	8	18	24		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	7	6	20	33		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	8	7	32	33		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	7	5	20	14		
(E)-2-Nonenal	Krume	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	504	274	174	143	0.53 ^b	3.7
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	462	337	224	146		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	504	372	174	152		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	249	50	183	136		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	504	115	174	109		
	Kruste	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	200	104	210	136		
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	201	111	175	164		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	200	274	210	170		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	91	44	207	175		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	200	7	210	86		
(E,E)-2,4-Decadienal	Krume	KS	+	Konv.	22 °C/PE-Beutel	135	95	568	328	2.7 ^b	0.13
		KIR	+	IR	22 °C/PE-Beutel	78	45	540	408		
		KK	+	Konv.	4 °C/PE-Beutel	135	30	568	445		
		B	-	Konv.	22 °C/PE-Beutel	49	24	552	85		
		KL	+	Konv.	22 °C/offen	n.b.	n.b.	568	183		

^a n.b. = nicht bestimmt, ^b Quelle: [97], ^c Quelle: Eigene Bestimmung, ^d Quelle: [13, 110]

2-Acetyl-1-pyrrolin

Wie **Tab. 4.22** verdeutlicht, zeigt 2-Acetyl-1-pyrrolin verglichen mit den anderen Aromastoffen in der Kruste und im Gasraum über der Kruste den höchsten Aromawert. Im Laufe der Lagerung nimmt der OAV_{HS} von 2-Acetyl-1-pyrrolin bei dem konventionell gebackenen und bei Raumtemperatur gelagerten Kastenstuten KS deutlich stärker ab als bei KIR (IR-gebacken, Lagerung RT). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der sensorischen Untersuchungen, die zeigen, dass der röstige Eindruck bei dem mittels IR-Technologie hergestellten Kastenstuten KIR länger erhalten bleibt als bei KS (cf. **Abb. 4.17**). Das Weizenbrot weißt bereits im frischen Zustand einen deutlich niedrigeren OAV_{HS} auf als die Kastenstuten.

3-Methylbutanol

Der OAV_{HS} von 3-Methylbutanol ist in der Kruste deutlich niedriger als in der Krume. Demzufolge ist das Krumenaroma stärker von 3-Methylbutanol beeinflusst als das Aroma der Kruste. Im Laufe der Lagerung ist über der Kruste eine Zunahme des OAV_{HS} festzustellen, die beim Weizenbrot am stärksten ausgeprägt ist (cf. **Tab. 4.22**). Über der Krume nimmt der Aromawert von 3-Methylbutanol im Laufe der Lagerung ab. Dabei ist der OAV_{HS} von 3-Methylbutanol in der Krume unabhängig von der Backtechnologie sowie von der Lagerart. Auch durch die Lagertemperatur sowie durch den Fettgehalt werden die Werte im Laufe der Lagerung nur geringfügig beeinflusst (cf. **Tab. 4.22**).

(E)-2-Nonenal

Die Aromawerte von (E)-2-Nonenal im Gasraum über der Kruste ist höher als der Aromawert über der Krume (Kruste: 210, Krume 174, cf. **Tab. 4.22**). Im Laufe der Lagerung nimmt der OAV_{HS} sowohl über der Krume als auch über der Kruste ab (cf. **Tab. 4.22**). Der Einfluss, den (E)-2-Nonenal auf das Gesamtaroma der Proben ausübt, sinkt demnach mit der Lagerdauer. Eine deutliche Beeinflussung des OAV_{HS} von (E)-2-Nonenal durch Variation der unterschiedlichen Parameter (Fettgehalt, Backtechnologie, Lagertemperatur und Lagerart) kann nicht erkannt werden.

Methional

Durch die Lagerung nimmt der OAV_{HS} von Methional sowohl über der Krume als auch über der Kruste ab. Die offene Lagerung beeinflusst den Aromawert von Methional im Gasraum über der Kruste im Gegensatz zur Lagerung im PE-Beutel deutlich. So beträgt der OAV_{HS} über der offen gelagerten Probe KL nach fünftägiger Lagerung nur noch 71, wohingegen der Wert über dem im PE-Beutel gelagerten Kastenstuten KS mit 139 fast doppelt so hoch liegt (cf. **Tab. 4.22**). Ein Einfluss der anderen Variationen auf den OAV_{HS} von Methional kann anhand von **Tab. 4.22** nicht erkannt werden.

Essigsäure

Mit Werten von 1 bis 7 sind die Aromawerte von Essigsäure verglichen mit den Aromawerten der anderen Aromastoffe sehr gering. Aus **Tab. 4.22** wird ersichtlich, dass der OAV_{HS} von Essigsäure unabhängig von der Lagerdauer bzw. den anderen Variationen (Backtechnologie, Fettgehalt, Lagertemperatur, Lagerart) annähernd konstant bleibt. Dies lässt vermuten, dass der Einfluss der Essigsäure auf das Gesamtroma der Proben im Laufe der fünftägigen Lagerung unverändert ist.

2-Phenylethanol

Über der Krume der bei Raumtemperatur gelagerten Proben sinkt der Aromawert von 2-Phenylethanol im Laufe der Zeit deutlich (cf. **Tab. 4.22**). Die Abnahme des OAV_{HS} ist dabei unabhängig von der Backtechnologie (IR/konventionell) sowie vom Fettgehalt. Bei dem offen gelagerten Kastenstuten nimmt der OAV_{HS} weniger stark ab als bei der Lagerung im PE-Beutel (cf. **Tab. 4.22**).

(E,E)-2,4-Decadienal

Der Aromawert von (E,E)-2,4-Decadienal kann nur für die Krume berechnet werden, da die Gasraumkonzentration von (E,E)-2,4-Decadienal über der Kruste nicht bestimmt wurde. Es zeigt sich, dass der OAV_{HS} bei allen Proben im Laufe der Lagerung abnimmt. Somit wird das wahrnehmbare Gesamtroma des gelagerten Kastenstutens weniger von (E,E)-2,4-Decadienal beeinflusst als das Aroma des frischen Kastenstutens. Über dem Weizenbrot ist dieser Effekt noch deutlicher, da der OAV_{HS} über Weizenbrot deutlich stärker abnimmt als über dem Kastenstuten (cf. **Tab. 4.22**).

Fazit:

Die Aromawerte, die die Bedeutung von Aromastoffen für das Gesamtaroma widerspiegeln, ändern sich im Laufe der Lagerung in unterschiedlichem Maße. Ein deutlicher Einfluss des Fettgehaltes auf den Aromawert kann für (E,E)-2,4-Decadienal sowie für 2-Acetyl-1-pyrrolin erkannt werden. Die IR-Backtechnologie führt im Vergleich zur konventionellen Backtechnik zu einem langsameren Absinken des Aromawertes von 2-Acetyl-1-pyrrolin. Durch die Lagerdauer und die Lagertemperatur werden die Aromawerte nur geringfügig beeinflusst.

4.11 Korrelation sensorisch bestimmter Attribute mit den Aromawerten

Mit Hilfe der Software Unscrambler V. 9.1. (Camo Oslo/Norwegen) wird überprüft, inwieweit die erhaltenen Aromadaten (OAV_{HS}) mit den Sensorikdaten korrelieren. Dabei werden Krume und Kruste getrennt voneinander untersucht. In der Krume werden die sensorisch bestimmten Attribute säuerlich, hefig und altbacken mittels einer PLS1-Analyse mit den Aromawerten der im Gasraum über der Krume bestimmten Aromastoffe korreliert. Die in der Kruste untersuchten Attribute röstig und altbacken werden ebenfalls im Rahmen einer PLS1-Analyse mit den OAV_{HS} -Werten (Kruste) der quantifizierten Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin, Essigsäure, 3-Methylbutanol, (E)-2-Nonenal, Methional und 2-Phenylethanol in Bezug gesetzt.

Kruste, Attribut altbacken

Wie aus **Abb. 4.30** deutlich wird, ist das Attribut altbacken in der Kruste positiv mit dem OAV_{HS} von 3-Methylbutanol und 2-Phenylethanol sowie negativ mit den Aromawerten von 2-Acetyl-1-pyrrolin, Methional, Essigsäure und (E)-2-Nonenal korreliert. Die von Schieberle und Grosch [34] geäußerte Vermutung, dass der altbackene Eindruck von Brot mit einem Verlust an röstigen Aromakomponenten und einer gleich bleibenden Konzentration an fettig riechenden Komponenten wie z.B. (E)-2-Nonenal zusammenhängt, kann hier nur teilweise bestätigt werden.

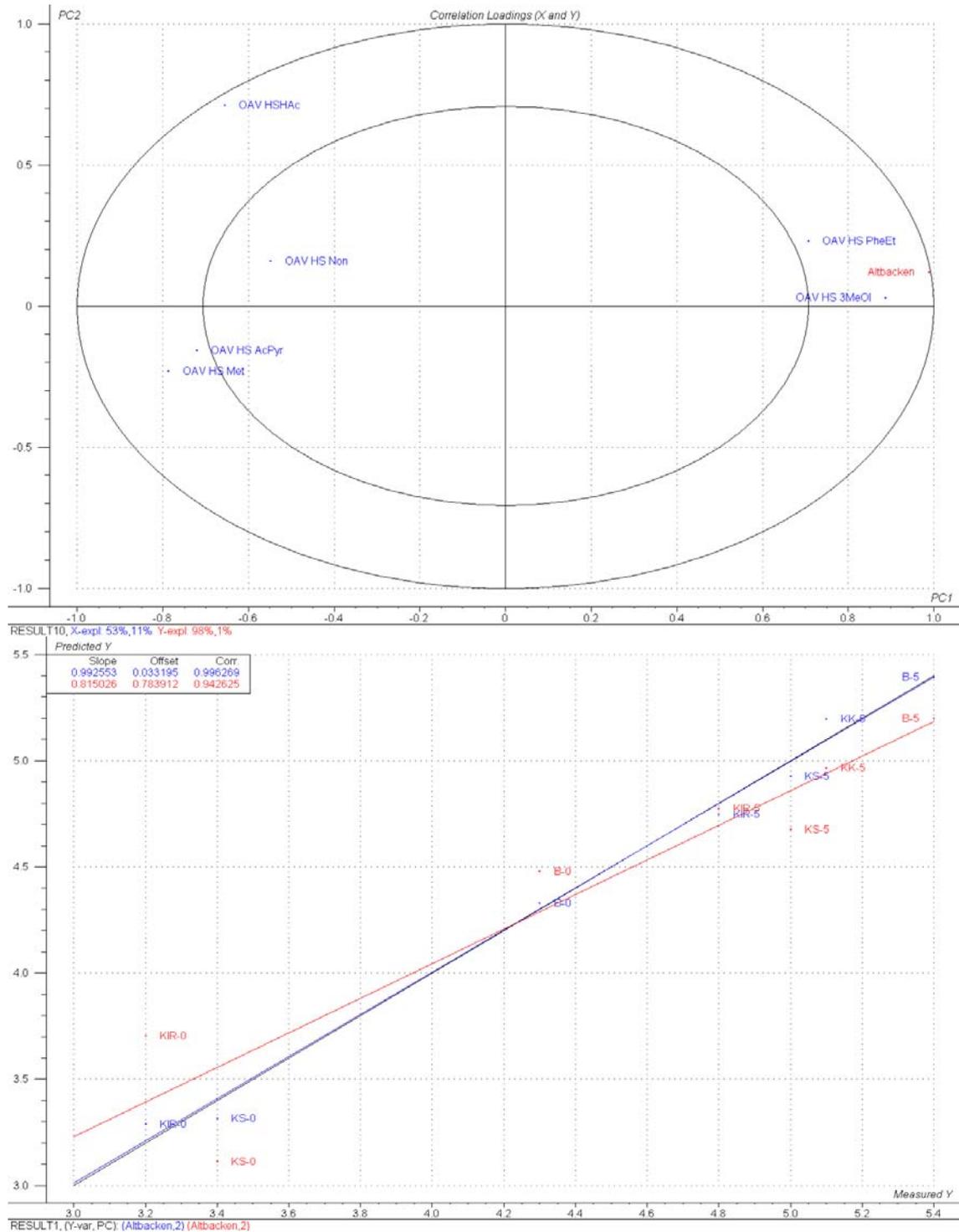


Abb. 4.30 Korrelation zwischen dem Attribut altbacken in der Kruste und den OAV_{HS} -Werten der Aromastoffe im Gasraum (PLS1-Analyse; Cross Validation, x-epl. 53 %); Korrelationskoeffizienten (unten) für Loadings plot (oben): Kalibrierung (rot): 0.9962; Validierung (blau): 0.9426 (unten); Zeichenerklärung: Met: Methional, Non: (E)-2-Nonenal, PheEt: 2-Phenylethanol, AcPyr: 2-Acetyl-1-pyrrolin, HAc: Essigsäure, 3MeOl: 3-Methylbutanol, Probenbezeichnung cf. **Abb. 4.21**

Kruste, Attribut röstig

2-Acetyl-1-pyrrolin korreliert mit dem röstigen Eindruck der Kruste (cf. **Abb. 4.31**). Damit lassen sich Veränderungen des röstigen Eindrucks durch eine Bestimmung der Gasraumkonzentration von 2-Acetyl-1-pyrrolin vorhersagen. **Abb. 4.31** zeigt, dass auch (E)-2-Nonenal sowie Methional den röstigen Eindruck der Proben beeinflusst. Die anderen untersuchten Aromastoffe sind für die Beschreibung des Attributes röstig nicht von Bedeutung.

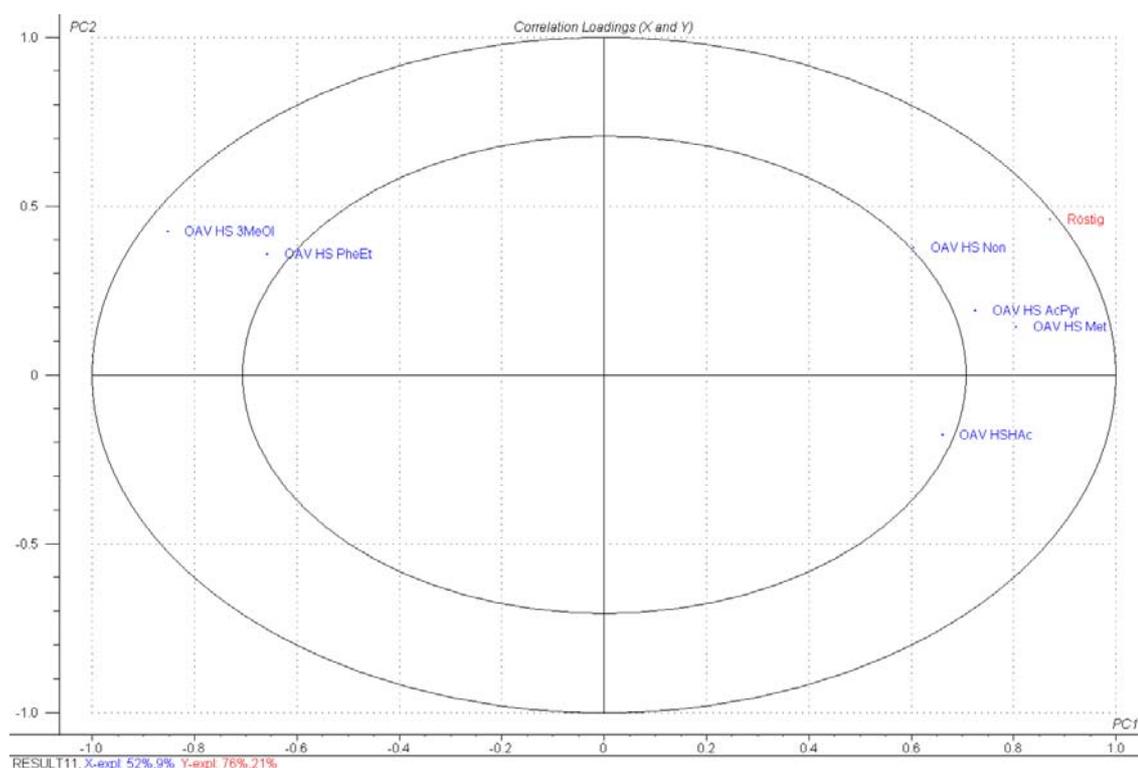


Abb. 4.31 Korrelation zwischen dem Attribut röstig und den OAV_{HS} -Werten der Aromastoffe im Gasraum (PLS1-Analyse; Cross Validation, x-epl. 52 %); Korrelationskoeffizient Kalibrierung: 0.9850; Korrelationskoeffizient Validierung: 0.6632; Zeichenerklärung: Met: Methional, Non: (E)-2-Nonenal, PheEt: 2-Phenylethanol, AcPyr: 2-Acetyl-1-pyrrolin, HAc: Essigsäure, 3MeOl: 3-Methylbutanol

Krume, Attribut altbacken

Der altbackene Eindruck der Krume ist mit den Aromawerten aller untersuchten Aromastoffe in unterschiedlich hohem Maße negativ korreliert. Wie aus **Abb. 4.32** deutlich wird, scheint das Attribut altbacken in der Krume mit dem Aromawert von (E)-2-Nonenal in Verbindung zu stehen. Demnach führt eine niedrigere Konzentration an (E)-2-Nonenal im Gasraum zu einem erhöhten altbackenen Eindruck. Möglicherweise wird die Intensitätszunahme des Attributes altbacken in der Krume durch die Abnahme und Umverteilung der Aromastoffe im Gasraum verursacht.

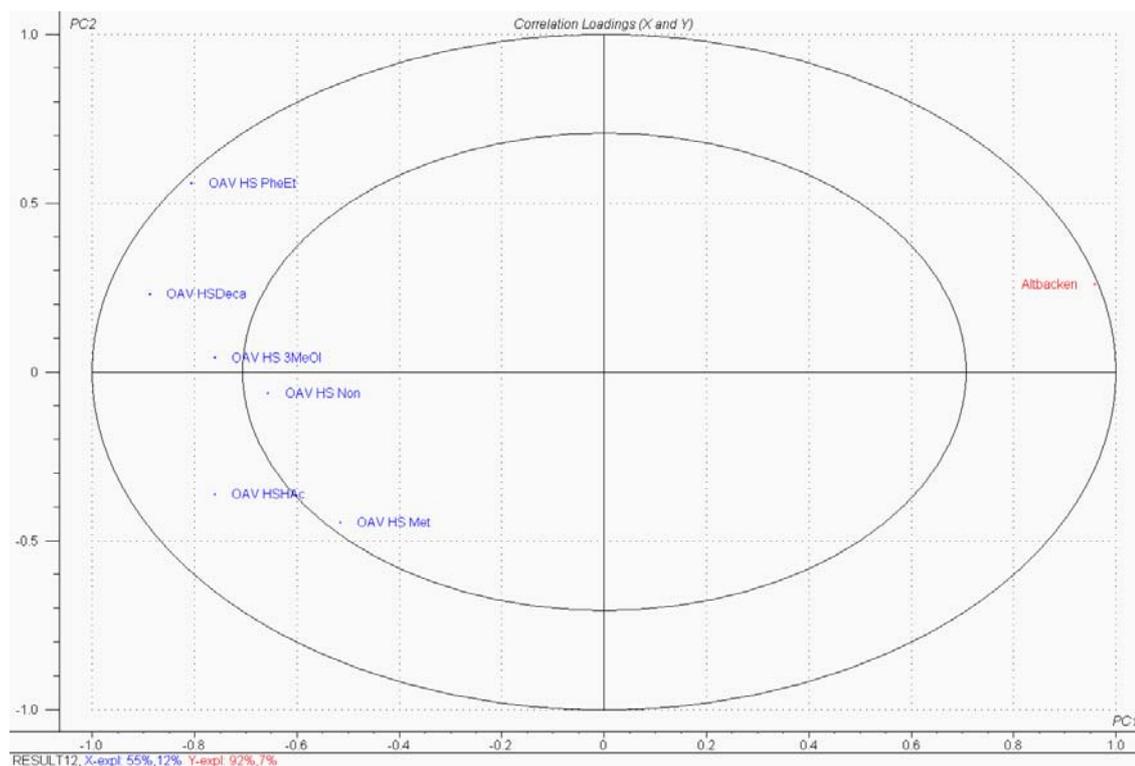


Abb. 4.32 Korrelation zwischen dem Attribut altbacken in der Krume und den OAV_{HS} -Werten der Aromastoffe im Gasraum (PLS1-Analyse; Cross Validation, 2 PC, x-epl. 55 %); Korrelationskoeffizient Kalibrierung: 0.9586; Korrelationskoeffizient Validierung: 0.8802; Zeichenerklärung: Met: Methional, Non: (E)-2-Nonenal, PheEt: 2-Phenylethanol, Deca: (E,E)-2,4-Decadienal, HAc: Essigsäure, 3MeOl: 3-Methylbutanol

Krume, Attribut hefig

Der hefige Eindruck der Krume korreliert positiv mit den Aromawerten von 2-Phenylethanol und 3-Methylbutanol. Wie aus **Abb. 4.33** deutlich wird, scheinen die Einflüsse der Aromastoffe aus der Hefegärung jedoch nicht so stark zu sein wie z.B. der Einfluss des Aromawertes von (E,E)-2,4-Decadienal. Es ist davon auszugehen, dass noch andere Aromastoffe, die in der vorliegenden Untersuchung nicht quantifiziert wurden, den hefigen Eindruck mit beeinflussen.

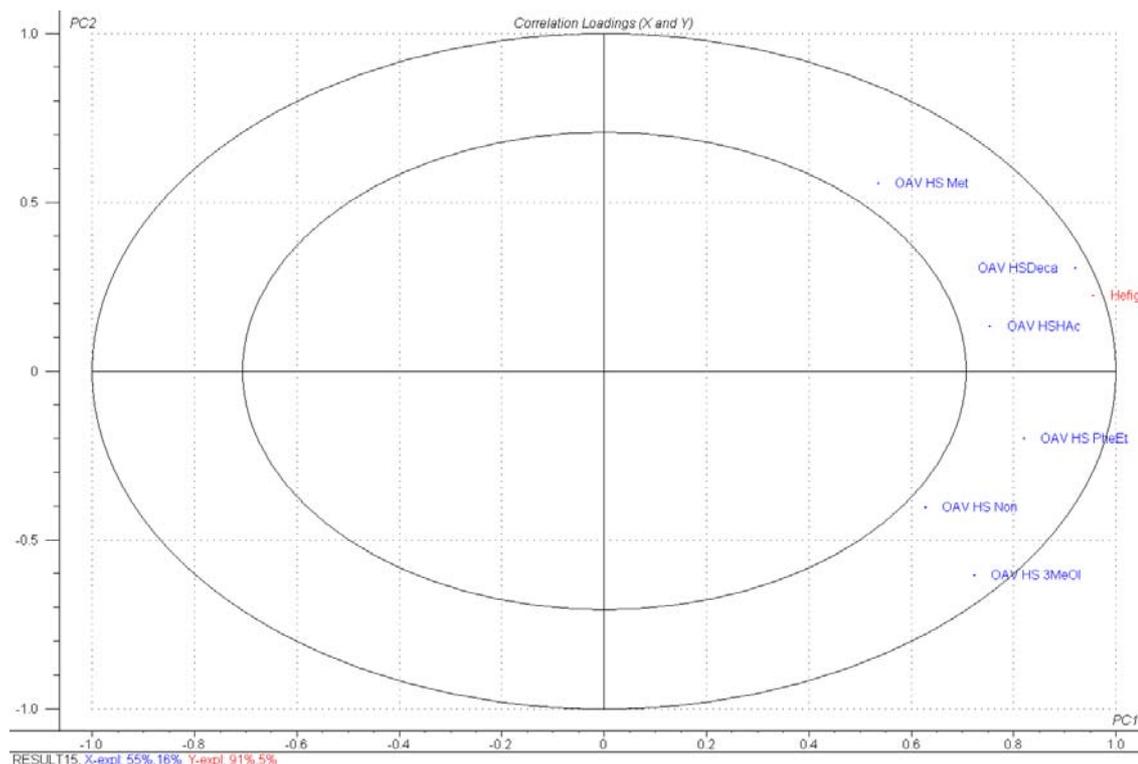


Abb. 4.33 Korrelation zwischen dem Attribut hefig in der Krume und den OAV_{HS} -Werten der Aromastoffe im Gasraum (PLS1-Analyse; Cross Validation, x -epl. 55 %); Korrelationskoeffizient Kalibrierung: 0.9555; Korrelationskoeffizient Validierung: 0.7734; Zeichenerklärung: Met: Methional, Non: (E)-2-Nonenal, PheEt: 2-Phenylethanol, Deca: (E,E)-2,4-Decadienal, HAc: Essigsäure, 3MeOl: 3-Methylbutanol

Krume, Attribut säuerlich:

Zwischen dem Attribut säuerlich und dem Aromawert der Essigsäure besteht keine eindeutige Korrelation (cf. **Abb. 4.34**). Trotz des hohen Gehaltes der Essigsäure in der Krume (cf. **Tab. 4.17**) ist die Essigsäurekonzentration im Gasraum sehr gering. Dies bedeutet, dass die Essigsäure durch die Krumenmatrix in hohem Maße zurückgehalten wird. Der nasal wahrnehmbare säuerliche Eindruck der Brotkrume wird demnach vermutlich durch weitere nicht untersuchte Aromastoffe verursacht.

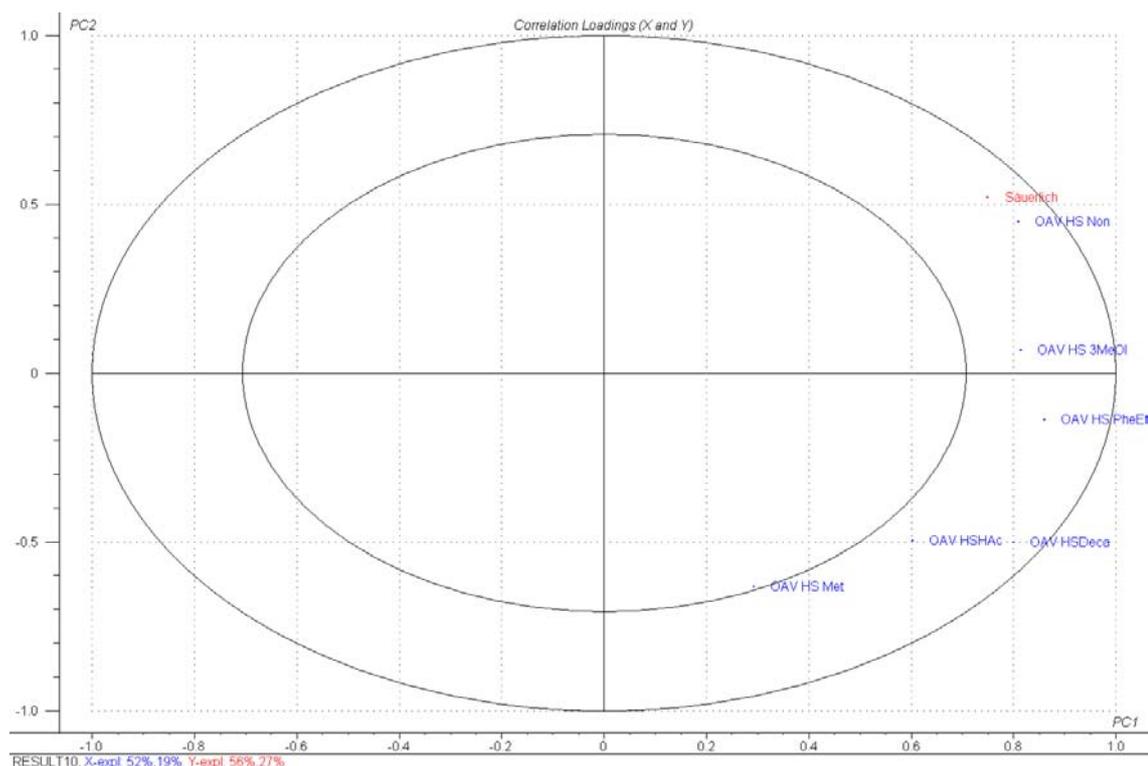


Abb. 4.34 Korrelation zwischen dem Attribut säuerlich in der Krume und den OAV_{HS} -Werten der Aromastoffe im Gasraum (PLS1-Analyse; Cross Validation, x -epl. 52 %); Korrelationskoeffizient Kalibrierung: 0.9122; Korrelationskoeffizient Validierung: 0.3025; Zeichenerklärung: Met: Methional, Non: (E)-2-Nonenal, PheEt: 2-Phenylethanol, Deca: (E,E)-2,4-Decadienal, HAc: Essigsäure, 3MeOl: 3-Methylbutanol

4.12 Einfluss der physiko-chemischen Parameter (Enthalpie, Wassergehalt, Fettgehalt, Lagerdauer, Lagertemperatur, Lagerdauer) auf die sensorische Bewertung von Kastenstuten bzw. Weizenbrot

Krume:

Mit Hilfe der Software Unscrambler V. 9.1. (Camo Oslo/Norwegen) werden in der Krume die Korrelationen zwischen folgenden Parametern untersucht: Attribute säuerlich, hefig und altbacken, sensorische Kennzahl, Wassergehalt, Lagerdauer, Lagertemperatur, Fettgehalt, Elastizität, Enthalpie ΔH (bestimmt mittels DSC), Peaktemperatur (bestimmt mittels DSC), Onsettemperatur (bestimmt mittels DSC). Ziel ist es, die Parameter zu identifizieren, die mit der sensorischen Bewertung der Kastenstuten bzw. Weizenbrote korreliert sind.

Wie **Abb. 4.35** zeigt, werden die in der Krume bestimmten Attribute hefig, säuerlich und altbacken durch die Lagerdauer beeinflusst. So nimmt mit steigender Lagerdauer der altbackene Eindruck zu, wohingegen die sensorische Kennzahl und der hefige und säuerliche Eindruck abnehmen. Die sensorischen Attribute hefig, säuerlich und altbacken sowie die sensorische Kennzahl sind dabei unabhängig von der Lagertemperatur sowie vom Wassergehalt.

Im Vergleich zur Lagerdauer ist der Einfluss des Fettgehaltes weniger stark ausgeprägt. So bewirkt ein hoher Fettgehalt einen stärkeren hefigen und säuerlichen und einen schwächeren altbackenen Eindruck. Der Fettgehalt senkt dabei die Krumenfestigkeit. Dies wirkt sich wiederum positiv auf die sensorische Kennzahl sowie den hefigen Eindruck aus.

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Enthalpie auch die Krumenfestigkeit steigt (cf. **Abb. 4.35**) und dass die Parameter Enthalpie und Krumenfestigkeit positiv mit dem altbackenen Eindruck der Krume und negativ mit den Attributen hefig und säuerlich korreliert sind. Auch die sensorische Kennzahl nimmt mit zunehmender Enthalpie ΔH bzw. Krumenfestigkeit ab.

Die Backtechnologie zeigt keinen Zusammenhang mit den untersuchten sensorischen Attributen der Krume bzw. auf deren lagerbedingten Veränderungen (cf. **Abb. 4.35**).

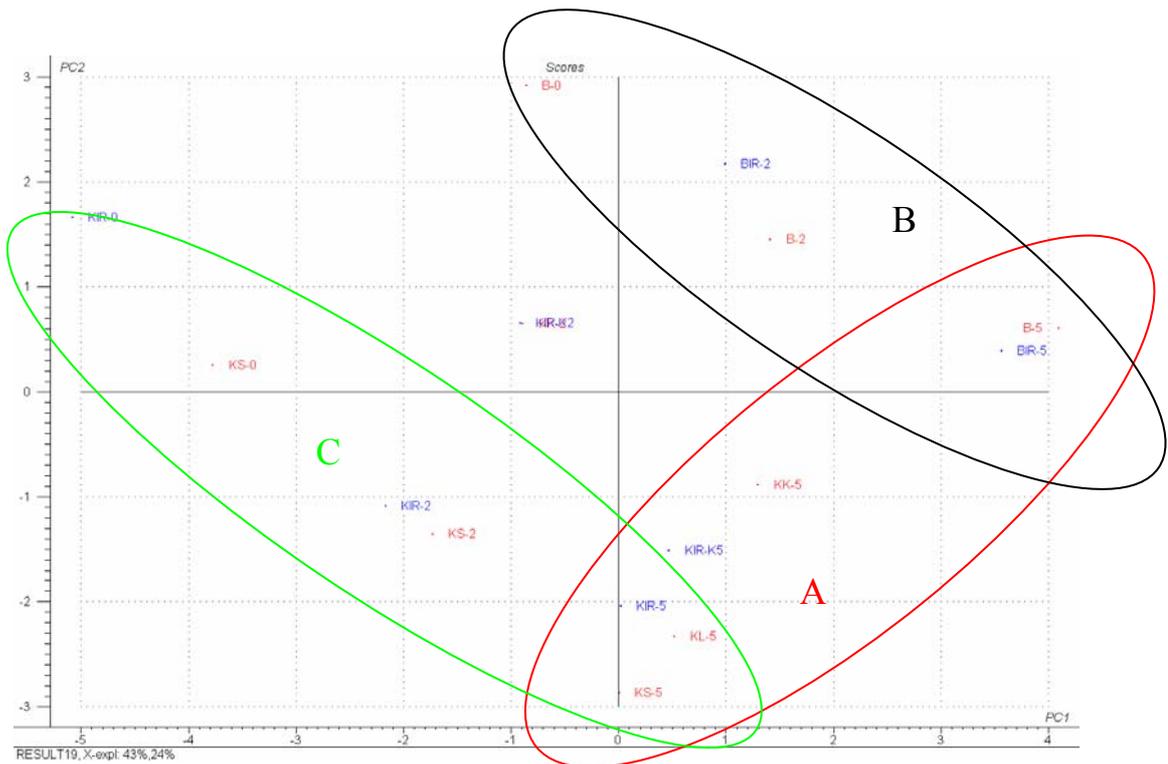
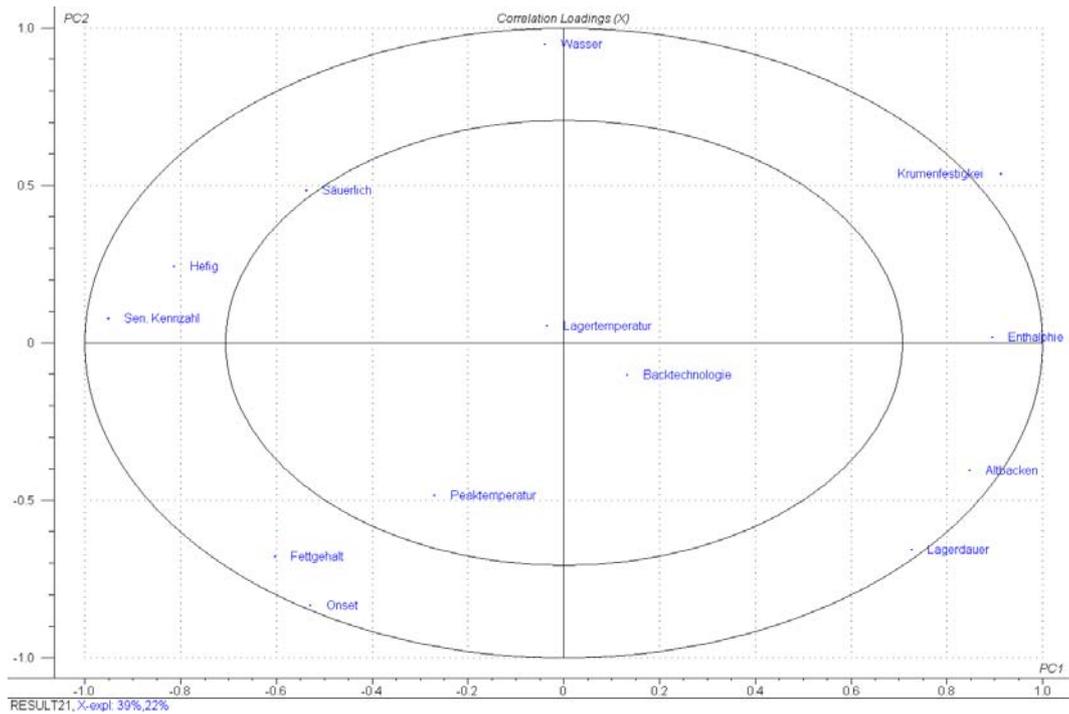


Abb. 4.35 Korrelationen zwischen physiko-chemischen Parametern und den sensorischen Eindrücken der Krume (PCA, 4 PC's erklären 98 %, Cross Validation), oben: Darstellung der Korrelationen, unten: Probengruppierung, (A/B/C: cf. Text) rot = konventionelle Backtechnologie, blau = IR-Backtechnologie; Zahlen: Lagerdauer (0, 2 bzw. 5 Tage) Probenbezeichnung: KS-0/2/5=Standardkastenstuten, KIR-0/2/5=Kastenstuten IR-gebacken, B-0/2/5=Weizenbrot, KK-2/5= Kastenstuten kühl gelagert, KIR-K-2/5= Kastenstuten IR-gebacken kühl gelagert, BIR-2/5=Weizenbrot IR-gebacken, KL-5: Kastenstuten offen gelagert

Mit steigender Enthalpie ΔH (bestimmt mittels DSC) der Krume steigt auch der altbackene Eindruck der Krume. Dem gegenüber steht eine Abnahme des hefigen und säuerlichen Eindrucks. Die gemessene Enthalpie ist ein Maß für die Rekristallisation des Amylopektins [20]. Dies bedeutet, dass amorphe Bereiche in kristalline Strukturen übergehen. Möglicherweise werden bei diesem Prozess Aromastoffe in die sich bildenden Stärkekristalle eingeschlossen. Dadurch verringert sich die Konzentration der Aromastoffe im Gasraum über der Probe. Dies führt zu einer sinkenden Aromaintensität der Proben. Eine Bestätigung dieser Theorie ist erst durch weitere Untersuchungen von Stärke-Aromastoff-Modellen möglich.

Die in **Abb. 4.35** (unten) rot gekennzeichneten Proben A weisen demnach einen hohen altbackenen Eindruck bei einem schwach ausgeprägten säuerlichen bzw. hefigen Attribut auf. In der **Abb. 4.35** zeigt sich auch der Einfluss des Fettgehaltes. Dieser nimmt von links unten nach rechts oben ab. Bei den schwarz markierten Proben B handelt es sich demnach um die Weizenbrote, bei denen aufgrund des niedrigen Fettgehaltes der altbackene Eindruck sowie die Krumenfestigkeit und die Enthalpie im Laufe der Lagerung in hohem Maße zunehmen. Dieser Prozess ist bei den grün markierten Kastenstuten, die bei Raumtemperatur gelagert werden, weniger stark ausgeprägt.

Kruste:

In der Kruste wird untersucht, inwieweit die sensorische Wahrnehmung der Kruste mit den Parametern Wassergehalt, Lagerdauer, Lagertemperatur, Fettgehalt und dem Einfluss der Backtechnologie korrelieren (cf. **Abb. 4.36**).

Der Aromaeindruck der Kruste ist in hohem Maße von der Lagerdauer sowie vom Wassergehalt abhängig (cf. **Abb. 4.36**). So führt eine lange Lagerung zu einem stark altbackenen Eindruck in Zusammenhang mit einer Abnahme des röstigen Attributes bzw. der sensorischen Kennzahl. Die sensorisch wahrnehmbaren Veränderungen werden dabei durch den zunehmenden Wassergehalt beeinflusst. In der Kruste liegt der Anteil an unverkleisterter Stärke bei ca. 40 % [25]. Mittels ^{13}C -NMR konnte Stärke des V-Typs nachgewiesen werden. Diese wird durch Einschlussverbindungen wie z.B. Aromastoffe bzw. Lipide stabilisiert. Wird das stabilisierende Molekül entfernt, kann die V-Konformation in Gegenwart von Wasser in die B-Konformation übergehen [16]. Möglicherweise ist dieser Prozess reversibel, d.h. durch den Anstieg des Wassergehaltes in der Kruste verändert sich die Stärkestruktur und die eingeschlossenen Aromastoffe werden freigesetzt. Dies führt zu einer veränderten Aromaintensität und zu einer Veränderung des Gesamtaromaeindrucks. Wie **Abb. 4.36** weiter zeigt, ist der Einfluss des Fettgehaltes, der

Lagertemperatur sowie der Backtechnologie auf den röstigen bzw. altbackenen Eindruck der Kruste gering.

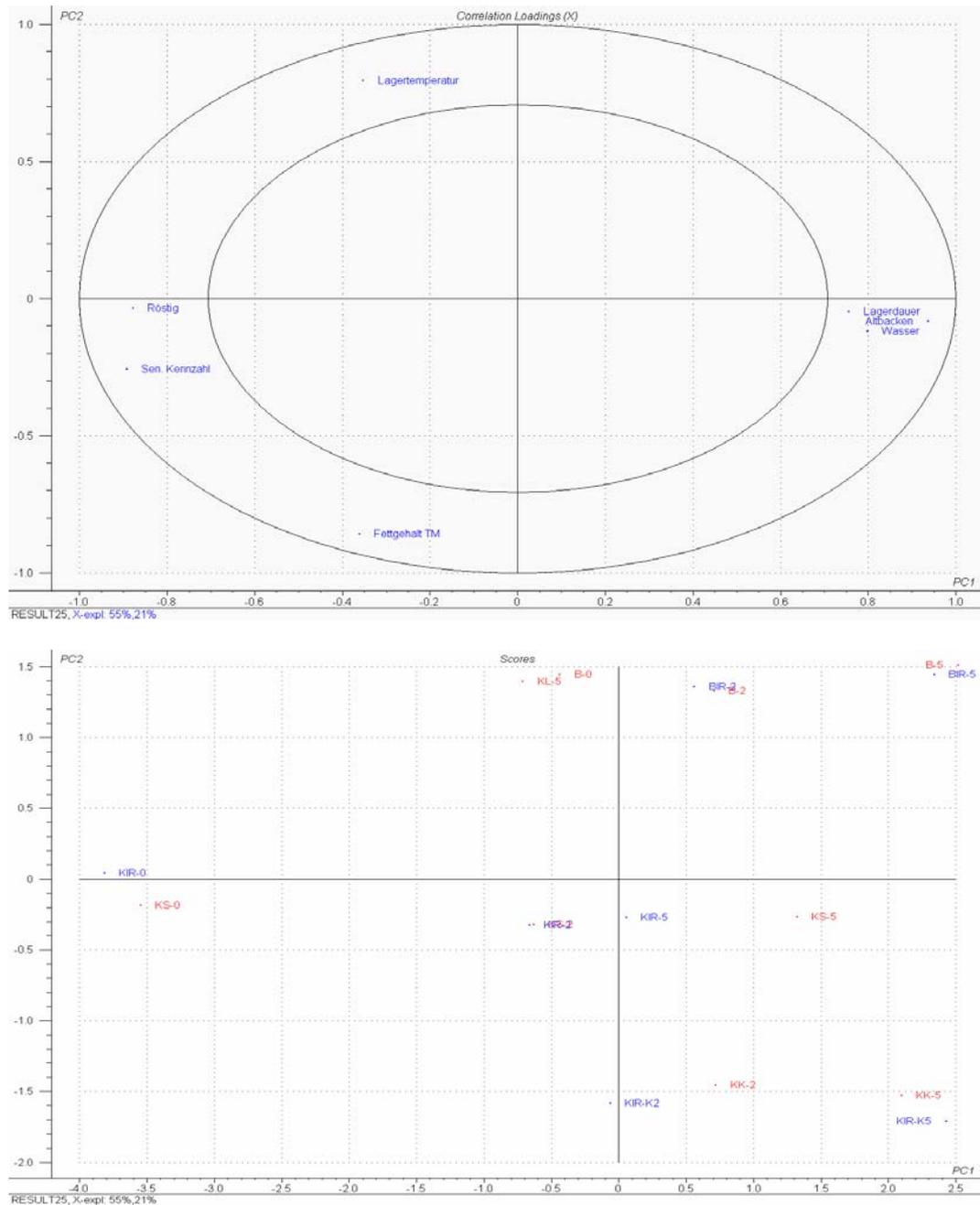


Abb. 4.36 Korrelationen zwischen den untersuchten Parametern und den Attributen röstig, altbacken und der sensorischen Kennzahl der Kruste (PCA, 4 PC's erklären 98 %, Cross Validation), oben: Darstellung der Korrelationen, unten: Probengruppierung, rot = konventionelle Backtechnologie, blau = IR-Backtechnologie; Zahlen: Lagerdauer (0, 2 bzw. 5 Tage) Probenbezeichnung: cf. **Abb. 4.35**

5 Zusammenfassung

Wird Brot gelagert, so steigt die Krumenfestigkeit an und die Kruste verliert an Rösche und Knusprigkeit. Daneben kommt es zu einem Verlust des röstigen Eindrucks, wohingegen die fettige, altbackene Note zunimmt. Die Veränderungen des Aromas werden nicht nur durch Verluste von Aromastoffen verursacht, sondern auch durch Einschlussverbindungen von Aromastoffen in die Stärke. Stärkegebundene Aromastoffe des Backgutes tragen dabei kaum zum Aroma bei, da Diffusionsprozesse der komplexierten Geruchsstoffe aufgrund der Wechselwirkungen mit der Stärke verlangsamt sind. Darüber hinaus bewirkt die Migration von Wasser von der Krume in die Kruste eine Aromaveränderung des Backgutes (Kastenstuten, Weizenbrot).

In der vorliegenden Arbeit wurden Aromauntersuchungen von frischem und gelagertem Kastenstuten (Fettgehalt ca. 11 %) bzw. Weizenbrot (Fettgehalt ca. 2 %) durchgeführt. Zur Klärung der Zusammenhänge der lagerungsbedingten Aromaveränderungen von Kastenstuten und Weizenbrot wurden der Wassergehalt, die Wasserumverteilungsprozesse, der Fettgehalt, die Backtechnologie (Infrarot, konventionell), die Lagertemperatur, die Krumenfestigkeit und die Retrogradation des Amylopektins näher betrachtet. Dabei wurden die Krume und die Kruste der Backwaren getrennt untersucht. Das Ausmaß der Amylopektinretrogradation wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysiert. Neben einer Quantitativen Deskriptiven Analyse (QDA) der Attribute säuerlich, hefig, röstig und altbacken wurden ausgewählte Geruchsstoffe (2-Acetyl-1-pyrrolin, (E)-2-Nonenal, Essigsäure, Methional, 2-Phenylethanol, (E,E)-2,4-Decadienal, 3-Methylbutanol) in der Matrix (Krume/Kruste) sowie im Gasraum über der Matrix (Krume/Kruste) quantifiziert. Für die Quantifizierung im Gasraum wurde eine neue Methode (SHIVA) basierend auf der Stabil-Isotopenverdünnungsanalyse entwickelt.

Die QDA ergab, dass bei einer fünftägigen Lagerung (22 °C und 4 °C) von Kastenstuten und Weizenbrot der altbackene Geruchseindruck zunimmt. Bei fast allen Aromastoffen konnte im Laufe der Lagerung eine Abnahme der Konzentrationen in der Matrix (Krume/Kruste) festgestellt werden. Weiterhin zeigte sich, dass bei einer fünftägigen Lagerung die Verteilungskoeffizienten der Aromastoffe, $\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bzw. $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$, zunehmen. Somit verursachte die Lagerung eine stärkere Komplexierung der Aromastoffe an Matrixbestandteile. Eine Korrelation zwischen den Verteilungskoeffizienten der Aromastoffe ($\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bzw. $\log K_{\text{Krume/Gasraum}}$) und den

Enthalpiewerten ΔH aus den DSC-Messungen wurde nicht festgestellt. Nach den vorliegenden Untersuchungen wurde dagegen ein Zusammenhang zwischen der Lagerzeit, den Enthalpiewerten (ΔH , Ausmaß für die Retrogradation des Amylopektins), der Krumenfestigkeit und dem altbackenen Eindruck gezeigt.

In der Krume wurde eine Beziehung zwischen den sensorisch ermittelten Attributen säuerlich, hefig und altbacken sowie der Retrogradation festgestellt. So nahm mit steigender Retrogradation auch der altbackene Eindruck zu. Dem gegenüber stand eine Abnahme des säuerlichen und hefigen Eindrucks. Weder die Enthalpie ΔH noch der Wassergehalt zeigten eine Korrelation mit den Verteilungskoeffizienten der untersuchten Aromastoffe.

Der altbackene Eindruck der Kruste korrelierte positiv mit dem Wassergehalt, wohingegen das Attribut röstig eine negative Korrelation zum Wassergehalt aufwies. Mit steigendem Wassergehalt in der Kruste nahmen die Verteilungskoeffizienten ($\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$) von 3-Methylbutanol und Essigsäure in der Kruste zu.

Der Fettgehalt beeinflusste das Aroma der Backwaren deutlich. Bei einer QDA wurde festgestellt, dass sich ein hoher Fettgehalt positiv auf das Aroma auswirkt. So wiesen die Kastenstuten (mit Fettzusatz) stärker ausgeprägte hefige und röstige Noten auf als das Weizenbrot (ohne Fettzusatz). In der Kruste von Weizenbrot (2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse) wurden deutlich geringere Gehalte an 2-Acetyl-1-pyrrolin gefunden als im Kastenstuten (8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse). Der Fettgehalt der Backwaren hatte darüber hinaus einen Einfluss auf die Konzentration und die Verteilungskoeffizienten ($\log K_{\text{Kruste/Gasraum}}$ bzw. $\log K_{\text{Krumme/Gasraum}}$) der Aromastoffe. Die Konzentrationen der Gärungsalkohole 3-Methylbutanol und 2-Phenylethanol waren im Weizenbrot doppelt so hoch wie im Kastenstuten. Dagegen waren im Weizenbrot die Konzentrationen der Aromastoffe aus der Lipidoxidation, (E)-2-Nonenal und (E,E)-2,4-Decadienal, gegenüber dem Kastenstuten um das zwei- bis dreifache reduziert. Der höhere Fettanteil verbesserte demnach die Retention von (E)-2-Nonenal und (E,E)-2,4-Decadienal. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein höherer Fettgehalt zu einer langsameren Retrogradation und einer weicherer Krume führt.

Mittels IR-Backtechnologie hergestellte Kastenstuten zeigten kaum wahrnehmbare sensorische Unterschiede zu konventionell gebackenen Proben. Während einer fünftägigen Lagerung wurde bei mittels IR-Technologie gebackenem Kastenstuten festgestellt, dass der röstige Aromaeindruck langsamer abnimmt als im konventionell gebackenen Kastenstuten. Bei IR-gebackenem Kastenstuten war der Wassergehalt sowohl im frischen als auch im gelagerten Zustand signifikant höher als bei konventionell gebackenem Kastenstuten.

Dagegen zeigte sich eine signifikant niedrigere Krumenfestigkeit in der gelagerten, IR-gebackenen Probe.

Ein deutlicher Einfluss der Lagertemperatur auf die sensorisch ermittelten Attribute röstig, säuerlich, hefig, und altbacken bzw. auf die Gehalte der quantifizierten Aromastoffe in der Matrix (Krumen/Kruste) wurde nicht festgestellt. Ebenso konnte keine Veränderung der Enthalpie (ΔH , gemessen mit DSC) bzw. der Krumenfestigkeit durch eine Lagerung bei 4 °C verglichen mit einer Lagerung bei 22 °C festgestellt werden.

6 Literatur

1. Bechtel, W., D. Meisner, and W. Bradley, *The effect of the crust on the staling of bread*. Cereal Chem, 1953. **31**: p. 176.
2. Gray, J.A. and J.N. Bemiller, *Bread Staling: molecular basis and control*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2003. **2**: p. 1-21.
3. Berkowitz, D. and L.E. Oleksyk, *Leavened breads with extended shelf life, U.S. patent 5,059,432*. 1991.
4. Kulp, K. and J.G. Ponte, *Staling of white pan bread - Fundamental causes*. Crc Crit Rev Food Sci Nutr, 1981. **15**(1): p. 1-48.
5. Czuchajowska, Z. and Y. Pomeranz, *Differential scanning calorimetry, water activity, and moisture contents in crumb center and near-crust zones of bread during storage*. Cereal Chem, 1989. **66**(4): p. 305-309.
6. Matissek, R., F.-M. Schnepel, and G. Steiner, *Lebensmittelanalytik - Grundzüge-Methoden-Anwendungen*. Vol. 2. 1992, Berlin: Springer-Verlag.
7. Liu, Q., *Understanding starches and their role in foods*, in *Food Carbohydrates*, S. Cui, Editor. 2005, CRC Press: Boca Raton.
8. Oates, C., *Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis*. Trends in Food Science & Technology, 1997. **8**: p. 375-382.
9. French, D., *Chemical and physical properties of starch*. J. Anim. Sci., 1973. **37**(4): p. 1048-1061.
10. Banks, W. and D.D. Muir, *Structure and chemistry of the starch granule.*, in *The biochemistry of plants*, P.K. Stumpf and E.E. Conn, Editors. 1980, Academic Press: New York. p. 321.
11. Rundle, R.E. and D. French, *The configuration of starch in the starch-iodine complex. III. X-ray diffraction studies of the starch-iodine complex*. J. Am. Chem. Soc., 1943. **65**: p. 1707.
12. Sarko, A. and H.C.H. Wu, *Crystal-structures of a-polymorphs, b-polymorphs and c-polymorphs of amylose and starch*. Starch-Starke, 1978. **30**(3): p. 73-77.
13. *Persönliche Mitteilung durch Professor Dr. Helmut Guth, Bergische Universität Wuppertal*. 2007.
14. Bogracheva, T.Y., Y.L. Wang, and C.L. Hedley, *The effect of water content on the ordered/disordered structures in starches*. Biopolymers, 2001. **58**(3): p. 247-59.
15. Schoch, T., *Starch in bakery products*. Bakers Dig, 1965: p. 48-57.
16. Belitz, H.-D. and W. Grosch, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 4. Auflage 1992, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.
17. Immel, S. and F.W. Lichtenthaler, *The hydrophobic topographies of amylose and its blue iodine complex*. Starch-Starke, 2000. **52**(1): p. 1-8.
18. Gudmundsson, M., *Retrogradation of starch and the role of its components*. Thermochim. Acta, 1994. **246**(2): p. 329-341.
19. Hellman, N.N., B. Fairchild, and F. Senti, *The bread staling problem. Molecular organization of starch upon aging of concentrated starch gels at various moisture level*. Cereal Chem, 1954. **31**: p. 495-504.
20. Karim, A.A., M.H. Norziah, and C.C. Seow, *Methods for the study of starch retrogradation*. Food Chem, 2000. **71**: p. 9-36.
21. Weipert, D., H. Tscheuschner, and E. Windhab, *Rheologie der Lebensmittel*. 1993, Hamburg: Behr's Verlag. 372-374.

22. Oates, C., *Bread microstructure*, in *Bread staling*, P. Chinachoti, Vodovotz, Y., Editor. 2001, CRC Press: New York. p. 149-161.
23. Skjoldebrand, C. and C. Andersson, *A comparison of infrared bread baking and conventional baking*. J Microw Power Electromagn Energy, 1989. **24**(2): p. 91-101.
24. Schoch, T.J. and D. French, *Studies on bread staling. I. The role of starch*. Cereal Chem, 1947. **24**: p. 231-249.
25. Primo-Martin, C., et al., *Crystallinity changes in wheat starch during the bread-making process: Starch crystallinity in the bread crust*. J Cereal Sci, 2007. **45**(2): p. 219-226.
26. Maga, J.A., *Bread flavor*. CRC Crit Rev Food Technol, 1974: p. 55-142.
27. Schieberle, P. and W. Grosch, *Identification of the volatile flavor compounds of wheat bread crust - Comparison with rye bread crust*. Z Lebensm Unters Forsch, 1985. **180**(6): p. 474-478.
28. Martinez-Anaya, M.A., *Enzymes and bread flavor*. J. Agric. Food Chem., 1996. **44**(9): p. 2469-2480.
29. Grosch, W. and P. Schieberle, *Flavor of cereal products - A review*. Cereal Chem, 1997. **74**(2): p. 91-97.
30. Acree, T.E., *Bioassays for flavor*, in *Flavor Science - sensible Principles and Techniques*, T.E. Acree and R. Teranishi, Editors. 1993, Am. Chem. Soc.: Washington, DC. p. 1-20.
31. Schieberle, P. and W. Grosch, *Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable isotope-dilution assay*. J. Agric. Food Chem., 1987. **35**(2): p. 252-257.
32. Schieberle, P. and W. Grosch, *Evaluation of the flavor of wheat and rye bread crusts by aroma extract dilution analysis*. Z Lebensm Unters Forsch, 1987. **185**(2): p. 111-113.
33. Schieberle, P. and W. Grosch, *Changes in the concentrations of potent crust odourants during storage of white bread*. Flavour and Fragrance Journal, 1992. **7**: p. 213-218.
34. Schieberle, P. and W. Grosch, *Potent odorants of the wheat bread crumb - Differences to the crust and effect of a longer dough fermentation*. Z Lebensm Unters Forsch, 1991. **192**(2): p. 130-135.
35. Gassenmeier, K. and P. Schieberle, *Potent aromatic compounds in the crumb of wheat bread (French-type) - Influence of pre-ferments and studies on the formation of key odorants during dough processing*. Eur. Food Res. Technol., 1995. **201**(3): p. 241-248.
36. da Silva, J.A.L., S.M. Castro, and I. Delgadillo, *Effect of gelatinization and starch-emulsifier interactions on aroma release from starch-rich model systems*. J. Agric. Food Chem., 2002. **50**(7): p. 1976-1984.
37. Lubbers, S., et al., *Effect of thickeners on aroma compound behavior in a model dairy gel*. J. Agric. Food Chem., 2007. **55**(12): p. 4835-4841.
38. Rutschmann, M.A. and J. Solms, *Formation of inclusion complexes of starch with different organic compounds. 2. Study of ligand-binding in binary model systems with decanal, 1-naphthol, monostearate and monopalmitate*. Lebensm. Wiss. Technol., 1990. **23**(1): p. 70-79.
39. Rutschmann, M.A. and J. Solms, *The formation of ternary inclusion complexes of starch with menthone and monostearate - a possible food model system*. Lebensm. Wiss. Technol., 1990. **23**(5): p. 451-456.
40. Buleon, A., et al., *Single-crystals of V-amylose complexed with isopropanol and acetone*. Int. J. Biol. Macromol., 1990. **12**(1): p. 25-33.
41. Heinemann, C., et al., *Evidence of starch inclusion complexation with lactones*. J. Agric. Food Chem., 2001. **49**(3): p. 1370-1376.
42. Nuessli, J., et al., *Influence of starch flavour interactions on rheological properties of low concentration starch systems*. Carbohydr Polym, 1995. **28**(2): p. 167-170.

43. Heinemann, C., M. Zinsli, A. Renggli, et al., *Influence of amylose-flavor complexation on build-up and breakdown of starch structures in aqueous food model systems*. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 2005. **38**(8): p. 885-894.
44. Arvisenet, G., A. Voilley, and N. Cayot, *Retention of aroma compounds in starch matrices: Competitions between aroma compounds toward amylose and amylopectin*. *J. Agric. Food Chem.*, 2002. **50**(25): p. 7345-7349.
45. Katz, J., *Gelatinization and retrogradation of starch in relation to the problem of bread staling*, in *Comprehensive Survey of Starch Chemistry*, R. Walton, Editor. 1928, Chemical Catalog CO.: New York. p. 100-117.
46. Fearn, T. and P.L. Russell, *A kinetic-study of bread staling by differential scanning calorimetry - the effect of loaf specific volume*. *J. Sci. Food Agric.*, 1982. **33**(6): p. 537-548.
47. Neukom, H. and W. Rutz, *Observations on starch retrogradation and bread staling*. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 1981. **14**(6): p. 292-295.
48. Patel, B.K., R.D. Waniska, and K. Seetharaman, *Impact of different baking processes on bread firmness and starch properties in breadcrumb*. *J Cereal Sci*, 2005. **42**(2): p. 173-184.
49. Kay, M. and E.M. Willhoft, *Bread staling. IV. Electrical properties of crumb during staling*. *J. Sci. Food Agric.*, 1972. **23**(3): p. 321-331.
50. Hosney, R.C., D. Lineback, and P. Seib, *Role of starch in baked foods*. *Bakers Dig*, 1978. **52**(4): p. 11f.
51. Knightly, W., *The staling of bread: A review*. *Bakers Dig*, 1977. **51**(1): p. 52.
52. Russel, P., *A kinetic study of bread staling by differential scanning calorimetry and compressibility measurements. The effect of added monoglycerides*. *J Cereal Sci*, 1983. **1**: p. 297.
53. Ring, S.G., P. Colonna, K.J. l'Anson, et al., *The gelation and crystallisation of amylopectin*. *Carbohydr. Res.*, 1987. **162**: p. 277-293.
54. Toufeili, I., Y. Habbal, S. Shadarevian, et al., *Substitution of wheat starch with nonwheat starches and cross-linked waxy barley starch affects sensory properties and staling of arabic bread*. *J Sci Food Agric*, 1999. **79**: p. 1855.
55. Miles, M.J., V.J. Morris, and S.G. Ring, *Gelation of amylose*. *Carbohydr. Res.*, 1985. **135**: p. 271-281.
56. Boussingault, J.B., *Experiments to determine the transformation of fresh bread into stale bread*. *Ann. Chim. Phys*, 1852. **36**: p. 490.
57. He, H. and R.C. Hosney, *Changes in bread firmness and moisture during long-term storage*. *Cereal Chem*, 1990. **67**(6): p. 603-605.
58. Primo-Martin, C., A. van de Pijpekam, T. van Vliet, et al., *The role of the gluten network in the crispness of bread crust*. *J Cereal Sci*, 2006. **43**(3): p. 342-352.
59. Baik, M.Y. and P. Chinachoti, *Moisture redistribution and phase transitions during bread staling*. *Cereal Chem*, 2000. **77**: p. 484.
60. Willhoft, E.M., *Bread staling. I. Theoretical study*. *J Sci Food Agric*, 1971. **22**(4): p. 180-185.
61. Lagendijk, J. and H. Pennings, *Relation between complex formation of starch with monoglycerides and the firmness of bread*. *Cereal Sci Today*, 1970. **5**: p. 77-87.
62. Krog, N. and B. Jensen, *Interaction of monoglycerides in different physical states with amylose and their anti-firming effects in bread*. *J Food Technol.*, 1970. **5**: p. 77.
63. Zobel, H. and F. Senti, *The bread staling problem. X-ray diffraction studies on breads containing a cross-linked starch and a heat-stable amylase*. *Cereal Chem*, 1959. **36**: p. 441.

64. Batres, L.V. and P.J. White, *Interaction of amylopectin with monoglycerides in model systems*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1986. **63**(12): p. 1537-1540.
65. Biliaderis, C. and D. Vaughan, *Electron spin resonance studies of starch-water-probe interactions*. Carbohydr Polym, 1987. **7**: p. 51-70.
66. Eliasson, A.C. and G. Ljunger, *Interactions between amylopectin and lipid additives during retrogradation in a model system*. J. Sci. Food Agric., 1988. **44**(4): p. 353-361.
67. Ponte, J., V. DeStefanis, and S. Titcomb, *Effects of some crumb softeners on bread firmness and starch properties of baked bread*. Cereal Sci Today, 1973. **18**: p. 302.
68. Schiraldi, A. and D. Fessas, *Mechanism of staling: An overview*, in *Bread Staling*, V.Y. Chinachoti P., Editor. 2001, CRC Press: Boca Raton. p. 1-17.
69. Jackel, S. and E. Ersoy, *Bread fermentation flavor: development and evaluation*. Bakers Dig, 1961. **35**(4): p. 46.
70. Hatchwell, L.C., *Implication of fat on flavour*, in *Flavour Food Interactions*, L.C. Hatchwell, Editor. 1996. p. 14-23.
71. Naron, D., et al., *Flavor release from mixtures of sodium cyclamat, sucrose and an orange aroma*. J. Agric. Food Chem., 1998. **46**: p. 4963-4968.
72. Terao, J. and S. Matsushita, *Further oxygenated compounds produced from methyl linoleate monohydroperoxides at the process of autoxidation*. Agric Biol Chem, 1975. **39**: p. 397-402.
73. Ginzburg, A., *Application of infrared radiation in food processing*. 1955, London: Lenoard Hill Books.
74. Skjoldebrand, C. and C. Andersson, *Baking using short wave infra-red radiation*, in *Cereals in a European context I. European conference on food Science and Technology*, I.D. Morton, Editor. 1987, VCH: Weinheim. p. 364-376.
75. *Wachtel GmbH & Co.: Anleitung zum Backen mit S&Q (System STIR)*. 2004: Hilden.
76. Zehentbauer, G. and W. Grosch, *Apparatus for quantitative headspace analysis of the characteristic odorants of baguettes*. Z Lebensm Unters Forsch, 1997. **205**(4): p. 262-267.
77. Jia, M.Y., Q.H. Zhang, and D.B. Min, *Optimization of solid-phase microextraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice*. J. Agric. Food Chem., 1998. **46**(7): p. 2744-2747.
78. Stevens, D.J. and G.A.H. Elton, *Thermal properties of starch/water systems. I. Measurement of heat of gelatinization by differential scanning calorimetry*. Starch-Starke, 1971. **26**: p. 255-272.
79. Stute, R. and G. Koniecznyjanda, *DSC investigations of starches.2. Investigations on starch-lipid-complexes*. Starch-Starke, 1983. **35**(10): p. 340-347.
80. Munzing, K. and G. Brack, *DSC-studies of flour confectionery*. Thermochim. Acta, 1991. **187**: p. 167-173.
81. Campas-Baypoli, O.N., et al., *Physicochemical changes of starch in maize tortillas during storage at room and refrigeration temperatures*. Starch-Starke, 2002. **54**(8): p. 358-363.
82. Eliasson, A.-C., *Retrogradation of starch as measured by differential scanning calorimetry*, in *New approaches to research on cereal carbohydrates*. 1985, Amsterdam: Elsevier. p. 93-98.
83. Höhne, G., W. Hemminger, and H. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry - An introduction for practitioners*. 1996, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
84. AACC, *Measurement of bread firmness by universal testing machine*. AACC Method 74-09, 1999: p. 1-4.

85. Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung, *Backversuch - Weizentypenmehl Type 550 (Kastenstuten)*, in *Standardmethoden für Getreide, Mehl und Brot*, Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V., Editor. 1994: Detmold. p. 207-215.
86. *Leitsätze 2000*. 1999, Köln: Deutsches Lebensmittelbuch, Bundesanzeiger Verlag.
87. Schulte, E., *Mikromethode zur schnellen gravimetrischen Bestimmung des Fettgehaltes von Lebensmitteln nach Säureaufschluss*. Deutsche Lebensmittelrundschau, 2001. **97**(3): p. 85-89.
88. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB, *Untersuchung von Lebensmitteln: Sensorische Prüfverfahren (Dreiecksprüfung)*. 2006, L 00.90.7.
89. Stone, H., et al., *Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis*. Food Technol, 1974. **28**(11): p. 24-32.
90. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB, *Untersuchung von Lebensmitteln L 00.90.11/1: Sensorische Prüfverfahren Profilprüfung (Teil I: Konventionelles Profil)*. 2002.
91. Esterbauer, H., *Über die Autoxidation von Linolsäuremethylester in Wasser. III. Chromatographische Auftrennung der wasserlöslichen Reaktionsprodukte*. Fette Seifen Anstrichmittel, 1968. **70**: p. 1-4.
92. Lin, J., et al., *Syntheses of deuterated volatile lipid degradation products to be used as internal standard in isotope dilution assays. I. Aldehyds*. J Agr. Food Chem, 1999. **47**: p. 2813-2821.
93. Schieberle, P., *Primary odorants of pale lager beer. Differences to other beers and changes during storage*. Z Lebensm Unters Forsch, 1991. **193**: p. 558-565.
94. Guth, H. and W. Grosch, *Identification of the character impact odorants of stewed beef juice by instrumental analyses and sensory studies*. J. Agric. Food Chem., 1994. **42**(12): p. 2862-2866.
95. Guth, H. and W. Grosch, *Deterioration of soybean oil - Quantification of primary flavor compounds using a stable isotope-dilution assay*. Lebensm. Wiss. Technol., 1990. **23**(6): p. 513-522.
96. Sen, A. and W. Grosch, *Synthesis of 6 deuterated sulfur-containing odorants to be used as internal standards in quantification assays*. Z Lebensm Unters Forsch, 1991. **192**(6): p. 541-547.
97. Zehentbauer, G. and W. Grosch, *Crust aroma of baguettes - I. Key odorants of baguettes prepared in two different ways*. J Cereal Sci, 1998. **28**(1): p. 81-92.
98. Schiraldi, A., L. Piazza, and M. Riva, *Bread staling: A calorimetric approach*. Cereal Chem, 1996. **73**(1): p. 32-39.
99. Biliaderis, C.G., *The structure and interactions of starch with food constituents*. Can. J. Physiol. Pharmacol., 1991. **69**(1): p. 60-78.
100. Crowley, P., T. Schober, and C. Clarke, *The effect of storage time on texture and crumb grain characteristics of sourdough wheat bread*. Eur. Food Res. Technol., 2002. **214**(6): p. 489-496.
101. Eliasson, A.C. and N. Krog, *Physical properties of amylose monoglyceride complexes*. J. Cereal Sci., 1985. **3**(3): p. 239-248.
102. Jankowski, T. and C.K. Rha, *Retrogradation of starch in cooked wheat*. Starch-Starke, 1986. **38**(1): p. 6-9.
103. Stone, I., *Retarding the staling of bakery products, US patent 2,615,810*. 1952.
104. Chen, P.L., et al., *Nuclear magnetic resonance studies of water mobility in bread during storage*. Lebensm. Wiss. Technol., 1997. **30**(2): p. 178-183.
105. Senti, F. and R. Dimler, *Changes in starch and gluten during aging of bread*. Bakers Dig, 1960. **34**(1): p. 38.
106. Alsberg, C., *The stale-bread problem*. Wheat Stud Food Res Inst, 1936. **12**: p. 221.

107. Pisesookbunterng, W. and B.L. D'Appolonia, *Bread staling studies. I. Effect of surfactants on moisture migration from crumb to crust and firmness values of bread crumb*. Cereal Chem, 1983. **60**(4): p. 298-300.
108. Gil, M.J., M.J. Callejo, and G. Rodriguez, *Effect of water content and storage time on white pan Bread quality: instrument evaluation*. Eur. Food Res. Technol., 1997. **205**: p. 268-273.
109. Murray, J.M., C.M. Delahunty, and I.A. Baxter, *Descriptive sensory analysis: past, present and future*. Food Res. Intern., 2001. **34**(6): p. 461-471.
110. Rychlik, M., P. Schieberle, and W. Grosch, *Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants*. 1998, Garching: DFA.
111. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB, *Untersuchung von Lebensmitteln: Schulung von Prüfpersonen für sensorische Prüfungen*. 1997.
112. Zamora, R. and F. Hidalgo, *Coordinate contribution of lipid oxidation and maillard reaction to the nonenzymatic food browning*. Crc Crit Rev Food Sci Nutr, 2005. **45**: p. 49-59.
113. Mlakar, A. and G. Spiteller, *Reinvestigation of lipid peroxidation of linolenic acid*. Biochim. Biophys Acta, 1994. **1214**: p. 209-220.
114. Schirle-Keller, J.P., G.A. Reineccius, and L.C. Hatchwell, *Flavor interactions with fat replacers: Effect of oil level*. J. Agric. Food Chem., 1994. **59**: p. 813.
115. *Berechnet mittels Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V9.04 für Solaris (copyright 1994-2007 ACD/Labs)*.
116. Neubauer, O. and K. Frommherz, *Über den Abbau der Aminosäuren bei der Hefegärung*. Z Physiol Chem, 1911. **70**: p. 326-331.
117. Buttery, R.G., D.G. Guadagni, and L.C. Ling, *Flavour compounds: volatilities in vegetable oil and oil-water mixtures. Estimation of odour thresholds*. J. Agric. Food Chem., 1973. **21**: p. 198-201.

7 Anhang

7.1 Programmcode des Prozessors für die Ventilschaltung der SHIVA

Compiler: Bascom-AVR Compiler (Version 1.11.8.3, MCS Electronics, Holland)

Prozessor (IC-Baustein): Atmega16

```

$regfile = "m16def.dat"
$crystal = 8000000
$baud = 115200
$hwstack = 32
$swstack = 16
$framesize = 32
Config Lcd = 20 * 2
Config Lcdpin = Pin , Db4 = Portb.4 , Db5 = Portb.5 , Db6 = Portb.6 , Db7 = Portb.7 , E = Portb.3 , Rs =
Portb.2
Config Lcdmode = Port
Config Lcdbus = 4
DdrC = &B00001100
PortC = &B00000000
DdrD = &B11100000
PortD = &B01000000
Config Pind.2 = Input
Config Pind.3 = Input
Config Pind.5 = Output
Cursor Off
Config Timer1 = Timer , Prescale = 256
Const Timervorgabe = 34286
Dim Count_1 As Integer
Enable Interrupts
Dim Rx_char As Byte
Dim My_counter As Integer
On Urx Getchar
My_counter = Count_1
Enable Interrupts
Enable Urx
Waitms 100
Cls
Locate 1 , 1 : Lcd " University of "
Locate 2 , 1 : Lcd " Wuppertal "
Waitms 10000
Cls
Locate 1 , 1 : Lcd "Push Key1 to adjust"
Locate 2 , 1 : Lcd " the purge time "
Waitms 1000
Do
If Pind.4 = 1 Then
Gosub My_counter
End If
If Pind.2 = 1 Then
Gosub My_purge

```

```
End If
Loop
My_counter:
Portd.7 = 1
  Waitms 500
  Portd.7 = 0
Cls
Do
Portc.2 = 1
Portc.3 = 1
Locate 1 , 1 : Lcd "Seconds running: "
Decr My_counter
Lcd My_counter
Waitms 1000
If My_counter = 0 Then
Portc.2 = 0
Portc.3 = 0
Portd.7 = 1
Waitms 500
Portd.7 = 0
Exit Do
End If

  Locate 2 , 1 : Lcd "for sample purge"
Loop

My_purge:
Cls
Do
  Waitms 400
  Locate 1 , 1 : Lcd "Set purge time (sec)"
  Locate 2 , 1 : Lcd "Key2 ok time: " ; Count_1
If Pind.2 = 1 Then
  Count_1 = Count_1 + 5
  Waitms 50
End If

If Count_1 = 245 Then
  Cls
  Waitms 400
  Locate 1 , 1 : Lcd " Maximum purge "
  Locate 2 , 1 : Lcd " time is 240 sec! "
  Waitms 5000
  Locate 1 , 1 : Lcd " Push 'Reset' key "
  Locate 2 , 1 : Lcd "for new time setting"
  Waitms 5000
  Cls
  End If
Loop Until Pind.3 = 1
My_counter = Count_1
If Pind.3 = 1 Then
Cls
Locate 1 , 1 : Lcd "Push 'Start' key for"
Locate 2 , 1 : Lcd " sample purge "
End If
Return
End
```

7.2 Kalibriergeraden

2-Acetyl-1-pyrrolin

Chromatogramm	x	y	y _{berechnet}	Residuen
70328#3	1.57	1.79	2.06	-0.27
70328#4	0.78	1.00	1.09	-0.09
70328#5	0.78	0.92	1.09	-0.17
70328#6	0.78	1.04	1.09	-0.05
70328#7	0.39	0.67	0.60	0.07
70328#8	0.39	0.60	0.60	0.00
70328#9	0.39	0.69	0.60	0.09
70328#10	1.57	2.02	2.06	-0.04
70328#11	1.57	1.94	2.06	-0.12
70328#12	1.57	2.01	2.06	-0.05
70330#7	3.14	4.24	4.01	0.23
70330#8	3.14	4.46	4.01	0.44
70330#9	3.14	4.33	4.01	0.32
70405#5	6.27	7.77	7.91	-0.13
70405#6	6.27	7.75	7.91	-0.16
70405#7	6.27	7.86	7.91	-0.05
70405#12	0.05	0.18	0.18	0.00

Mit:

y

Fläche_{undeutert}/Fläche_{deutert}

x

Konz._{undeutert}/Konz._{deutert}

Residuen

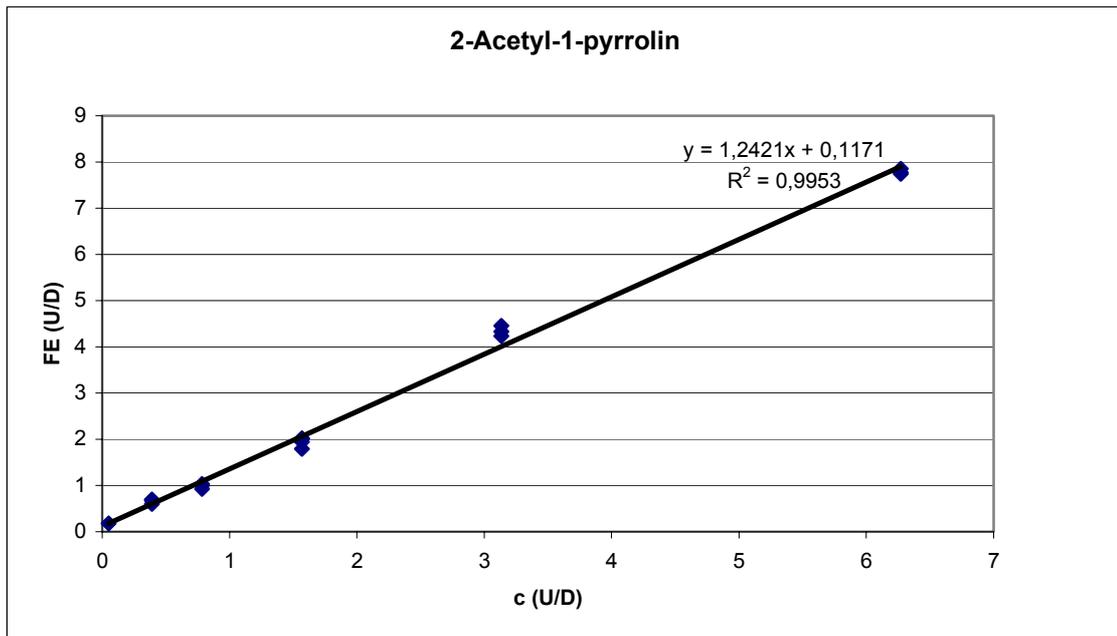
y_{berechnet}-y

m/z undeutert

111

m/z deutert

115/116/117

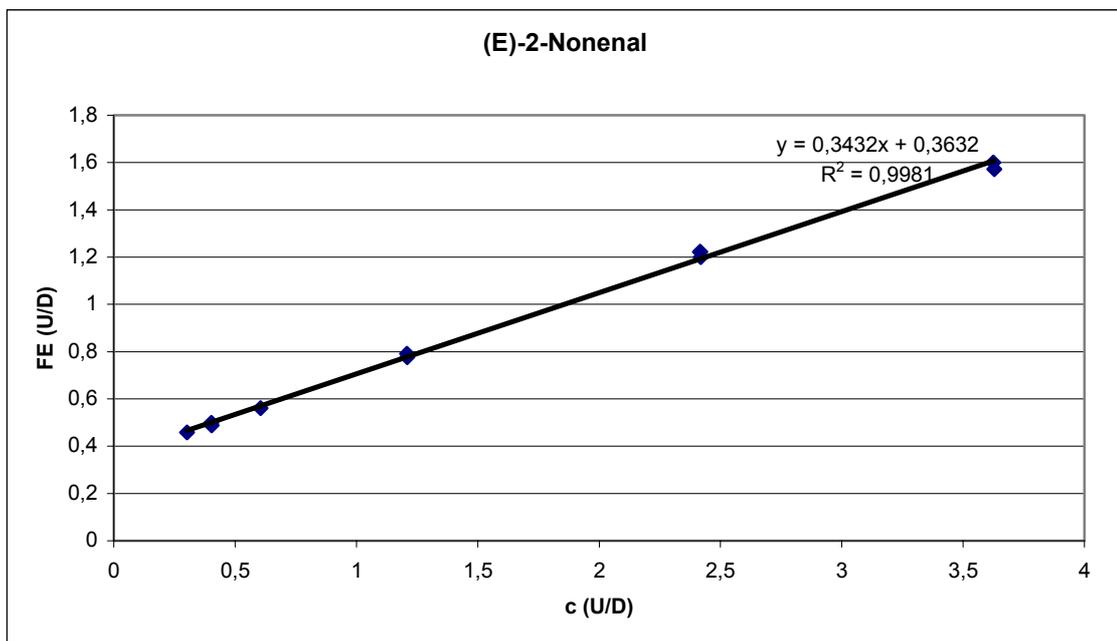


(E)-2-Nonenal

Chromatogramm	x	y	y berechnet	Residuen
60803#3	0.60	0.56	0.57	-0.01
60803#4	0.40	0.50	0.50	0.00
60803#5	0.40	0.49	0.50	-0.01
60803#2	2.42	1.22	1.19	0.03
60803#6	2.42	1.20	1.19	0.01
60803#7	2.42	1.22	1.19	0.03
60804#1	3.63	1.57	1.61	-0.04
60804#2	3.62	1.60	1.61	-0.01
60804#3	1.21	0.78	0.78	0.00
60804#4	1.21	0.79	0.78	0.01
60807#1	0.30	0.46	0.47	-0.01

Mit:

y	Fläche undeutert/Fläche deutert
x	Konz. undeutert/Konz. deutert
Residuen	y berechnet - y
m/z undeutert	111
m/z deutert	113



3-Methylbutanol

Chromatogramm	x	y	y berechnet	Residuen
60803#3	1.32	2.80	2.82	-0.03
60803#4	0.88	2.52	2.40	0.12
60803#5	0.88	2.50	2.40	0.10
60803#2	5.30	6.76	6.68	0.08
60803#6	5.30	6.64	6.68	-0.04
60803#7	5.30	6.61	6.68	-0.07
60804#1	7.95	9.27	9.25	0.02
60804#2	7.95	9.31	9.25	0.06
60804#3	2.65	3.99	4.11	-0.12
60804#4	2.65	3.97	4.11	-0.14
60804#5	0.66	2.20	2.18	0.02
60807#1	0.66	2.17	2.18	-0.01

Mit:

y

Fläche undeutert/Fläche deutert

x

Konz. undeutert/Konz. deutert

Residuen

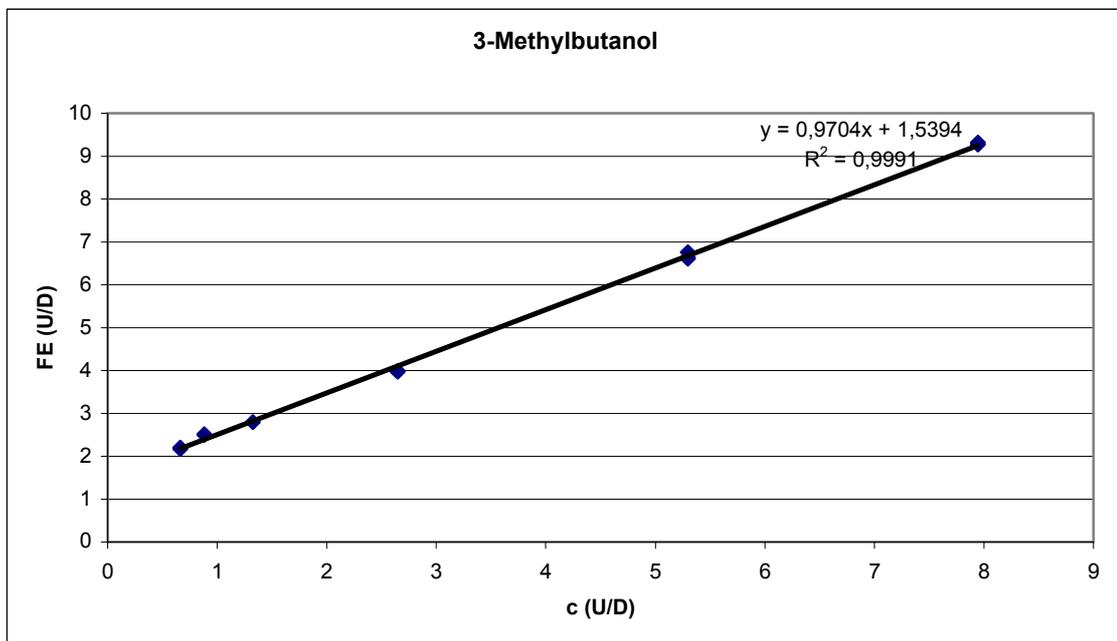
$y_{\text{berechnet}} - y$

m/z undeutert

70

m/z deutert

72

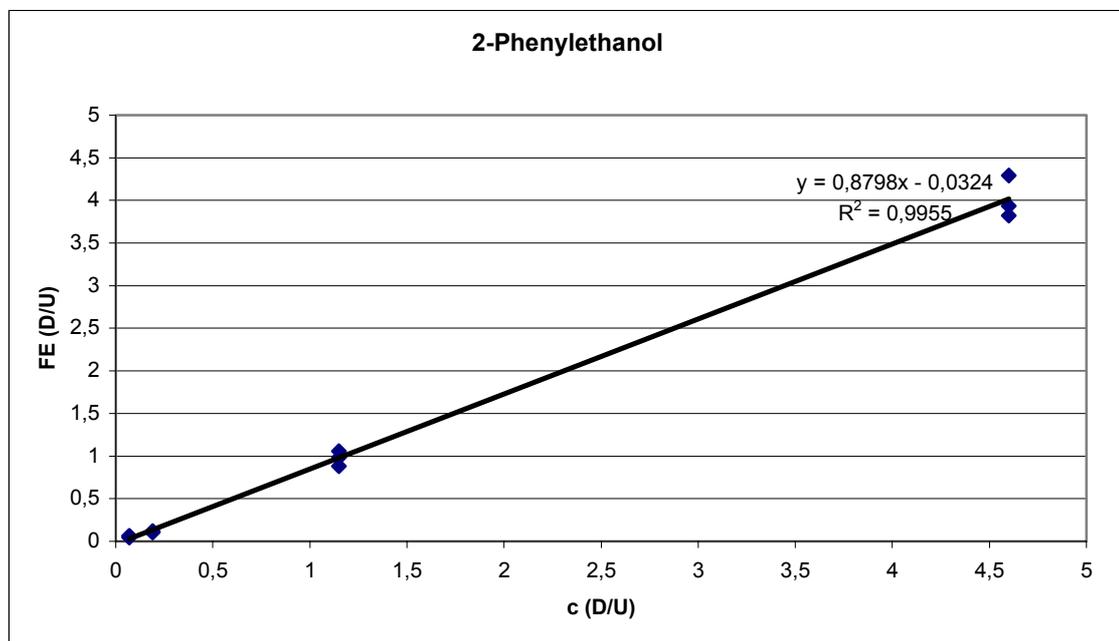


2-Phenylethanol

Chromatogramm	x	y	y berechnet	Residuen	
1011007		1.15	0.88	0.98	-0.10
1011008		1.15	1.06	0.98	0.08
1011009		1.15	0.98	0.98	0.00
1011010		0.19	0.11	0.13	-0.03
1011011		0.19	0.11	0.13	-0.03
1011012		0.19	0.12	0.13	-0.02
1011013		4.6	3.82	4.01	-0.19
1011014		4.6	3.93	4.01	-0.08
1011015		4.6	4.29	4.01	0.28
1311005		0.07	0.04	0.03	0.01
1311006		0.07	0.06	0.03	0.03
1311007		0.07	0.06	0.03	0.03

Mit:

y	Fläche _{deuteriert} /Fläche _{undeuteriert}
x	Konz. _{undeuteriert} /Konz. _{deuteriert}
Residuen	y _{berechnet} -y
m/z undeuteriert	122
m/z deuteriert	124

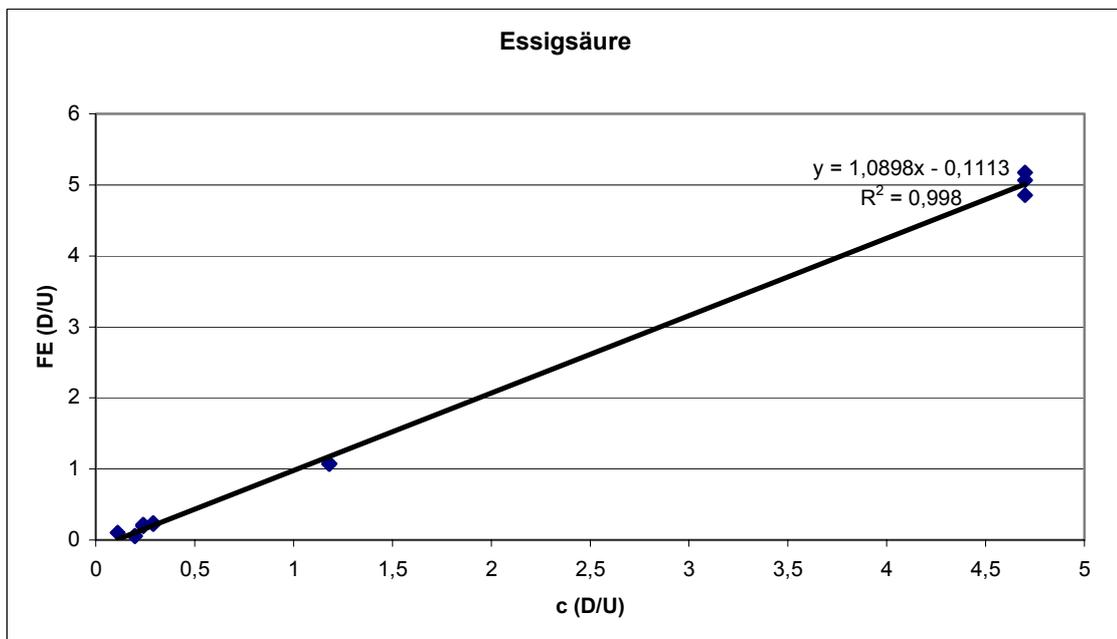


Essigsäure

Chromatogramm	x	y	y berechnet	Residuen
1011007	1.18	1.08	1.17	-0.10
1011008	1.18	1.07	1.17	-0.10
1011009	1.18	1.07	1.17	-0.10
1011010	0.29	0.23	0.20	0.02
1011011	0.29	0.23	0.20	0.03
1011012	0.29	0.24	0.20	0.03
1011013	4.70	5.07	5.01	0.06
1011014	4.70	5.17	5.01	0.16
1011015	4.70	4.86	5.01	-0.16
1311005	0.24	0.19	0.15	0.04
1311006	0.24	0.21	0.15	0.06
1311007	0.24	0.20	0.15	0.05
70227#8	0.20	0.05	0.10	-0.05
70228#3	0.20	0.06	0.10	-0.05
70228#4	0.11	0.10	0.01	0.09

Mit:

y	Fläche deuteriert/Fläche undeuteriert
x	Konz. undeuteriert/Konz. deuteriert
Residuen	y berechnet - y
m/z undeuteriert	60
m/z deuteriert	62

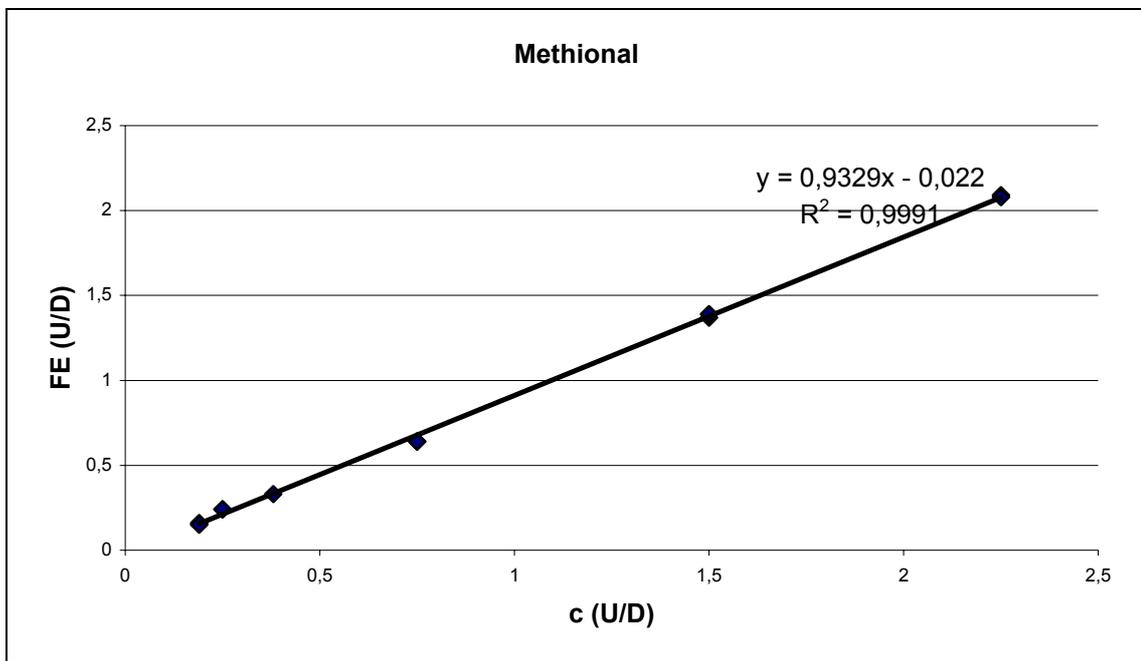


Methional

Chromatogramm	x	y	y berechnet	Residuen
60803#3	0.38	0.33	0.33	0.00
60803#4	0.25	0.24	0.21	0.03
60803#5	0.25	0.24	0.21	0.03
60803#2	1.5	1.37	1.38	-0.01
60803#6	1.5	1.39	1.38	0.01
60803#7	2.25	2.09	2.08	0.01
60804#1	2.25	2.08	2.08	0.00
60804#2	0.75	0.64	0.68	-0.04
60804#3	0.75	0.64	0.68	-0.04
60804#4	0.19	0.16	0.16	0.00
60804#5	0.19	0.15	0.16	-0.01
60807#1	0.19	0.15	0.16	0.00

Mit:

y Fläche undeutert/Fläche deutert
 x Konz. undeutert/Konz. deutert
 Residuen $y_{\text{berechnet}} - y$
 m/z undeutert 104
 m/z deutert 107



(E,E)-2,4-Decadienal

Chromatogramm	x	y	y berechnet	Residuen
70328#4	1.02	1.53	1.63	-0.10
70328#5	1.02	1.51	1.63	-0.12
70328#6	1.02	1.48	1.63	-0.14
70328#7	2.04	3.24	2.62	0.62
70328#8	2.04	3.05	2.62	0.43
70328#9	2.04	3.22	2.62	0.60
70328#10	3.06	3.28	3.62	-0.33
70328#11	3.06	3.22	3.62	-0.40
70328#12	3.06	3.39	3.62	-0.23
70330#7	0.45	1.07	1.07	-0.01
70330#8	0.45	1.11	1.07	0.04
70330#9	0.45	1.03	1.07	-0.04
70405#5	0.23	0.88	0.85	0.03
70405#6	0.23	0.69	0.85	-0.17
70405#7	0.23	0.66	0.85	-0.20

Mit:

y	Fläche undeutert/Fläche deutert
x	Konz. undeutert/Konz. deutert
Residuen	y berechnet - y
m/z undeutert	81
m/z deutert	83

