

Einsatzmöglichkeiten der Kalthopfung zur Modifizierung des Aromas von alkoholfreien Bieren



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	<p>Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie, Freising Prof. Dr. Thomas Becker/Dr. Martina Gastl</p> <p>Technische Universität München Lehrstuhl für Lebensmittelchemie Prof. Dr. Dr. Peter Schieberle/Dr. Michael Granvogl (bis 31.03.2017)</p> <p>Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik Prof. Dr. Thomas Hofmann/Prof. Dr. Corinna Dawid/ Prof. Dr. Michael Granvogl (ab 01.04.2017)</p>
Industriegruppe(n):	<p>Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V. (Wifö), Berlin</p> <p>Weihenstephaner Förderverein für Brau-, Getränke- und Getreideforschung e.V., Freising</p>
Projektkoordinator:	<p>Dr. Robert Koukol Centec Gesellschaft für Labor- und Prozessmesstechnik mbH, Maintal</p>
Laufzeit:	2016 – 2019
Zuwendungssumme:	<p>€ 496.360,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)</p>

Ausgangssituation

Alkoholfreie Biere stellen einen Wachstumsmarkt dar: Der Ausstoß von alkoholfreien Bieren ist seit 2008 um über 50 % gestiegen; insgesamt produzieren ca. 250 deutsche Brauereien alkoholfreie Biere. 2017 wurden ca. 6,2 Mio. hl alkoholfreies Bier in Deutschland hergestellt, der Marktanteil stieg auf ca. 6 % und liegt damit nicht mehr im Nischenbereich.

Besonders verbreitet für die Herstellung dieses Produkts sind zwei Verfahren: das Abbrechen des Gärprozesses vor dem Einsetzen der Alkoholbildung (gestoppte Gärung) und das nachträgliche Entfernen von Ethanol bis zum gewünschten Alkoholgehalt (thermische Entalkoholisierung; ggf. bis zu 0,0 Vol.-%). Je nach angewandtem

Herstellungsverfahren unterscheiden sich die Biere sensorisch stark; es können milchsaure und brotliche Aromen oder ein süßes Geschmacksprofil auftreten, die als sensorisches Defizit empfunden werden.

Die Zutat Hopfen bietet bei der Bierherstellung vielfältige Möglichkeiten, das Aromaprofil des Bieres zu variieren, z.B. durch die Betonung der Hopfennote oder durch die Maskierung von unerwünschten Aromen. Gerade kleinere Brauereien nutzen zunehmend neue bzw. veränderte Hopfungstechniken (z. B. die Kalthopfung), um Biere herstellen zu können, die durch ein besonderes Aroma ein Alleinstellungsmerkmal haben. Vorversuche der Forschungsstellen konnten belegen, dass auch bei alkoholfreien Bieren durch die Kalthopfung eine Variation des Aromas und somit eine größere Aromavielfalt und eine Steigerung der sensorischen Qualität der Biere erzielt werden kann.

Alkoholfreies Bier unterscheidet sich gegenüber alkoholhaltigem Bier deutlich in seinem Aromaprofil und in seiner Matrix. Bis dato ist bei alkoholfreiem Bier die Kinetik des Stoffübergangs- bzw. des Verteilungsgleichgewichts bei Einsatz der Kalthopfung gänzlich unerforscht. Auch gibt es keine Informationen, welchen Einfluss die Matrix des Bieres auf den sensorischen Gesamteindruck hat. Ferner liegen keine Erkenntnisse über den Abbau bzw. die Neubildung von Schlüsselaromastoffen oder über den Aromatransfer in Abhängigkeit von den Herstellungsverfahren vor.

Ziel des Forschungsvorhabens war es zu untersuchen, in welchem Umfang durch den Einsatz der Kalthopfung eine Variation des Bieraromas und hierdurch eine Verbesserung der sensorischen Qualität alkoholfreier Biere erzielt werden kann. Dabei sollten die beiden in der Praxis etablierten Herstellungsverfahren, die gestoppte Gärung und die thermische Entalkoholisierung, angewandt werden. Es sollten technologische Empfehlungen für die Praxis zur Auswahl des Rohstoffs Hopfen in Kombination mit der Biermatrix bzw. zur Anwendung alternativer Hopfungstechnologien aufgezeigt werden, mit dem Ziel, eine reproduzierbare Aromavielfalt und eine sensorische Verbesserung der Produkte zu erreichen.

Forschungsergebnis

In den Hopfensorten Hallertauer Mandarina Bavaria, Hallertauer Cascade und Hallertauer Mittelfrüh konnten 41 Aromastoffe charakterisiert und nach dem Konzept der Molekularen Sensorik an Forschungsstelle 2 (bzw. 3) identifiziert werden. Hohe FD-Faktoren wiesen dabei hopfentypische Aromastoffe, wie Myrcen, Linalool und 3-Methylbuttersäure auf. 16 Aromastoffe, ausgewählt anhand hoher FD-Faktoren und potenzieller Aroma-Relevanz bei der Kalthopfung, wurden in den Hopfenproben quantifiziert. Eine finale Aromasimulation, basierend auf den qualitativen und quantitativen Daten, ergab eine hohe Übereinstimmung der Aromaprofile der Hopfensorten mit dem jeweiligen Aromarekombinat.

Die an Forschungsstelle 1 standardisiert hergestellten alkoholfreien Biere wurden analytisch und sensorisch evaluiert um die Aromastoffzusammensetzung und den Verlust sowie die Bildung von Schlüsselaromastoffen im Rahmen der jeweiligen Herstellungsmethode nachzuverfolgen. In den Bierproben wurden bis zu 38 geruchsaktive Substanzen detektiert, wovon 37 Aromastoffe identifiziert wurden, u.a. die biertypischen Aromastoffe 2-Phenylethanol und Vinylguaiacol. Wichtige Aromastoffe wurden quantifiziert, um Aufschluss über Verlust- und Neubildungsraten während der thermischen Entalkoholisierung zu erhalten. Dabei zeigten die Quantifizierungsexperimente für die Mehrheit der relevanten Aromastoffe hohe Verlustraten (teilweise von bis zu 100 %). Die limitierte Fermentationszeit bei der gestoppten Gärung war ausreichend, um wichtige Verbindungen für das Bieraroma in Konzentrationen oberhalb ihrer jeweiligen Geruchsschwellen zu bilden, jedoch in deutlich geringeren Mengen als in vergleichbaren alkoholhaltigen Bieren.

Die Kalthopfung der alkoholfreien Biere an Forschungsstelle 1 (thermisch entalkoholisiert und limitierte Fermentation) mit Hallertauer Mittelfrüh, Hallertauer Cascade und Hallertauer Mandarina Bavaria zeigte den sortenabhängigen Einfluss auf die Aromastoffzusammensetzung des Endproduktes. Die Qualität der Produkte konnte durch Kalthopfung verbessert und Fehlgerüche, die durch die Produktionsmethode bedingt sind, maskiert werden. Neben den DLG-Qualitätsattributen und der Intensitäten ausgewählter Aromen wurden die Biere auch bezüglich ihrer Beliebtheit (Akzeptanz) bewertet. Es zeigte sich bei dem untergärigen Therm-Bier eine

Bevorzugung der mit Hallertauer Cascade (HCA) kaltgehopften Probe. In der Matrix der obergärigen, thermisch entalkoholisierten Biere ist die Beliebtheit bei der mit Hallertauer Mittelfrüh (HHA) kaltgehopften Probe signifikant erhöht. In der Matrix der gestoppten Gärer wird bei den untergärigen Bieren (UG GG) das mit Hallertauer Mittelfrüh (HHA) kaltgehopfte Bier bevorzugt, bei den obergärigen Bieren (OG GG) signifikant das mit Hallertauer Mandarina Bavaria (HMB) kaltgehopfte alkoholfreie Bier.

Für Linalool und Geraniol resultierten hohe Übergangsraten und damit hohe Konzentrationen im kaltgehopften Bier mit Aromawerten (Verhältnis aus Konzentration zu Geruchsschwelle) im dreistelligen Bereich. Auch einige Ester aus dem Hopfen konnten in Konzentrationen oberhalb ihrer jeweiligen Geruchsschwellen detektiert werden. Des Weiteren wurde eine Neubildung von Ethylestern während der Kalthopfung beobachtet, die anhand von Modellversuchen bestätigt werden konnte. Der Bildungsmechanismus konnte bis jetzt noch nicht eindeutig einem enzymatischen oder radikalischen Verlauf zugeordnet werden. Als mögliche Prekursoren kommen aus Hopfenbittersäuren gebildete Monocarbonsäuren mit anschließender Veresterung oder im Hopfen enthaltene Ester (z.B. 2-Methylbutylmethylpropanoat) über eine Umesterung in Frage.

Die Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen ausgewählter Schlüsselaromastoffe wurde an Forschungsstelle 2 (bzw. 3) zunächst in einem kommerziell erhältlichen alkoholfreien Bier mit geringen Konzentrationen der hier untersuchten Aromastoffe als geeignete Matrix evaluiert. Für ausgewählte Hopfen-Schlüsselaromastoffe wurden Geruchsschwellen bestimmt, die in alkoholfreiem Bier 4-65 Mal höher lagen als in Wasser. Die Analysen zu Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen ergaben, dass alle untersuchten Aromastoffe in den Proben in Konzentrationsbereichen, die mit positiven Geruchsbeschreibungen assoziiert wurden, lagen. Durch eine Erhöhung der Hopfendosage könnte aber durchaus noch eine Intensivierung des gewünschten, hopfentypischen Aromas erreicht werden.

Bezüglich der Alterungsstabilität der kaltgehopften alkoholfreien Biere wurde eine natürliche Lagerung über sechs Monate hinweg mit der forcierten Alterung verglichen. Während das Hopfenaroma in den kaltgehopften Bieren während der natürlichen Lagerung relativ stabil bleibt, tritt durch die forcierte Alterung vor allem ein „Cardboard“-Flavour (Pappkarton) hervor, der zu einer negativen Bewertung beiträgt. Der Vergleich der nicht-kaltgehopften Grundbiere mit den kaltgehopften, alkoholfreien Bieren zeigte, dass die Kalthopfung zum einen zu einer Maskierung von Aromen führt, die durch Alterungsprozesse hervorgerufen werden. Zum anderen ist die Summe an Alterungskomponenten in den kaltgehopften Bieren niedriger, d.h. die Hypothese, dass die Alterungsstabilität durch die Kalthopfung erhöht wird, konnte für beide Matrices (thermisch entalkoholisierte Biere und gestoppte Gärer) bestätigt werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die forcierte Alterung nicht den Bildungs- und Abbauvorgängen der natürlichen Alterung entspricht.

Um den Stoffübergang über die Kontaktzeit des Hopfens in der alkoholfreien Matrix genauer beschreiben zu können, wurden Transferraten bestimmt. Dazu wurde in einem standardisierten Ansatz über sieben Tagen hinweg alle 12 h Proben genommen. Die sensorischen Ergebnisse von Forschungsstelle 1 zeigten, dass die für ein ausgewogenes Aroma und eine angenehme Bittere verantwortlichen Inhaltsstoffe bereits nach 24 h in die alkoholfreie Matrix übergegangen sind. Eine längere Kontaktzeit führt zu einer Intensivierung hopfenkrautiger Aromenoten und einer nachhängenden Bittere. Die Ergebnisse von Forschungsstelle 2 (bzw. 3) ergaben einen maximalen Transfer bereits nach 2-3 Tagen für alle untersuchten Aromastoffe. Außerdem konnte für die untersuchten Methyl- und Ethylester ein Einsetzen der hopfeninduzierten Esterbildung nach 4 Tagen beobachtet werden, die sich exponentiell fortsetzte.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten wurden an Forschungsstelle 1 alkoholfreie Biere im Scale-up produziert. Die Kalthopfung wurde mit einer industrieüblichen HopGun® durchgeführt. Die hergestellten Biere zeichneten sich im Vergleich zum Pilotmaßstab durch eine vergleichsweise hohe Alterungsstabilität aus. Für Linalool, Geraniol, Myrcen und Propyl-2-methylbutanoat konnten vergleichbare Stoffübergänge wie in den vorherigen Arbeitspaketen beobachtet werden. Lediglich für Methyl- und Ethylester, die in erhöhten Konzentrationen durch einen noch ungeklärten Bildungsmechanismus im kaltgehopften Bier vorlagen, konnten die Ergebnisse im halbtechnischen Maßstab nicht reproduziert werden. Vor allem für Ethylester

ergaben sich hier deutlich geringere Bildungsraten bzw. es konnte ein Abbau der Ester beobachtet werden (obergäriges Bier).

Wirtschaftliche Bedeutung

Die Ergebnisse des Vorhabens können von Brauereien genutzt werden, um innovative Produkte mit neuen Aromaprofilen zu entwickeln und ihr Produktportfolio zu erweitern.

Eine qualitative und sensorische Verbesserung von alkoholfreiem Bier wird der deutschen Brauwirtschaft, die mehrheitlich aus kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) besteht, die Chance eröffnen, den wachsenden nationalen und internationalen Markt für diese Produkte noch besser zu erschließen. Es können neue Konsumentengruppen, die die bisherigen sensorischen Eigenschaften eines alkoholfreien Bieres nicht präferieren, gewonnen werden, indem ein verbessertes bzw. vielfältigeres Aromaprofil angeboten bzw. indem die als unangenehm wahrgenommenen Aromanoten der alkoholfreien Biere durch ausgewählte Hopfen(aromen) kaschiert werden können. Da eine langfristig hohe Produktqualität für den heutigen Markt wichtig ist, haben wissenschaftliche Kenntnisse über den Einfluss der Kalthopfung auf die qualitativen Merkmale des Bieres eine hohe wirtschaftliche Relevanz für KMU. Die Vorgaben des deutschen Reinheitsgebotes für Bier werden dabei gewahrt, da Hopfen als natürlicher Aromastoff zur Modifizierung des Aromaprofils alkoholfreier Biere eingesetzt werden darf und keine weiteren Zusatzstoffe notwendig sind.

Publikationen (Auswahl)

1. FEI-Schlussbericht 2020.
2. Müller, M., Becker, T. & Gastl, M.: Transfer of ethanol and aroma compounds by varying specific process parameters in the thermal dealcoholisation of beer. *Foods* 10 (7), 1602–1615, DOI: 10.3390/foods10071602 (2021).
3. Müller, M., Gastl, M. & Becker, T.: Key constituents, flavour profiles and specific sensory evaluation of wheat style non-alcoholic beers depending on their production method. *J. Inst. Brew.* 127 (3), 262–272, DOI: 10.1002/jib.663 (2021).
4. Brendel, S., Hofmann, T. & Granvogl, M.: Dry-Hopping to Modify the Aroma of Alcohol-Free Beer on a Molecular Level – Loss and Transfer of Odor-Active Compounds. *J. Agric. Food Chem.* 68 (32), 8602-8612, DOI: 10.1021/acs.jafc.0c01907 (2020).
5. Brendel, S., Hofmann, T. & Granvogl, M.: Hop-induced formation of ethyl esters in dry-hopped beer. *Food Prod. Process. Nutr.* 2, 18, DOI: 10.1186/s43014-020-00030-0 (2020).
6. Brendel, S., Hofmann, T. & Granvogl, M.: Studies on the odorant concentrations and their time dependencies during dry-hopping of alcohol-free beer. *Flavour Frag. J.* 35 (6), 703-712. DOI: 10.1002/ffj.3609 (2020).
7. Gastl, M., Müller, M., Krebs, G. & Becker, T.: Der Biermarkt der Zukunft - Das sensorische Profil von alkoholfreien Bieren. *Brauind.* 1, 34-37 (2019).
8. Müller, M., Krebs, G., Becker, T. & Gastl, M.: Characterization of the macromolecular and sensory profile of non-alcoholic beers produced with various methods. *Food Res. Int.* 116, 508–517, DOI: 10.1016/j.foodres.2018.08.067 (2019).
9. Brendel, S., Hofmann, T. & Granvogl, M.: Characterization of key aroma compounds in pellets of different hop varieties (*Humulus lupulus* L.) by means of the sensomics approach. *J. Agric. Food Chem.* 67 (43), 12044-12053 (2019).

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@tum.de

Technische Universität München
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik
Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-2923
Fax: +49 8161 71-2949
E-Mail: corinna.dawid@tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Förderhinweis

... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 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.

Bildnachweis - Seite 1: © yurakp - Fotolia.com #76767846

Stand: 14. Januar 2022