

## Einfluss der Kalthopfung auf das Aromaprofil und wichtige Aromastoffe ober- und untergäriger Biere sowie deren Aromastabilität bei der Lagerung

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie, Freising Prof. Dr. Thomas Becker/Dr. Martina Gastl
<b>Forschungsstelle II:</b>	Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Freising Prof. Dr. Dr. Peter Schieberle
<b>Industriegruppe:</b>	Deutscher Hopfenwirtschaftsverband e.V. (DHWV), Pfaffenhofen
	Projektkoordinator: Dr. Christina Schönberger, Joh. Barth & Sohn GmbH & Co. KG, Nürnberg
<b>Laufzeit:</b>	2013 - 2016
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 468.700,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Neben Wasser, Malz und Hefe ist Hopfen der vierte Rohstoff der Bierherstellung. Hopfeninhaltsstoffe sind wesentlich für die mikrobielle und oxidative Stabilität von Bier, die Hopfenbitterstoffe prägen den Geschmack und Aromastoffe aus dem Hopfen können je nach Prozessparameter das Bieraroma beeinflussen.

Bis vor kurzem erfolgte der Zusatz von Hopfen praktisch ausschließlich zur heißen Würze. Eine frühe Hopfengabe zu Kochbeginn ist dabei essenziell, um die im Hopfen vorliegenden  $\alpha$ -Säuren in die bittereren iso- $\alpha$ -Säuren zu überführen. Die zu Beginn der Würzekochung eingebrachten Hopfenaromastoffe gehen durch Abdampfung nahezu vollständig verloren. Daher erfolgt häufig eine zweite Gabe am Ende der Würzekochung bzw. bei der Würzklärung im sog. Whirlpool. Die Verluste der Hopfenaromastoffe durch Ausdampfen werden dadurch verringert, allerdings kann bei der anschließenden Hefefermentation eine Ad-

sorption vor allem unpolarer Aromastoffe an die Hefe stattfinden. Entsprechend finden sich auch bei später Hopfengabe nur noch sehr wenige flüchtige Verbindungen aus dem Hopfen in aromaaktiven Mengen im fertigen Bier, u.a. Linalool und Geraniol oder das 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on.

Ein Ansatz, mehr Hopfenaromastoffe ins fertige Bier einzubringen, ist die Hopfengabe im Kaltbereich, d. h. nach der Hauptgärung im Lagerkeller. Diese sog. Kalthopfung ist, wie kürzlich klargestellt wurde, auf der Basis der deutschen Gesetzeslage auch legitim. Die Kalthopfung ist dabei keineswegs neu, sondern wurde auch schon in früheren Zeiten in Deutschland durchgeführt und als „Hopfenstopfen“ bezeichnet. In Belgien und im angelsächsischen Raum gibt es im Gegensatz dazu eine durchgehende Tradition des Hopfenstopfens, das sog. „Dry-Hopping“, das bei Bieren, wie den Indian Pale Ales und Trappistenbieren, traditionell Anwendung findet.

In den USA hat die starke Zunahme sog. Craft Breweries in den letzten Jahren zu einer verstärkten Nachfrage nach Aromahopfensorten beigetragen. Rund ein Drittel des Hopfens wird dort inzwischen in Klein- und Kleinstbrauereien verwendet, um Spezialbiere mit besonderem Aroma zu erzeugen. Dieser Trend zur Kalthopfung wird inzwischen auch von ca. 20 Brauereien in Deutschland genutzt. Die Hopfung erfolgt dabei derzeit allerdings nach rein empirischen Gesichtspunkten, z. B. bezüglich der Hopfensorte, der Art des Hopfenprodukts (Pellets, Dolden, Extrakt), dessen Menge, des Gabezeitpunktes oder der Einwirkdauer. Dabei haben sich zwei wesentliche Probleme bei der Anwendung des Hopfenstopfens herauskristallisiert, die Reproduzierbarkeit des Aromas und dessen Lagerstabilität.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die für das typische Aroma kaltgehopfter Biere verantwortlichen aromaaktiven Verbindungen zu identifizieren und die Übergangsrate der einzelnen Aromastoffe vom Hopfen bis ins Bier zu ermitteln. Des Weiteren wurde angestrebt, den Einfluss verschiedener technologischer Maßnahmen sowie der Bierlagerung, auf die Konzentrationen dieser Verbindungen im Bier zu untersuchen.

#### Forschungsergebnis:

An der Forschungsstelle 1 wurden Biere unterschiedliche kalt-gehopfte Biere (3 Hopfensorten, verschiedene Hopfenprodukte) hergestellt und analysiert. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde im ersten Schritt ein Verfahren entwickelt, um einen undefinierten Sauerstoffeintrag in das Bier bei der Kalthopfung zu vermeiden und technologisch wie analytisch reproduzierbare kaltegehopfte Biere herzustellen. Aufgrund der geringeren Schüttgewichte und der damit höheren Sauerstoffgehalte ergaben sich beim Einsatz von Hopfendolden im Vergleich zu Hopfenpellets deutlich höhere Werte an Sauerstoffeintrag. Quellversuche mit verschiedenen Hopfenpellets im Hopbag zeigten eine Volumenzunahme von über 700 % bezogen auf das Schüttvolumen der untersuchten Sorten. Das Quellverhalten war stark sortenabhängig, dieses zeigte starken Einfluss auf das Extraktionsverhalten und den Aromatransfer. Reproduzierbarkeitsversuche mit unterschiedlichen Metho-

den der Kalthopfung (Hopbags aus Nylon oder Polypropylen, Fitting Filter, dynamische und statische Kalthopfung) zeigten, dass insbesondere Linalool und Myrcen hohe Transferraten ins Bier aufwiesen.

Durch die Methoden der molekularen Sensorik wurden an Forschungsstelle 2 zunächst die wertgebenden aromaaktiven Substanzen in den Pellets der drei Hopfensorten Hallertauer Mittelfrüh, Spalter Select und Hallertauer Herkules sowie in einem CO<sub>2</sub>-Extrakt von Hallertauer Herkules identifiziert und quantifiziert. Die Analysen ergaben vor allem hohe Gehalte der Aromastoffe Myrcen, Linalool, 3-Methylbuttersäure, Buttersäure und Nonanal in allen Proben. Dabei hatte Hallertauer Mittelfrüh, gefolgt von Spalter Select die höchsten Linaloolgehalte. Die Hopfensorte Hallertauer Herkules stach vor allem durch seinen sehr hohen Gehalt an Myrcen sowie die relativ zu den anderen Sorten höheren Gehalte an Estern hervor. In den kaltgehopften Bieren wurden diese Aromastoffe ebenso identifiziert und quantifiziert. Dabei wurde neben Linalool und Myrcen auch ein Hauptaugenmerk auf Nonanal sowie auf die in Herkules wichtigen Ester Propyl-2-methylbutanoat, 3-Methylbutylpropanoat und 3-Methylbutyl-2-methylpropanoat gelegt, um an deren Stoffübergängen die Reproduzierbarkeit in unterschiedlichen Chargen zu bewerten. Die Analytik mehrerer getrennt voneinander, aber in gleicher Weise gehopften Biere ergab, dass Variationskoeffizienten der Aromastoffe von 5 - 150 % bestimmt werden konnten.

Durch die sensorische Analyse der Biere, insbesondere die systematische Untersuchung von Biermodelllösungen sollten die Aromabeiträge der in den kaltgehopften Bieren identifizierten und quantifizierten Aromastoffe beurteilt werden. Da das verwendete nicht gestopfte Nullbier bereits ein ausgeprägtes Aroma durch Aromastoffe aus dem Malz und der Fermentation aufweist, können Aromastoffe aus dem Hopfen, auch wenn sie ins Bier transferiert werden, unter Umständen keine Änderung im Gesamtaroma hervorrufen. Daher wurden Durchbruchschwellenwerte aller ins Bier transferierten und potentiell zum Kalthopfungsaroma beitragenden Verbindungen aufgenommen. Es stellte sich heraus, dass allein Linalool und Myrcen in den untersuchten Bieren einen Einfluss auf das angenehme Kalthopfungsaroma haben. Die Ester, die zahlreich in Her-

kules Hopfen vorliegen, hatten in dem gestopften Bier Konzentrationen unterhalb ihrer Schwellenwerte und trugen somit nicht zum Gesamtaroma bei. Versuche zur Extraktion an Forschungsstelle 1 zeigten, dass der Transfer von Myrcen aus dem Hopfen sehr langsam stattfand und nach einer Woche ebenso noch kein Maximum erreicht hatte. Dagegen verlief die Extraktion von Linalool bereits innerhalb von wenigen Stunden ab.

Zudem wurde die Aromastabilität bei der Alterung der kaltgehopften Biere untersucht. In den Aromaprofilverkostungen zeigte sich, dass die forcierte Alterung durchwegs einen Rückgang der wahrgenommenen Hopfenaromen in den Bieren zur Folge hatte. Die drei Monate natürlich gealterten Biere wurden dagegen ähnlich zu den frischen Proben bewertet, hatten jedoch sämtlich stärkere Ausprägungen bei den Attributen blumig und fruchtig.

Die Untersuchung der Aromastoffkonzentrationen bei Lagerung der Biere ergab einen Abfall der Konzentrationen einiger Ester sowie Myrcen. Vor allem bei den mit Herkules gehopften Biere, die wenig Linalool aufwiesen, resultierte dies in einer stärkeren Geruchswahrnehmung anderer Aromastoffe. Dazu zählten das schwefelig riechende Dimethyltrisulfid sowie das bei der Lagerung entstandene Methional. Die Konzentration von Linalool war dagegen über den gesamten Lagerprozess gleichbleibend, weshalb die mit Mittelfrüh und Spalter Select gehopften Biere auch weiterhin durch ein blumiges, citrus- und hopfenartiges Aroma geprägt waren.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) sind in der deutschen Brauwirtschaft von großer Bedeutung, da sie mit 1.233 betriebenen Braustätten einen Anteil von 91 % der gesamten deutschen Brauindustrie ausmachen. Insgesamt sind ca. 30.000 Beschäftigte in der Brauwirtschaft tätig.

Hopfengestopfte Biere hat es bis Anfang 2012 in Deutschland kaum gegeben, so dass bisher keine belastbaren Marktrecherchen existieren. Dass die Marktnische hopfengestopfte Biere aber ein großes Potential besitzt und dem stagnierenden Bierkonsum

entgegenwirken kann, zeigt ein Blick auf den internationalen Markt. Während in den USA der Bierabsatz insgesamt um 1,3 % absank, stieg der Ausstoß der kleineren Brauereien, der etwa 6 % des US-Marktes ausmacht, um 13 %. Betrachtet man weiterhin den Einsatz von Hopfen während der Bierbereitung, so verwenden die vielen kleinen amerikanischen Craft Breweries mit 300 g/hl pro Jahr mehr als dreimal so viel Hopfen wie in Deutschland.

Die Forschungsergebnisse erlauben es erstmals, die aromatisierende Wirkung der Kalthopfung auf molekularer Ebene zu verstehen. Darüber hinaus wird der Einfluss verschiedener Prozesstechnologien auf den Übergang wichtiger Hopfenaromastoffe in das kaltgehopfte Bier und die dadurch erzielbaren Aromaveränderungen erkennbar. Diese Erkenntnisse werden auf Seiten der Industrie zur Entwicklung neuer Produkte beitragen. Die Erkenntnisse kommen mehreren Branchen der Lebensmittelindustrie zugute. Produktneuentwicklungen auf Basis der Ergebnisse sind in der Brauindustrie (kaltgehopfte Biere), der Hopfenindustrie (Hopfenprodukte zur Kalthopfung) sowie der Hopfenzüchtung (neue, speziell für die Kalthopfung geeignete Hopfen) zu erwarten.

#### Publikationen

1. FEI-Schlussbericht 2016.
2. Schnaitter, M., Kell, A., Kollmannsberger, H., Schüll, F., Gastl, M. und Becker, T.: Aus Klein mach Groß – Übertragbarkeit gegeben? Brauwelt, 258-261 (2017).
3. Schnaitter, M., Kell, A., Kollmannsberger, H., Schüll, F., Gastl, M. und Becker, T.: Vom Brauer bis zum Konsumenten? Brauwelt, 14-17 (2017).
4. Schnaitter, M., Wimmer, A., Kollmannsberger, H., Gastl, M. und Becker, T.: Influence of Hop Harvest Date of the 'Mandarina Bavaria' Hop Variety on the Sensory Evaluation of Dry-Hopped Top-Fermented Beer. J. Inst. Brew. 4, 661-669 (2016).
5. Schnaitter, M., Kell, A., Kollmannsberger, H., Schuell, F., Gastl, M. und Becker, T.: Upscaling of dry-hopping trials - is the scale important for yield of aroma substances and tasting perceptions? CIT Chem. Ing. Tech. 12, 1955-1965 (2016).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität München  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW  
Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie  
Weihenstephaner Steig 20, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-3261  
Fax: +49 8161 71-3883  
E-Mail: [tb@wzw.tum.de](mailto:tb@wzw.tum.de)

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA)

Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-2932  
Fax: +49 8161 71-2970  
E-Mail: [peter.schieberle@lrz.tum.de](mailto:peter.schieberle@lrz.tum.de)

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: [fei@fei-bonn.de](mailto:fei@fei-bonn.de)

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.