

Technische Universität München
Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I

**Untersuchungen zur Ausbildung des Hopfenaromas und
technologische Maßnahmen zur Erzeugung hopfenaromatischer Biere**

D i e t m a r K a l t n e r

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor – Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dr.agr.habil. Dr.h.c. Harun Parlar
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing.habil. Werner Back
2. Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Peter Schieberle

Die Dissertation wurde am 09.10.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und
Umwelt am 30.11.2000 angenommen.

Meiner Frau Marion in Dankbarkeit gewidmet.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von 1997 bis 2000 am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I der Technischen Universität München in Weihenstephan angefertigt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Werner Back möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas sowie die wohlwollende Unterstützung und die Möglichkeit danken, die Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen.

Besonderer Dank gilt meinen Betreuern Herrn Dr. Clemens Forster und Herrn Dr. Bernhard Thum für die freundschaftliche und fachlich hervorragende Betreuung während meiner Arbeit.

Einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit haben die Herren Matthias Gerner, Matthias Stein und Markus Herrmann im Rahmen von Semester- und Diplomarbeiten beigetragen.

Herrn Lebensmittelchemiker Helge Fritsch, der im Rahmen seiner Promotion die Aromastoffe in Pilsbieren identifiziert hat, möchte ich recht herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit danken.

Die Firma Barth & Raiser hat mich während dieser Arbeit mit sämtlichen Hopfenmaterialien versorgt. Hierbei will ich vor allem Herrn Dr. A. Forster danken, der es mir ermöglicht hat technologische Versuche in der Versuchsbrauerei der Fa. HVG Barth, Raiser u. Co. durchzuführen. Ein großer Dank gilt auch Herrn Gahr, der die Biere auf der Versuchsanlage hergestellt hat. Den Mitarbeitern der Fa. HVG Barth, Raiser u. Co. danke ich für die freundliche Aufnahme und ihre Unterstützung während meiner Arbeit.

Die Firma Hopfen Steiner sei auch dankend erwähnt. Während meiner Arbeit bin ich mit Hopfenproben und durch das Bereitstellen der Pilotpresse unterstützt worden. Hier sei vor allem Herrn Betzenbichler mein Dank ausgesprochen, der mich uneingeschränkt bei der Durchführung verschiedener Versuche unterstützt hat.

Herrn Schauer, der es uns ermöglicht hat, Versuche zur Hopfentrocknung in seinem Hopfenbaubetrieb durchzuführen, sei ein besonderer Dank ausgesprochen. Seine fachliche Kompetenz und Erfahrung haben sehr zum Gelingen der Versuche zur Hopfentrocknung beigetragen.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I möchte ich für die freundliche Aufnahme, ihre Unterstützung und Verständnis danken, die sie meiner Arbeit entgegengebracht haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei der Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V. für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
2	HOPFENAROMA IM BIER – BISHERIGE ARBEITEN.....	3
2.1	LITERATURÜBERSICHT ZUM THEMA HOPFENAROMA IM BIER.....	3
2.2	AROMAWIRKSAME VERBINDUNGEN IM HOPFEN.....	6
2.3	AROMASTOFFE IN PILSNER BIEREN.....	10
2.4	TECHNOLOGISCHE MÖGLICHKEITEN ZUR BEEINFLUSSUNG DES HOPFENAROMAS IM BIER.....	14
3	MATERIAL UND METHODEN.....	17
3.1	ANALYTISCHE METHODEN.....	17
3.1.1	Chemisch-technische Analysen.....	17
3.1.1.1	Wasseranalysen.....	17
3.1.1.2	Malzanalysen.....	17
3.1.1.3	Hopfenanalysen.....	18
3.1.1.4	Würzeanalysen.....	18
3.1.1.5	Bieranalysen.....	19
3.1.2	Chromatographische Analysen.....	19
3.1.2.1	Bestimmung von Linalool in Bier: SPE mit C18-Material/GC-FID.....	19
3.1.2.2	Bestimmung von Linalool in Bier: SPE mit ENV ⁺ -Material/GC-MS.....	22
3.1.2.3	Bestimmung von Linalool in Würze.....	22
3.1.2.4	Bieraromastoffe mittels Festphasenextraktion.....	22
3.1.2.5	Bestimmung der Enantiomerenverteilung von Aromastoffen in Hopfen und in Bier.....	22
3.1.2.6	Bestimmung der Alterungsindikatoren in Bier.....	24
3.1.2.7	Höhere Alkohole und Ester in Bier.....	27
3.1.2.8	Vicinale Diketone in Bier.....	29
3.1.2.9	α - und iso- α -Säuren in Würze und in Bier.....	30
3.1.2.10	Bitterstoffe in Hopfen.....	30

3.1.2.11	Bestimmung von DMS-/ DMS-P in Würze und in Bier.....	31
3.1.2.12	Hopfenölkomponenten in Hopfen.....	33
3.1.3	Sensorische Analysen.....	33
3.1.3.1	Spezifische Verkostung für Pilsbiere.....	33
3.1.3.2	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	35
3.1.3.3	Bestimmung von Schwellenwerten.....	35
3.1.4	Bestimmung der Endogenen Antioxidativen Aktivität von Bier mittels ESR.....	38
3.2	SYNTHESE VON S(+)-ETHYL-2-METHYLBUTANOAT.....	41
3.3	HOPFENTROCKNUNG.....	41
3.3.1	Aufbau der Hopfendarre.....	42
3.3.2	Durchführung der Trocknungsversuche.....	44
3.4	WÜRZE- UND BIERHERSTELLUNG.....	46
3.4.1	Pilotbrauanlage in Weihenstephan.....	46
3.4.2	Versuchsbrauanlage in St. Johann (Fa. HVG Barth, Raiser & Co.).....	48
3.5	FORCIERTE ALTERUNG DER ABGEFÜLLTEN BIERE.....	51
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	52
4.1	ÜBERSICHT ZU DEN VERSUCHSREIHEN.....	52
4.2	SCHWELLENWERTBESTIMMUNGEN.....	52
4.2.1	Schwellenwerte.....	52
4.2.2	Mischungsversuche.....	54
4.3	REPRODUZIERBARKEIT UND OPTIMIERUNG DER VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	54
4.3.1	Reproduzierbarkeit der Pilotbrauanlage in Weihenstephan.....	54
4.3.2	Optimierung der Gärung.....	56
4.3.3	Vergleich der Pilotbrauanlagen in Weihenstephan und St. Johann.....	58

4.3.4	Vergleich der Filtersysteme Weihenstephan und St.Johann (Fa. HVG Barth, Raiser&Co.).....	60
4.4	VARIATION DER SUDHAUSTECHNOLOGIE.....	62
4.4.1	Brauwasserzusammensetzung.....	62
4.4.1.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	62
4.4.1.2	Chemisch-technische Analysen der Würzen und Biere.....	63
4.4.1.3	Chromatographische Analysen.....	65
4.4.1.3.1	HPLC-Bitterstoffanalysen.....	65
4.4.1.3.2	Bieraromastoffe.....	65
4.4.1.3.3	Alterungsindikatoren.....	66
4.4.1.4	Sensorische Analysen.....	66
4.4.1.4.1	Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	66
4.4.1.4.2	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	67
4.4.1.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	68
4.4.2	Biologische Säuerung.....	69
4.4.2.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	69
4.4.2.2	Chemisch-technische Analysen der Würzen und Biere.....	70
4.4.2.3	Chromatographische Analysen.....	71
4.4.2.3.1	HPLC-Bitterstoffanalysen.....	71
4.4.2.3.2	Bieraromastoffe.....	72
4.4.2.3.3	Alterungsindikatoren.....	72
4.4.2.4	Sensorische Analysen.....	73
4.4.2.4.1	Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	73
4.4.2.4.2	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	74
4.4.2.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	74
4.4.3	Zeitpunkt der Hopfengabe.....	75
4.4.3.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	76
4.4.3.2	Chemisch-technische Analysen der Würzen und Biere.....	76
4.4.3.3	Chromatographische Analysen.....	78
4.4.3.3.1	HPLC-Bitterstoffanalysen.....	78
4.4.3.3.2	Bieraromastoffe.....	79

4.4.3.3.3 Alterungsindikatoren.....	81
4.4.3.4 Endogene Antioxidative Aktivität von Bier.....	81
4.4.3.5 Sensorische Analysen.....	82
4.4.3.5.1 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	82
4.4.3.5.1.1 Frisch abgefülltes Bier.....	82
4.4.3.5.1.2 Forciert gealtertes Bier.....	84
4.4.3.5.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	85
4.4.3.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	86
4.4.4 Whirlpooltemperatur.....	88
4.4.4.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	88
4.4.4.2 Chemisch-technische Analysen der Würzen und Biere.....	92
4.4.4.3 Chromatographische Analysen.....	96
4.4.4.3.1 HPLC-Bitterstoffanalysen.....	96
4.4.4.3.2 DMS-/DMS-P-Gehalt in Würze und in Bier.....	97
4.4.4.3.3 Bieraromastoffe.....	98
4.4.4.3.4 Alterungsindikatoren.....	100
4.4.4.4 Endogene Antioxidative Aktivität von Bier.....	101
4.4.4.5 Sensorische Analysen.....	102
4.4.4.5.1 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	102
4.4.4.5.1 Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	104
4.4.4.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	105
4.4.5 Zeitfenster.....	108
4.4.5.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	108
4.4.5.2 Chemisch-technische Analysen der Würze und des Bieres.....	109
4.4.5.3 Chromatographische Analysen.....	110
4.4.5.3.1 Gaschromatographische Analysen.....	110
4.4.5.3.2 Linalool in Würze und in Bier.....	111
4.4.5.3.3 Chirale Verteilung von Linalool in Würze und in Bier.....	112
4.4.5.3.4 Bieraromastoffe.....	113
4.4.5.4 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	115
4.4.5.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	116

4.5	VARIATION DES ROHSTOFFES HOPFEN	118
4.5.1	Hopfenernte.....	118
4.5.1.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	119
4.5.1.2	Hopfenanalysen.....	120
4.5.1.2.1	Chemisch-technische Analysen.....	120
4.5.1.2.2	Chromatographische Analysen.....	121
4.5.1.2.2.1	HPLC-Bitterstoffanalysen.....	121
4.5.1.2.2.2	Hopfenölbestimmung.....	123
4.5.1.2.2.3	Linalool im Hopfen.....	124
4.5.1.2.2.4	Chirale Verteilung von Linalool im Hopfen.....	125
4.5.1.2.2.5	Polyphenole im Hopfen.....	126
4.5.1.3	Würze- und Bieranalysen.....	127
4.5.1.3.1	Chemisch-technische Analysen.....	127
4.5.1.3.2	Chromatographische Analysen.....	130
4.5.1.3.2.1	HPLC-Bitterstoffanalysen.....	130
4.5.1.3.2.2	Linalool im Bier.....	131
4.5.1.3.2.3	Alterungsindikatoren.....	133
4.5.1.4	Endogene Antioxidative Aktivität von Bier.....	134
4.5.1.5	Sensorische Analysen.....	135
4.5.1.5.1	Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	135
4.5.1.5.2	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	140
4.5.1.6	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	141
4.5.2	Hopfensorten und Anbauggebiete.....	146
4.5.2.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	146
4.5.2.2	Hopfenanalysen.....	147
4.5.2.2.1	Chemisch-technische Analysen.....	147
4.5.2.2.2	Chromatographische Analysen.....	148
4.5.2.2.2.1	Linalool im Hopfen.....	148
4.5.2.2.2.2	Chirale Verteilung von Linalool im Hopfen.....	149
4.5.2.3	Würze- und Bieranalysen.....	149
4.5.2.3.1	Chemisch-technische Analysen.....	149
4.5.2.3.2	Chromatographische Ananalysen.....	152
4.5.2.3.2.1	HPLC-Bitterstoffanalysen.....	152

4.5.2.3.2.2	Bieraromastoffe.....	153
4.5.2.3.2.3	Linalool im Bier.....	153
4.5.2.3.2.4	Chirale Verteilung von Linalool im Bier.....	155
4.5.2.3.2.5	Alterungsindikatoren.....	155
4.5.2.4	Sensorische Analysen.....	157
4.5.2.4.1	Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	157
4.5.2.4.2	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	159
4.5.2.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	161
4.5.3	Hopfenprodukte.....	164
4.5.3.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	165
4.5.3.2	Hopfenanalysen.....	166
4.5.3.2.1	Chemisch-technische Analysen.....	166
4.5.3.2.2	Chromatographische Analysen.....	166
4.5.3.2.2.1	HPLC-Bitterstoffbestimmung.....	166
4.5.3.2.2.2	Linalool im Hopfen.....	167
4.5.3.2.2.3	Chirale Verteilung von Linalool im Hopfen.....	168
4.5.3.3	Würze- und Bieranalysen.....	168
4.5.3.3.1	Chemisch-technische Analysen	168
4.5.3.3.2	Chromatographische Analysen.....	170
4.5.3.3.2.1	HPLC-Bitterstoffanalysen.....	170
4.5.3.3.2.2	Linalool im Bier.....	171
4.5.3.4	Sensorische Analysen.....	172
4.5.3.4.1	Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere.....	172
4.5.3.4.2	Alterungsverkostung nach Eichhorn.....	173
4.5.3.5	Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	174
5	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG.....	177
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	179
7	ABBILDUNGSANHANG.....	186
8	TABELLENANHANG.....	193

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

%	Prozent	gew.	gewichtet
α	alpha	GG-	Gewichts/Gewichts-
AEDA	Aromaextraktverdünnungs-	GV-	Gewichts/Volumen-
	analyse	h	Höhe
AH	Anhang	h	Stunde
AW	Ausschlagwürze	H	Wasserstoff
β	beta	H ₂ O	Wasser bzw. Wassergehalt
bez.	bezogen	ISTD	Interner Standard
bzw.	beziehungsweise	KI	Konfidenzintervall
°C	Grad Celsius	KM	Kühlmitte
c	Konzentration	Konz.	Konzentration
ca.	zirka	KW	Konduktometerwert
Ca	Calcium	LBP	Bayerische Landesanstalt
Cl	Chlor		für Bodenkultur und
CO ₂	Kohlendioxid		Pflanzenbau
dest.	destilliert	lfr.	lufttrocken
DFA	Deutsche Forschungsanstalt	max.	maximal
	für Lebensmittelchemie	MEBAK	Mitteuropäische Brau-
Diss.	Dissertation		technische Analysen-
DLG	Deutsche Landwirtschafts-		kommission
	gesellschaft	min.	Minute
DMS	Dimethylsulfid	MS	Massenspektrometer
DMS-P	Dimethylsulfid-Precursor	MS	Mehl-Schrot
EBC	European Brewery	MW	Mittelwert
	Convention	N-	Stickstoff
ESR	Elektronenspinresonanz-	n.a.	nicht auswertbar
	Spektroskopie	n.n.	nicht nachweisbar
FAN	freier Aminostickstoff	norm.	normal
FD	Flavor Dilution	O	Sauerstoff
FID	Flammenionisationsdetektor	p.A.	zur Analyse
γ	gamma	PC	Personal Computer
GC	Gaschromatograph	PFV	Pfannevoll-Würze

ppb	parts per billion	T.U.	Technische Universität
ppm	parts per million	T _{üH}	Temperatur über der Horde (Ablufttemperatur)
r	Korrelationskoeffizient	T _{uH}	Temperatur unter der Horde
red.	reduzierend	üH	über der Horde
rel.	relativ	usw.	und so weiter
R _t	Retentionszeit	VG	Vergärungsgrad
s	Standardabweichung	vgl.	vergleiche
S-	Schwefel	VK	Variationskoeffizient
scheinb.	scheinbar	Voll-	Vollmundigkeit
Sollw.	Sollwert	VZ	Verhältniszahl
Sp.	Spuren	wfr.	wasserfrei
sre	Säure	wirkl.	wirklich
T	Temperatur	z.B.	zum Beispiel
t	Zeit	ZKG	zylindrokonischer Gärtank
T-Abluft	Temperatur der Abluft	ZKL	zylindrokonischer Lagertank
t _a	Außentemperatur		
TBZ	Thiobarbitursäurezahl		
Temp.	Temperatur		
TU,	Technische Universität		

Fak. Brau Lemi u. Milchw.	Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft
Food Chem.	Food Chemistry
J. Agric. Food Chem.	Journal of Agriculture and Food Chemistry
J. Food Sci.	Journal of Food Sciences
J. Inst. Brew.	Journal of the Institute of Brewing
J. Proc. Conv. Inst. Brew.	Journal of the Proceedings of the Convention of the Institute of brewing
Monatsschr. Brau.	Monatsschrift für Brauwissenschaft
Proc. of the x th EBC Congress	Proceedings of the x th Congress of the European Brewery Convention
Proc. Am. Soc. Brew. Chem.	Proceedings of the American Society of Brewing Chemists
Z. Lebensm. Unters. Forsch.	Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Der Wettbewerb auf dem Deutschen Biermarkt wird ständig härter. In einem Umfeld ständig stagnierender Bierausstoßzahlen gilt es, sich einen Kundenstamm zu erobern und diesen auch zu erhalten. Deshalb sind Brauereien gezwungen, Qualitätssicherung auf hohem Niveau zu betreiben. Damit dieses Ziel erreicht werden kann, bedarf es der genauen Kenntnis der eingesetzten Rohstoffe und der Kontrolle der Brauereitechnologie. Nur so ist es möglich, durch gezielten Einsatz der Rohstoffe Hopfen und Malz eine Bierqualität zu erreichen, die den hohen Bedürfnissen gerecht wird.

In der Vergangenheit wurden schon zahlreiche Untersuchungen zum Hopfenaroma im Bier durchgeführt. Die Meinungen der Forscher zu diesem Thema gehen weit auseinander. Bislang beschäftigte man sich hauptsächlich mit der Identifizierung von Aromastoffen im Bier. Die Quantifizierung zahlreicher Aromastoffe wurde durchgeführt. Literaturangaben zu Schwellenwerten bestimmter Aromastoffe weisen jedoch sehr große Schwankungen auf. Es fehlt derzeit die genaue Kenntnis darüber, welche Verbindungen tatsächlich zum Hopfenaroma im Bier beitragen.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt zum einen in der Untersuchung zur Ausbildung des Hopfenaromas, zum anderen sollen zugleich technologische Parameter abgeleitet werden, mit denen hopfenaromatische Biere erzeugt werden können.

Aus der Kenntnis bisheriger Forschungsergebnisse kam man zu dem Entschluß, dieses Thema parallel an zwei Lehrstühlen zu bearbeiten. An der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA) in Garching sollte Grundlagenforschung zum Thema Hopfenaromastoffe im Bier betrieben werden. Hier ermittelte man die für das Hopfenaroma im Bier relevanten Verbindungen über Aromaextraktverdünnungsanalysen (AEDA). Zu diesen Untersuchungen wurden in Weihenstephan Modellbiere hergestellt. Auf diese Weise war es möglich den Brauprozess systematisch zu untersuchen.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Zusammenarbeit wurde versucht, eine gaschromatographische Routineanalytik für die Brauereitechnologie zu entwickeln. Anhand von Indikatoren wurde der Brauprozess analytisch verfolgt.

Die Sensorik ist ein wichtiges Instrument zur Beurteilung von Lebensmitteln, insbesondere von Bier. Mit dem Verkostungsschema der DLG ist es nicht möglich, verschiedene hopfenaromatische Biere ausreichend zu bewerten. Außerdem kann mit dem DLG-Verkostungsschema keine Beschreibung zu einzelnen Bierproben abgegeben werden. Aus

diesem Grund wurde ein Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere entwickelt. Mit Hilfe dieses Schemas konnten sämtliche Versuche dieser Arbeit besser sensorisch bewertet und differenziert werden.

Damit die Brauversuche möglichst praxisnah durchgeführt werden konnten, war es zunächst nötig, die Pilotbrauanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I zu optimieren. Dabei stattete man den Whirlpool mit einem temperierbaren Doppelmantel aus. Mit Hilfe dieser Einrichtung war es möglich, die Whirlpooltemperatur zu regeln. In Brauversuchen untersuchte man den Einfluß der Temperatur im Whirlpool auf das Hopfenaroma im Bier. In weiteren Versuchen verwendete man unterschiedliche Wasserzusammensetzungen und biologische Milchsäure als Zusatz beim Maischen und Würzekochen.

Der Beitrag von Oxidationsverbindungen am Hopfenaroma im Bier wird bis heute diskutiert. Eine Hopfendosage zu unterschiedlichen Zeitpunkten sollte klären, wie sich das Hopfenaroma im Bier sensorisch wie auch analytisch beurteilen läßt. Aus den Erkenntnissen dieser Versuche entnahm man in separaten Brauversuchen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Bierbereitungsprozesses Proben und analysierte diese an der DFA in Garching.

Der technologische Teil dieser Arbeit sollte dahingehend erweitert werden, daß der Einfluß verschiedener Parameter bei der Hopfenverarbeitung auf das Hopfenaroma im Bier untersucht wurde. Gegenstand des Interesses waren die Hopfentrocknungstemperatur, der Erntezeitpunkt und die Presstemperatur beim Pelletieren des Hopfens.

Für die genaue Dosage von Aromahopfen fehlen dem Brauer bislang geeignete Meßinstrumente. Aus diesem Grund sollten unterschiedliche Hopfenprodukte mit steigendem Hopfenölgehalt in Brauversuchen eingesetzt werden. Hier versuchte man, eine am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I neu entwickelte Hopfenanalytik als Beurteilungskriterium für die Dosage von Aromahopfen mit einzubeziehen. Abschließend untersuchte man mit dieser neuen Analysenmethode Aromahopfensorten aus verschiedenen Anbaugebieten und setzte diese in Brauversuchen ein.

Aufgrund der Aktualität des Themas Geschmacksstabilität der Biere sollten mit am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I etablierten und neu eingeführten Methoden auch die Auswirkungen der verschiedenen technologischen Maßnahmen auf das Alterungsverhalten der Biere untersucht werden.

2 HOPFENAROMA IM BIER – BISHERIGE ARBEITEN

2.1 Literaturübersicht zum Thema Hopfenaroma im Bier

Das Hopfenaroma im Bier beschäftigt Brauwissenschaftler schon seit geraumer Zeit. Die älteste Nachricht über den Hopfen als Bierzusatz soll von *Isidor von Sevilla* (560 – 630 n. Chr.) stammen. Dabei wurde Hopfen zur Herstellung der Biersorten *Celia* und *Cervisia* verwendet¹.

*Braungart*² verfasste ein umfassendes Werk über den Hopfen und seine Bedeutung als Bierzusatz. Er erläutert darin, wie ein angenehmes Hopfenaroma im Bier zu erreichen ist. So postulierte er damals schon, daß die für das Hopfenaroma wertgebenden leicht flüchtigen Substanzen im Hopfenöl zu finden sind.

In der Literatur zum Hopfenaroma im Bier werden immer wieder „Normwerte“ für bestimmte Hopfenölkomponenten publiziert, die für die Herstellung hopfenaromatischer Biere erforderlich sein sollen. Vergleiche dieser „Normwerte“ weisen jedoch große Unterschiede auf.

*Tressl et al.*³ identifizierten mittels GC/MS-Untersuchungen in Bier mehr als hundert flüchtige Verbindungen, davon konnten 47 Substanzen in Hopfen wiedergefunden werden.

Einige Autoren^{4,5} sahen beim Zusammenwirken der vielen Aromastoffe im Bier additive und synergistische, ja sogar potenzierende Wirkungen von Einzelverbindungen.

Guadagni et al. zeigten, daß 0,1 – 1 µg/l Hopfenöl in Wasser sensorisch erfaßt werden können⁶. Verschiedene Arbeitskreise maßen sauerstoffhaltigen und wasserlöslichen Komponenten des Hopfenöls für das Hopfenaroma im Bier^{7,8} hohe Bedeutung zu.

Weitere Arbeiten auf dem Gebiet der Aromaforschung grenzten die für das Hopfenaroma wichtigen Substanzen weiter ein. So fanden *Peacock et al.* einen Zusammenhang zwischen

¹ Kobert, R.: Zur Geschichte des Bieres (1896), 10

² Braungart, R.: Der Hopfen, 1901, 342

³ Tressl, R.; Friese, L.; Fendsack, F.; Köppler, H.: J. Agric. Food Chem., 1978, 26, 1426-1430

⁴ Sharpe, F. R.; Laws, D. R. J.: J. Inst. Brew. 1981, 87, 96-107

⁵ Piendl, A.: Brauwelt 119, 1554, 1979

⁶ Guadagni, D. G.; Buttery, R. G.; Harris, J.: J. Sci. Food Agric. 17, 142, 1966

⁷ Sharpe, F. R.; Laws, D. R. J.: J. Inst. Brew. 1981, 87, 96-107

⁸ Roberts, J. B.: J. Inst. Brew. 1962, 68, 197-200

feiner Hopfenblume und Humulenol II⁹; *Kowaka et al.*¹⁰ leiteten einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem Aroma, das der Hopfen dem Bier verleiht, und dem Gehalt des Hopfens an Humulenepoxid II ab.

*Sakuma et al.*¹¹ sahen den Linaloolgehalt im Bier als Indikator bzw. Kontrollsubstanz für hopfenaromatische Biere. *Sakuma et al.* verwendeten zur Gehaltsbestimmung eine Kombination aus Festphasenextraktion und GC-FID.

Lam et al. widerlegten den Einfluß von Hopfenether und Karahanaether als wichtige Substanzen für das Hopfenaroma im Bier¹². Sie untersuchten Biere mittels Flüssig-flüssig-Extraktion und verwendeten Cap-GC-MS. Leicht flüchtige Komponenten wurden mit der Purge-and-trap Technik aufgefangen.

*Gresser et al.*¹³ suchten nach einem statistischen Zusammenhang zwischen der sensorischen Beschreibung des Hopfencharakters eines Bieres und den im Bier nachweisbaren und quantifizierbaren flüchtigen Hopfeninhaltsstoffen. Ein statistisch abgesicherter Zusammenhang einzelner Aromastoffe und deren Bedeutung für das Hopfenaroma im Bier ließ sich jedoch nicht nachweisen. Gresser stellte eine gewisse Verbindung zwischen einer Hopfenblume im Bier und dem Gehalt an Hopfenether, Karahanaether, β -Linalool, Humulenepoxid II, Humulenol II und der Summe dieser Substanzen heraus. Er räumte allerdings ein, daß mit Hilfe der Sniffing-Technik das Aufspüren von Leitsubstanzen mehr Erfolg bringen sollte als die statistische Methode.

*Panglisch et al.*¹⁴ konnten sensorisch ein deutlicheres Hopfenaroma und analytisch eine Zunahme an Linalool und Humulenepoxid II feststellen, wenn das Brauwasser mit CaSO₄ behandelt wurde. Als Indikatorsubstanzen für Hopfenaroma im Bier dienten Linalool, cis- und trans-Linalyloxid, 4,4-Dimethyl-but-2-en-1,4-olid, Caryophyllenoxid, Humulenoxid I, γ -Nonalacton und Humulenepoxid II.

⁹ Peakock, V. E.; Deinzer, M. L.; McGill, L. A. und Wrolstadt, R. E.: J. Agric. Food Chem. 1980, 28, 774-777

¹⁰ Kowaka, K.; Fukuoka, Y.; Kawasaki, A.; Asano, K.: EBC-Proc., London 1983, 71-78

¹¹ Sakuma, S.; Hayashi, S.; Kobayashi, K.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 1991, 49 (1), 1-3

¹² Lam, K. C.; Deinzer, M. L.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 1986, 44 (2), 69-72

¹³ Gresser, A.; Miedaner, H.; Narziß, L.: Monatssch. Brau. 1985, 10, 406-409

¹⁴ Panglisch, P.; Miedaner, H.; Narziß, L.: Monatssch. Brau. 1990, 11, 365-371

*Moir*¹⁵ faßte als Resultat unterschiedlicher Autoren Linalool, Linalooloxid, Citronellol, Geraniol, Geranylacetat, α -Terpineol, Humulen-8,9-epoxid, α -Eudesmol, T-Cadinol und Humulenol als wichtige Hopfenölkomponenten im Bier zusammen. Er wies jedoch auf die unterschiedlichen Angaben im Bezug auf die in Bier vorkommenden Konzentrationen und deren Schwellenwerte hin.

*Siebert*¹⁶ grenzte in einer Übersicht aus Ergebnissen verschiedener Autoren die wichtigsten Hopfenaromastoffe in Bier ein. Er nannte dabei Linalool, Humulenepoxid I, Humulenol II und Humuladienon als relevante Verbindungen. Diese Substanzen sind im Bier in Konzentrationen nahe ihrer Geschmacksschwellenwerte oder darüber enthalten.

*Schieberle*¹⁷ fand in hellem Vollbier mittels Aromaextraktverdünnungsanalyse unter 33 primären Geruchsstoffen (FD-Faktor-Bereich 16-1024) Linalool mit einem FD-Faktor von 64.

Jüngste Untersuchungen von *Fritsch und Schieberle*¹⁸ widerlegten den Beitrag von vielen Aromastoffen am Hopfenaroma in Pilsner Bieren, wie sie bisher in der Literatur genannt wurden. Sie deklarierten Linalooloxid, Citronellol, Geraniol, Geranylacetat, α -Terpineol, α -Eudesmol, T-Cadinol, Humulenepoxid I, Humulenol II und Humuladienon als unwichtig für das Hopfenaroma im Bier. Linalool dagegen bezeichneten sie als sehr wichtige Aromakomponente für das Hopfenaroma im Bier.

¹⁵ Moir, M.: EBC-Monograph XXII 1994, 165-180

¹⁶ Siebert, K. J.: EBC-Monograph XXII 1994, 198-215

¹⁷ Schieberle, P.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1991, 193, 558-565

¹⁸ Fritsch, H.; Schieberle, P.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 2000, In Druck

2.2 Aromawirksame Verbindungen im Hopfen

Im Hopfen wurden bisher eine Vielzahl von flüchtigen Aromastoffen identifiziert (siehe Kap. 2.1). Im folgenden soll ein kurzer Überblick zu Verbindungen im Hopfen und deren Relevanz für das Hopfenaroma im Bier gegeben werden. Desweiteren werden technologische Möglichkeiten aufgeführt, mit denen das Hopfenaroma im Bier im Rahmen des Deutschen Reinheitsgebotes zu beeinflussen ist.

Die Aromastoffe des Hopfens sind hauptsächlich in der Fraktion des Hopfenöls zu finden. Hopfen enthält in der Regel 0,4 – 2 % etherische Öle¹⁹. Jüngste Erkenntnisse deuten jedoch darauf hin, daß Hopfen auch glycosidisch gebundene Aromastoffe enthält²⁰. In Abb. 2.1 wird glycosidisch gebundenes Linalool gezeigt.

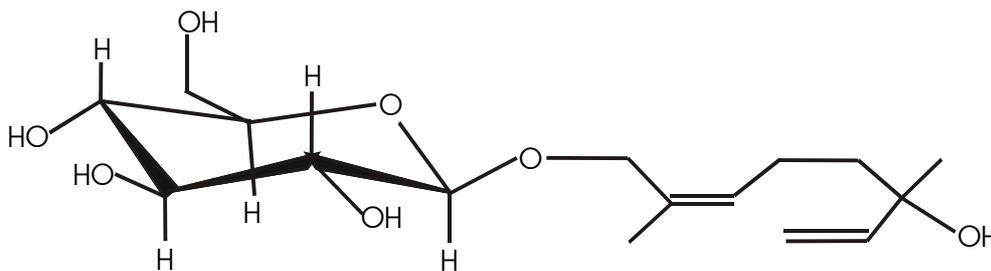


Abb. 2.1: β -Glycosid von Linalool

Bisher wurden über 400 flüchtige Verbindungen in Hopfen identifiziert. *Nijssen et al.* werteten die zu diesem Thema erschienene Literatur aus²¹. Das Ergebnis dieser Arbeit wurde nach Stoffgruppen geordnet und tabellarisch dargestellt (siehe Tab. 2.1).

¹⁹ Narziss, L.: Die Bierbrauerei, Band II, Technologie der Würzebereitung, 1992, 63

²⁰ Goldstein et al.: Proceedings of the 27th EBC Congress 1999, 53-62

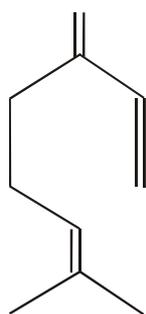
²¹ Nijssen et al.: Central Institute for Nutrition and Food Research, 1996, No.62

Tab. 2.1: Hopfenölkomponenten, geordnet nach Verbindungsklassen
(nach Nijssen, et al.)

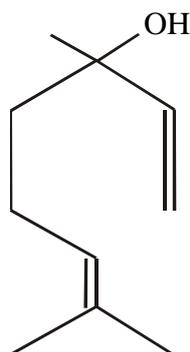
Stoffklasse	Anzahl	Monoterpenoide	Sesquiterpenoide
Kohlenwasserstoffe	85	18	49
Alkohole	78	12	34
Aldehyde	20	2	1
Ketone	52	1	3
Carbonsäuren	34	1	0
Ester	62	5	0
Basen	9	0	0
Schwefelhaltige Verbindungen	41	3	5
Acetale	1	0	0
Ether	3	2	0
Halogenhaltige Verbindungen	1	0	0
Furane	7	3	0
(Ep)oxide, Pyrane, Cumarine	16	2	11
Summe	409	49	103
Anteil		12 %	25 %

Ein Großteil der Verbindungen in Tabelle 2.1 besitzt eine terpenoide Struktur. Davon lassen sich wiederum ca. ein Achtel an Monoterpenen und etwa ein Viertel an Sesquiterpenen ableiten. Die nachfolgenden Abb. 2.2 bis 2.4 zeigen einige Beispiele (*Quelle: Belitz, H. D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie*) für Terpene aus dem Hopfen.

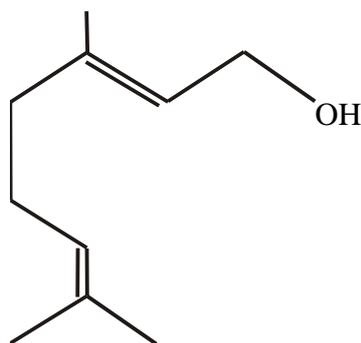
Monoterpene



Myrcen

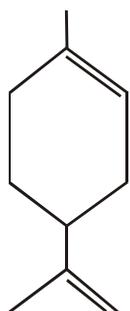


Linalool

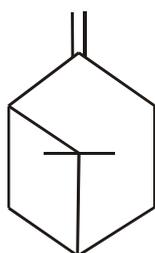


Geraniol

Abb. 2.2: Beispiele für acyclische Monoterpene aus dem Hopfen



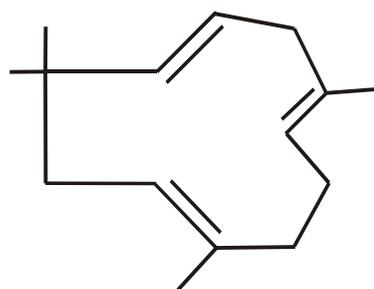
Limonen
(monocyclisch)



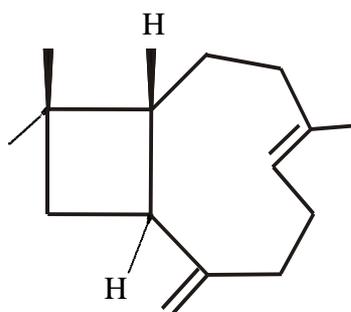
β -Pinen
(bicyclisch)

Abb. 2.3: Beispiele für mono- und bicyclische Monoterpene aus dem Hopfen

Sesquiterpene



Humulen



β -Caryophyllen

Abb. 2.4: Beispiele für Sesquiterpene aus dem Hopfen

Der großen Zahl an Veröffentlichungen, die sich mit der Identifizierung flüchtiger Substanzen aus dem Hopfen befaßten, steht eine geringe Anzahl von Arbeiten gegenüber, die sich mit der sensorischen Relevanz der identifizierten Verbindungen beschäftigten.

Die Handbonitierung ist bis heute ein empirisches Instrument zur Bewertung von Hopfen. Der Technologie beurteilt auf diese Weise die Aromaqualität eines Hopfens. Typische Fehleraromanoten können somit schon beim Einkauf erkannt werden. Die Handbonitierung ermöglicht jedoch nur eine grobe Bewertung von Hopfen. Das Bestreben der Forscher lag schon früh darin, eine Objektivierung des Hopfenaromas zu erreichen. Es wurde nach einer Korrelation zwischen der sensorischen Bewertung einer Hopfenprobe und deren chemischer Zusammensetzung gesucht.

Maier fand einen Zusammenhang zwischen hohen Humulen- und niedrigen Myrcengehalten im Hopfen und gleichzeitig einer guten Bewertung durch die Handbonitierung²². *Gresser* bestätigte dieses Ergebnis in einer späteren Arbeit²³.

Narziss et al. identifizierten 14 Substanzen mittels Headspaceanalyse im Hopfen²⁴. Aus 13 dieser Verbindungen wurde ein Rekombinat hergestellt, welches nach ihren Angaben dem Geruch des Ausgangshopfens ähnlich war. Das Rekombinat setzte sich aus folgenden Verbindungen zusammen: Isopren, 2-Methylpropanal, 3-Methylbutanal, Aceton, 3-Methyl-2-butanon, 3-Methyl-2-pentanon, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 3-Methylbutyl-2-methylpropanoat, α -Pinen, β -Pinen, 2-Methylbutyl-2-methylpropanoat, Myrcen und Limonen.

Tressl und Mitarbeiter^{25,26} waren die ersten, welche die in Hopfen vorkommenden freien Carbonsäuren systematisch untersuchten. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß eine Korrelation zwischen dem käsigen Aroma von lange gelagerten Hopfen und den hohen Gehalten an 2-Methylpropionsäure, 2-Methylbuttersäure und 3-Methylbuttersäure besteht.

Ein weiterer, vielversprechender Ansatz zur Objektivierung des Hopfenaromas bestand in der Anwendung der GC-Sniffing-Technik. Mit Hilfe dieser Analysenmethode sollten Substanzen mit hohem Aromabeitrag gesucht werden. Diese Technik wurde zum ersten mal von *Sugget et al.* und *Seaton et al.* auf die flüchtige Fraktion von Hopfen angewandt^{27,28}. Bei diesen ersten Versuchen wurden die mittels der GC/O wahrgenommenen Aromaeindrücke den identifizierten Substanzen nicht zugeordnet.

Diesen Ansatz führten *Sanchez et al.* fort²⁹. Sie untersuchten die Fraktion der sauerstoffhaltigen Verbindungen von Hopfenöl gaschromatographisch/olfaktometrisch aus drei verschiedenen Hopfensorten. Als Resultat ihrer Untersuchungen fanden sie 9 aromaaktive Substanzen, die in allen drei Hopfensorten vorkamen. Drei davon konnten sie identifizieren: Linalool, Neral und Humulenmonoepoxid III. Sechs weitere Aromanoten wurden in zwei der drei untersuchten Hopfenproben gleichzeitig gefunden: Caryophyllenoxid, Humulenmonoepoxid I und II. Mittels einer statistischen Auswertung der gewonnenen Daten versuchte man eine Korrelation zwischen den Geruchsqualitäten und -intensitäten und den

²² Mair, J.: Brauwiss. 1966, 19, 425-434

²³ Gresser, A.; et al.: Proceedings of the 20th EBC-Congress 1985, 595-601

²⁴ Narziss, L.; et al.: Brauwiss. 1970, 23, 289-298

²⁵ Tressl, R.; et al.: J. Agric. Food Chem. 1978, 26, 1426-1430

²⁶ Tressl, R.; Friese, L.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1978, 166, 350-354

²⁷ Sugget, A.; et al.: Proc. of the 17th EBC-Congress 1979, 79-89

²⁸ Seaton, J. C.; et al.: EBC Monograph VII, Copenhagen, 1981, 143-155

²⁹ Sanchez, N. B.; et al.: In Food Science and Human Nutrition 1992, 371-402

Ergebnissen von Aromaprofilanalysen der Hopfenfraktionen herzustellen. Basierend auf diesen Ergebnissen folgerten die Autoren, daß Linalool und die Oxidationsprodukte von Caryophyllen und Humulen einen wichtigen Beitrag zum Aroma der sauerstoffhaltigen Fraktion des Hopfenöls leisten.

Steinhaus und Schieberle untersuchten getrockneten und ungetrockneten Hopfen mittels GC/O und Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEDA)³⁰. Sie definierten Linalool und Myrcen als Leitsubstanzen für das Hopfenaroma. Desweiteren entdeckten sie bislang unbekannte Aromaverbindungen im Hopfen: Trans-4,5-epoxy-(E)-2-decenal, (E,Z)-1,3,5-undecatriene, 1,3(E),5(Z),9-undecatetraene, (Z)-1,5-octadiene-3-one und die zwei Ester Ethyl-2-methylpropanoat und Methyl-2-methylbutanoat.

Die Autoren konnten für das Aroma relevante Oxidationsprozesse von Kohlenwasserstoffen während des Trocknungsprozesses, wie in der Literatur bisher berichtet wurde, nicht bestätigen. Sie kamen zu dem Entschluß, daß diese Reaktion weder das Aromapotentail der Kohlenwasserstoffverbindungen, die in ungetrocknetem Hopfen vorliegen, reduziert noch zu neuen aromawirksamen Verbindungen im getrockneten Hopfen führt.

2.3 Aromastoffe in Pilsner Bieren

Hopfen als Zusatz beim Brauprozess hat unterschiedliche Funktionen zu erfüllen. Zum einen verleiht er dem Bier durch das Einbringen von Bittersäuren seinen typischen, bitteren Geschmack und wirkt gleichzeitig antimikrobiell. Zum anderen verbessern die Humulon- und Isohumulonsäuren die Schaumstabilität des Bieres. Weiterhin haben die Polyphenole des Hopfens Anteil an der Ausfällung von Eiweißstoffen und tragen indirekt zur Verbesserung der Geschmacksstabilität des Bieres bei³¹. Schließlich ermöglicht der Einsatz von Hopfen bei der Bierbereitung die Erzielung einer typischen Aromanote im fertigen Bier. Dieses spezielle Aroma wird im deutschen Sprachraum als „Hopfenblume“ bezeichnet. Im angelsächsischen findet man dafür Begriffe wie „noble hop aroma“ oder „kettle hop aroma“.

Welche Substanzen aus dem Hopfen zu einer *Hopfenblume* im Bier führen, ist bis heute noch nicht eindeutig geklärt. Will der Brauer ein Bier mit einer „Hopfenblume“ erreichen, steht er vor dem Problem, daß während des gesamten Produktionsprozesses Verluste an wichtigen Hopfenaromastoffen auftreten. In Abb. 2.5 werden diese Vorgänge schematisch aufgezeigt.

³⁰ Steinhaus, M.; Schieberle, P.: J. Agric. Food Chem., 1999. In Druck

³¹ Narziss, L.: Die Bierbrauerei, Band II, Technologie der Würzebereitung, 1992, 275-279

Bei den Bedingungen des Würzekochens wird ein großer Teil der leicht flüchtigen Substanzen aus dem Hopfen ausgedampft. Unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte muß jedoch eine gewisse Kochzeit aus Gründen ausreichender Isomerisierung von Alphasäuren eingehalten werden. Der Brauer ist also gezwungen, die Hopfengabe aufzuteilen. Der Bitterhopfen wird zu Beginn des Würzekochens dosiert, um so eine maximale Ausbeute an Bitterstoffen zu erhalten. Der Aromahopfen wird in bis zu drei Teilgaben während des Kochvorganges dosiert³².

Weitere „Verluste“ von Hopfenölkomponenten sind durch Adsorption von lipophilen Stoffen an Filtrerrückständen und vor allem an der Hefe festgestellt worden^{33,34,35,36}.

Während der Gärung und Lagerung des Bieres treten durch den Hefestoffwechsel herbeigeführte Veränderungen flüchtiger Substanzen des Hopfens auf^{37,38,39,40,41,42,43,44}. Es handelt sich hier um Esterhydrolyse, Veresterung und Umesterung von Hopfenbestandteilen.

Das Hopfenaroma im abgefüllten Bier wird bis heute als instabil angesehen⁴⁵. Über die Möglichkeiten, ein stabiles Hopfenaroma im Bier zu erzeugen, bestehen nach Meinung von *Forster* bis heute noch Unklarheiten.

³² Narziss, L.: Die Bierbrauerei, Band II, Technologie der Würzebereitung, 1992, 287-289

³³ Buttery, R. G.; et al.: J. Food Sci. 1967, 32, 414-419

³⁴ Silbereisen, K.; Krüger, E.: Monatsschr. Brauerei 1967, 20, 389-396

³⁵ Seaton, J. C.; et al.: Chem. Abstr. 1984, 100, 119272p

³⁶ Friese, L.; et al.: Monatsschr. Brauerei 1979, 32, 255-259

³⁷ Buttery, R. G.; et al.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem. 1965, 103-111

³⁸ Likens, S. T.; Nickerson, G. B.: J. Agric. Food Chem. 1967, 15, 525-530

³⁹ Buttery, R. G.; et al.: J. Food Sci. 1967, 32, 414-419

⁴⁰ Tressl, R.; et al.: J. Agric. Food Chem. 1978, 26, 1426-1430

⁴¹ Friese, L.; et al.: Monatsschr. Brauwiss. 1979, 32, 255-259

⁴² Peacock, V. E.; Deinzer, M. L.: ASC Symposium Series 170, American Chemical Society, 1981, 119-127

⁴³ Peacock, V. E.; et al.: J. Agric. Food Chem. 1981, 29, 1265-1269

⁴⁴ Lam, K. C.; et al.: J. Agric. Food Chem. 1986, 34, 763-770

⁴⁵ Forster, A.: Mitteilungen Österreichisches Getränkeinstitut, 1998, 3 u. 4, 28-34

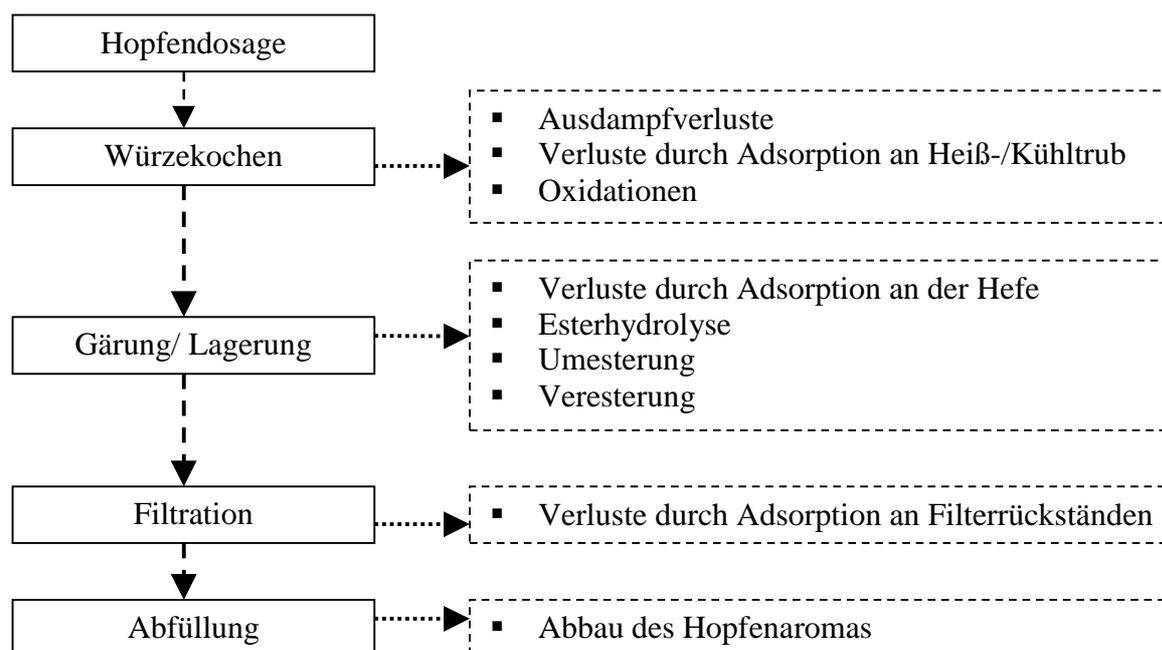


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Beeinflussung von Hopfenölkomponenten während des Bierbereitungsprozesses

Moir⁴⁶ faßte die Ergebnisse unterschiedlicher Autoren zusammen. In Tab. 2.2 wird ein Überblick zu den Konzentrationen und Schwellenwerten der relevanten Verbindungen gegeben.

Tab. 2.2: Hopfenölkomponenten in Bier

Verbindung	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Schwellenwert in Bier [$\mu\text{g/l}$]
Linalool	1 - 470	27 - 80
Linalooloxid	0 - 49	
Citronellol	1 - 90	
Geraniol	1 - 90	36
Geranylacetat	35	
α -Terpineol	1 - 75	2000
Humulen-8,9-epoxid	0 - 125	450
α -Eudesmol	1 - 100	
T-Cadinol	0 - 200	
Humulenol	1 - 1150	500 - 2500

⁴⁶ Moir, M.: EBC-Monograph XXII, 1994, 165-180

*Nickerson*⁴⁷ und *Van Engel*⁴⁸ versuchten über ein „hop aroma component profile“ (= Summe von 22 flüchtigen Verbindungen) die Hopfendosage zu standardisieren. Sie kamen zu dem Entschluß, daß der Gehalt an Linalool am deutlichsten mit einer Hopfenblume im Bier korreliert. *Seaton et al.*⁴⁹ wiesen dem Linalool ebenso eine entscheidende Bedeutung für das Hopfenaroma im Bier zu.

*Sanchez et al.*⁵⁰ versuchten als erste das Hopfenaroma im Bier zu objektivieren, indem sie die sensorischen und instrumentellen analytischen Methoden systematisch verknüpften. In der nachfolgenden Tab. 2.3 werden die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen aufgeführt. Die angegebenen Kovats-Indizes wurden mit einer Supelcowax 10 Säule ermittelt.

Tab. 2.3: Geruchsnoten in gehopften Bieren (nach Sanchez et al.)

Verbindung	Kovats-Index (KI)	Geruchsnote
unbekannt	991	butterartig
unbekannt	1123	skunkartig
unbekannt	1202	fruchtig
unbekannt	1350	Maisgebäck
unbekannt	1405	blumig
unbekannt	1478	gekochte Kartoffel
unbekannt	1486	schweißartig, schmutzige Socken
Linalool	1561	blumig
unbekannt	1602	fruchtig
unbekannt	1657	schweflig
unbekannt	1665	blumig
Citronellol	1778	fruchtig
2-Phenylethylacetat	1836	blumig
Phenylethanol	1925	blumig

Als Ergebnis der Quantifizierung dieser Verbindungen fanden sie im gehopften Bier Gehalte an Linalool, die um das 60 bis 200-fache höher waren wie im ungehopften Bier. Die Oxidationsprodukte von Humulen konnten massenspektrometrisch im gehopften Bier zwar nachgewiesen werden, zeigten jedoch in den vorkommenden Konzentrationen keine Geruchsaktivität. So schlossen Sanchez et al. einen Beitrag der Humulenoxidationsprodukte am Hopfenaroma im Bier aus.

⁴⁷ Nickerson, G. B.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 1992, 50, 77-81

⁴⁸ Van Engel, E. L.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 1992, 50, 83-88

⁴⁹ Seaton, J. C.; et al.: Chem. Abstr. 1984, 100, 119272p

⁵⁰ Sanchez, N. B.; et al.: Food Science and Human Nutrition 1992, 403-426

Das Interesse der Brauer liegt jedoch nicht nur an Verbindungen, die ein angenehmes Hopfenaroma im Bier erzeugen. Im Sinne einer gleichbleibenden Bierqualität ist es wichtig, mögliche Geschmacksfehler rechtzeitig zu erkennen und entsprechend zu handeln. Deshalb wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, welche deren Entstehung im Bier aufklären sollten.

Bei diesen als Fehlromanoten bezeichneten Substanzen handelt es sich um schwefelhaltige Verbindungen wie Thiolester, Sulfide und Schwefel-Heterocyclen⁵¹, die im allgemeinen sehr niedrige Schwellenwerte besitzen. *Tressl und Friese*⁵² fanden für die Verbindung 3-Methyl-2-buten-1-thiol, die als Ursache für den Lichtgeschmack im Bier gilt, einen Schwellenwert von 0,002 µg/l.

2.4 Technologische Möglichkeiten zur Beeinflussung des Hopfenaromas im Bier

Das Hopfenaroma im Bier lässt sich im Rahmen des Deutschen Reinheitsgebotes auf folgende Weise beeinflussen:

- Hopfensorte

Durch den Einsatz verschiedener Hopfensorten lässt sich eine bestimmte Hopfennote im Bier erreichen. Mittels gaschromatographischer Methoden gelang es mehrfach, Hopfensorten anhand ihrer chemischen Zusammensetzung zu differenzieren^{53,54,55,56}.

Die Verwendung bestimmter Aromahopfensorten und das damit erreichte Hopfenaroma im Bier beruht bislang auf der Erfahrung der Technologen. Die Aufklärung der Zusammenhänge aus der Dosage eines bestimmten Aromahopfens und des daraus resultierenden Hopfenaromas im Bier fehlen bis heute.

- Anbaugesbiet

Die Dosage von Aromahopfen aus verschiedenen Anbaugesbieten führt zu einem unterschiedlichen Hopfenaroma im Bier. Aromasorten aus unterschiedlichen Anbaugesbieten konnten wie die Varietäten analytisch unterschieden werden. Der

⁵¹ Seaton, J. C.; Moir, M.: EBC Monograph XIII. 1987, 130-145

⁵² Tressl, R.; Friese, L.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1978, 166, 350-354

⁵³ Tressl, R.; Friese, L.; Fendsack, F.; Krüger, E.: Mschr. Brauerei 1978, 31, 83-86

⁵⁴ Seeleitner, G.; Seif, P.; Püspök, J.: Proc. of the 20th EBC Congress 1985, 571-578

⁵⁵ Freundorfer, J.: EBC Monograph XIII. 1987, 23-28

eindeutige Beweis und die Definition von Parametern für die Verwendung eines Hopfens aus einem bestimmten Anbaugebiet und das daraus resultierende Hopfenaroma im Bier fehlen bislang ebenso.

▪ Hopfenprodukte

Hopfenextrakte werden in der Regel von Bitterhopfen hergestellt. Sie erlauben eine Standardisierung der α -Säuredosage und eine gute Ausbeute an Bitterstoffen. Aromahopfen hingegen sollte zur Erzeugung hopfenaromatischer Biere nicht in Form von Extrakten dosiert werden, weil die leicht flüchtigen Komponenten des Hopfenöls schnell ausgedampft werden und somit verloren gehen⁵⁷. Aromahopfen wird besser in Form von Pellets dosiert, weil es eine bestimmte Zeit dauert, bis die Hopfenöle aus der Zellmatrix herausgelöst werden. Auf diese Weise bleiben mehr aromawirksame Hopfenölbestandteile erhalten.

▪ Zeitpunkt der Hopfengabe

Durch den Zeitpunkt der Hopfengabe läßt sich das Hopfenaroma im Bier entscheidend beeinflussen. Durch frühe Hopfengaben erreicht man aufgrund längerer Kochzeit eine bessere Isomerisierung der Alphasäuren⁵⁸. Die leicht flüchtigen Hopfenölbestandteile gehen dabei jedoch verloren. Das Resultat einer frühen Hopfengabe ist ein relativ neutrales Hopfenaroma, welches durch die Bitterstoffe geprägt wird.

Will der Brauer jedoch eine Hopfenblume oder ein ‚noble hop aroma‘ erzielen, muß er den Zeitpunkt der Dosage von Aromahopfen auf das Kochende oder in den Whirlpool verlegen⁵⁹. Durch die späte Hopfengabe ist ein Transfer von wichtigen Hopfenölkomponenten bis ins fertige Bier gewährleistet.

▪ Höhe der Hopfengabe

Die größte Menge der Hopfengabe wird üblicherweise aus Kostengründen zwecks besserer Bitterstoffausbeute zu Kochbeginn dosiert. Eine Variation der Höhe der zweiten Gabe gegen Ende des Kochprozesses beeinflusst die Intensität des Hopfenaromas im Bier. Durch eine höhere Hopfengabe wird eine größere Menge

⁵⁶ Kenny, S. T.: J. Am. Brew. Chem. 1990, 48, 3-8

⁵⁷ Faltermeier, M.: TU München, Diplomarbeit 1997

⁵⁸ Narziss, L.: Die Bierbrauerei, Technologie der Würzebereitung, 1992

⁵⁹ Deinzer, M.; Yang, X.: EBC Monograph XXII. 1994, 181-197

an Hopfenöl in die Würze eingebracht. Die Folge dieser Maßnahme ist eine Erhöhung der Intensität des Hopfenaromas im Bier.

▪ Sudhauseinrichtung

Die Sudhauseinrichtung hat Einfluß auf das Hopfenaroma im Bier. Die Bitterstoffausnutzung und das Ausdampfen von Hopfenölkomponten werden durch die Bauart der Würzefanne, das eingesetzte Kochsystem sowie die Art und Weise der Heißwürzebehandlung beeinflusst⁶⁰.

▪ Aufteilung der Hopfengabe

Die Aufteilung der Hopfengabe beeinflusst das Hopfenaroma im Bier. Verteilt man die Gesamthopfengabe in drei bzw. vier Teile auf die gesamte Kochzeit, so erhält man die Möglichkeit, durch die Dosage von Teilgaben gegen Kochende, das Hopfenaroma im Bier den eigenen Bedürfnissen anzupassen⁶¹.

▪ Hopfenstopfen

Das Hopfenstopfen oder „Dry-Hopping“ ist eine völlig andere Möglichkeit zur Erzielung eines Hopfenaromas im Bier. Der Unterschied zur herkömmlichen Hopfendosage besteht darin, den Hopfen in das fertige Bier zu dosieren. Das über Hopfenstopfen erreichte Aroma im Bier ist intensiver und kommt dem des Rohhophens sehr nahe. *Maule*⁶² untersuchte ‚dry-hopped‘ Bier mittels Headspace-GC und fand Myrcen in einer Konzentration von 40 µg/l.

⁶⁰ Mitter, W.: Brauindustrie 1997, 1, 21-24

⁶¹ Mitter, W.: Brauindustrie 1997, 1, 21-24

⁶² Maule, D. R.: J. Inst. Brew. 1967, 73, 351-361

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 Analytische Methoden

3.1.1 Chemisch-technische Analysen

3.1.1.1 Wasseranalysen

Die Wasserqualität der für die Brauversuche verwendeten Brauwässer wurde nach den Vorschriften der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK)⁶³ durchgeführt. Dabei wurden die in der nachfolgend aufgeführten Tabelle genannten Untersuchungen durchgeführt.

Tabelle 3.1: Wasseranalysen

p-Wert	m-Wert
Karbonathärte	Nichtkarbonathärte
pH-Wert	Gesamthärte
Sulfatgehalt	Chloridgehalt

3.1.1.2 Malzanalysen

Die Beurteilung der Malze der einzelnen Versuche erfolgte anhand der Analysen, die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt sind. Da die Untersuchungen nach den Vorschriften der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK)⁶⁴ durchgeführt wurden, wird auf eine Beschreibung derselben verzichtet.

Tabelle 3.2: chemisch-technische Malzanalysen

Wassergehalt	Farbe (photometrisch)
Extrakt (lufttrocken und wasserfrei)	Kochfarbe (photometrisch)
VZ 45 °C nach Hartong-Kretschmer	pH-Wert der Kongreßwürze
Mehl-Schrot-Differenz	Eiweißgehalt wasserfrei (Kjeldahl)
Friabilimeter	Löslicher Stickstoff (Kjeldahl)
Viskosität der Kongreßwürze	Eiweißlösungsgrad (Kolbachzahl)
Verzuckerungszeit	freier Aminostickstoff (FAN)
Ablauf der Kongreßwürze	

⁶³ MEBAK; Brautechnische Analysenkommission Band I, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1984

⁶⁴ MEBAK; Brautechnische Analysenkommission Band I, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1984

3.1.1.3 Hopfenanalysen

Die eingesetzten Hopfenprodukte der einzelnen Versuche wurden auf den Gehalt an Alphasäuren hin untersucht. Die Untersuchungen wurden bei der Firma HVG Barth & Raiser und Co. in Wolnzach und der Firma Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft m.b.H. in AU/Hallertau nach den Vorschriften der EBC für die Bestimmung der Konduktometerwerte durchgeführt⁶⁵. Desweiteren ist von definierten Hopfenproben der Gehalt an Polyphenolen bestimmt worden. Die Bestimmung der Hopfenpolyphenole wurde im Labor der Firma HVG Barth & Raiser und Co. in Wolnzach nach einer eigenen Methode mittels HPLC-Diodenarraydetektor (DAD) durchgeführt⁶⁶.

3.1.1.3 Würzeanalysen

Von den Würzen zur Kühlmitte wurden folgende Analysen ermittelt. Da die Untersuchungen nach den Vorschriften der MEBAK durchgeführt wurden, wird auf eine Beschreibung derselben verzichtet.

Tabelle 3.3: chemisch-technische Würzeanalysen

Stammwürze (SCABA)	Farbe (photometrisch)
pH-Wert	Gesamtstickstoff (Kjehldahl)
Hochmolekularer Stickstoff	Bitterstoffe (EBC-BU)
Gesamtpolyphenole	Anthocyanogene
Tannoide (Tannometer Fa. Peuffer) ⁶⁷	Kühltrub

Die mit dem Zusatz SCABA versehenen Analysen wurden mit Hilfe des SCABA 5600 Automatic Beer Analyzer der Firma TECATOR durchgeführt.

Heißtrub

Für die in Kapitel 4.4.4 beschriebenen Versuche wurde der Heißtrubgehalt in Würze bestimmt. Bei der Bestimmung des Heißtrubes kam eine, zur Sudhausabnahme verwendete, institutsinterne Methode zur Anwendung. Abweichend von dieser Methode wurden alle Würzproben im Wasserbad auf eine Temperatur von 90 °C temperiert, da bei dieser Versuchsreihe unterschiedliche Whirlpooltemperaturen vorliegen. Die hierdurch

⁶⁵ Analytika-EBC: Grundwerk. 1998, Methode 7.5

⁶⁶ Forster, A.; Beck, B.; Schmidt, R.: EBC-Congress, Brüssel 1995, S. 143-150

⁶⁷ Anleitung zum Tannometer der Fa. Pfeuffer

hervorgerufenen längeren Standzeiten machten ein intensives Aufschütteln notwendig, um das gesamte Probenvolumen zu homogenisieren.

3.1.1.4 Bieranalysen

Die Biere wurden auf folgende Merkmale hin untersucht.

Tabelle 3.4: chemisch-technische Bieranalysen

Stammwürze (SCABA)	Alkoholgehalt (SCABA)
Vergärungsgrad (SCABA)	Farbe (photometrisch)
pH-Wert	Gesamtstickstoff (Kjehldahl)
Hochmolekularer Stickstoff	Bitterstoffe (EBC-BU)
Gesamtpolyphenole	Anthocyanogene
Tannoide (Tannometer der Fa. Pfeuffer) ⁶⁸	Schaumzahl (R&C)

Die mit dem Zusatz SCABA versehenen Analysen wurden mit Hilfe des SCABA 5600 Automatic Beer Analyzer der Firma TECATOR durchgeführt. Da die Analysen den Vorschriften der MEBAK unterliegen, wird auf eine nähere Beschreibung an dieser Stelle verzichtet.

3.1.2 Chromatographische Analysen

3.1.2.1 Bestimmung von Linalool im Bier: SPE mit C18-Material/GC-FID

Prinzip

Flüchtige Substanzen im Bier werden mittels Festphasenextraktion am Trägermaterial eines Säulchens adsorbiert. Durch Waschen mit einer geeigneten Lösung werden störende Bestandteile der Probe abgetrennt (nicht-flüchtige, polare Verbindungen). Die Säulchen werden durch Zentrifugation von Wasser befreit. Anschließend wird durch Elution mit Dichlormethan ein Extrakt gewonnen, der unter einem Stickstoffstrom eingengt und somit angereichert wird. Zur Bestimmung von Linalool wird ein GC mit FID eingesetzt.

⁶⁸ Anleitung zum Tannometer der Fa. Pfeuffer

Tabelle 3.5: verwendete Geräte für die Bestimmung von Linalool

Kapillargaschromatograph mit FID	Glaskolben 20 ml mit Schliff
Enzymmesspipette 0,1 ml	Pipetten 2; 10 und 20 ml
Festphasenextraktionssäulchen C18 1000 mg	Trocknungssäulchen Na ₂ SO ₄ 1200 mg
Vakuumstation zur SPE	Spritze 5 µl
Pasteurpipetten, Länge 230 mm	Zentrifuge (Runne)
Becherglas 100 ml	Konusfläschchen 1 ml
Schliffreagenzgläser 10 ml	

Tabelle 3.6: Reagenzien und Hilfsstoffe für die Bestimmung von Linalool

H ₂ O dest.	Dichlormethan p.A. (Riedel-de Haen, No. 3222)*
Hexan p.A.	
Ethanol p.A.	Stickstoff – Reinheitsgrad 5.0 (Linde)
1-Borneol (Aldrich)	

*zusätzlich über Glasfüllkörperkolonne destilliert

Standard

Ca. 50 mg/l 1-Borneol als Interner Standard in Ethanol p.A.

Durchführung

- Vorlage von 20 ml Bier in den 20 ml–Glaskolben.
- Zugabe von 50 µl Internen Standard mit Hilfe der Enzymmesspipette.
- Verschließen des Glaskolbens mit einem Glasstöpsel und ca. 1 min. umschütteln.
- Konditionierung des Festphasensäulchens:
 - 2 ml Dichlormethan vorgeben und unter geringer Flußgeschwindigkeit (die einzelnen Tropfen müssen noch erkennbar sein) absaugen
 - 2 ml Ethanol p.A. vorgeben und ebenso langsam absaugen
 - 2 ml H₂O dest. unter geringer Flußgeschwindigkeit durch das Säulchen saugen
- Den Inhalt des 20 ml – Glaskolbens in ein 100 ml Becherglas geben und mit einer Vollpipette 10 ml entnehmen und in ein 20 ml Reservoir geben.
- Die 10 ml Bier durch das konditionierte Säulchen unter geringer Flußgeschwindigkeit saugen.
- Mit 10 ml H₂O dest. nachspülen und durch das Säulchen saugen (=Waschschritt).
- Das Festphasensäulchen 7 min. bei 2700 U/min. und 5 °C zentrifugieren.
- Das Festphasensäulchen auf ein Dry-Pack setzen und mit 2 ml Dichlormethan eluieren.
- Das Eluat wird in einem 10 ml Schliffreagenzglas aufgefangen.

- Der Lösungsmittel-extrakt wird unter einem Stickstoffstrom auf ca. 150 µl eingeeengt und in ein Konusfläschchen überführt.
- Im Konusfläschchen wird unter einem Stickstoffstrom auf ca. 50 µl aufkonzentriert.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: DANI 6500 mit FID (Flammen-Ionisations-Detektor)
 DANI Automatic Sampler
 Hewlett Packard 3393 A Integrator

Tabelle 3.7: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 170 kPa	250° C	
Einspritzmenge	1 µl - 2 min. splittless		
Trärgas	Wasserstoff 5.0		1 ml/min.
Septum-Purge			0,9 ml/min.
Split	1: 30		
Kapillarsäule	J&W DB-WAX 60m*0,25mm ID*0,25µm	2 min.: 60 °C 3 °C/min. auf 210 °C 5 min. halten 10 °C/min auf 230 °C	
Detektor	FID	250° C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Synthetische Luft 5.0 Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		30 ml/min. 100 ml/min. 30 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition der Referenzsubstanz Linalool in sechs unterschiedlichen Konzentrationen zu einer Bierprobe niedrigen Grundgehaltes (schwach gehopft) und Auswertung der relativen Peakflächen (Fläche Analyt/Fläche interner Standard).

Reproduzierbarkeit

Aus der sechsfachen Wiederholung der Analyse eines Bieres wurden der Mittelwert, die Standardabweichung, der Variationskoeffizient und das Konfidenzintervall für den Mittelwert⁶⁹ (P=95 %, mit n-1 Freiheitsgraden nach der t-Verteilung) bestimmt. Die Ergebnisse der Reproduzierbarkeit für Linalool befinden sich im Anhang (Tabelle AH 1). Das einseitige Konfidenzintervall für den Mittelwert beträgt im Durchschnitt 4 %.

⁶⁹ Kreyszig, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1975

3.1.2.2 Bestimmung von Linalool im Bier: SPE mit ENV⁺ - Material / GC-MS

Die Linaloolkonzentration in Bier wird über Festphasenextraktion mit polarem Extraktionsmechanismus bei Bier-pH bestimmt⁷⁰. Die SPE wird mit ENV⁺ - Material und anschließender Quantifizierung mittels GC-MS durchgeführt. Die Konditionierung der Festphasensäulchen erfolgt mit tert-Butylmethylether, Ethanol (p.A.) und aqua dest.

Als interner Standard wird Borneol verwendet. Die GC-Trennung erfolgt auf einer Trennsäule mit FFAP-Phase. Die GC/MS-Detektion von Linalool im Bier erfolgt im EI-Modus.

3.1.2.3 Bestimmung von Linalool in Würze

Die Konzentration von Linalool in Würze mittels einer Kombination aus Festphasenextraktion und GC-MS bestimmt⁷¹. Eine Publikation der Analysenvorschrift ist in Vorbereitung.

3.1.2.4 Bieraromastoffe mittels Festphasenextraktion

Die Bieraromastoffe wurden über eine von *Thum*⁷² entwickelte Methode zur schonenden Quantifizierung von Schlüsselaromastoffen in Bier analysiert. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus Festphasenextraktion zur Aufarbeitung der Bierprobe und anschließender Quantifizierung des Probenextraktes am GC-FID oder GC-MS. Durch die schonendere Aufarbeitung der Bierprobe können mögliche Artefakte, wie sie bei einer Wasserdampfdestillation entstehen, vermieden werden.

3.1.2.5 Bestimmung der Enantiomerenverteilung von Aromastoffen in Hopfen und in Bier

Mittels der Methode Bieraromastoffe wurde wie unter 3.1.2.3 und 3.1.2.11 beschrieben ein Extrakt hergestellt. Über eine Kombination aus GC/MS und einer chiralen Säule wurde die Enantiomerenverteilung von Linalool in definierten Hopfen- und Bierproben ermittelt.

⁷⁰ Thum, B., Back, W.: Proc. of the 27th EBC-Congress, Cannes 1999, 45-52

⁷¹ Thum, B., Back, W.: Veröffentlichung in Vorbereitung

⁷² Thum, B., Back, W.: Proc. of the 27th EBC-Congress, Cannes 1999, 45-52

Gaschromatographisch-massenspektrometrische Bedingungen

Geräte: Gaschromatograph Hewlett Packard 5890 mit Splitt-/Splittless-Aufgabesystem
 Massenspektrometer Hewlett Packard 5970 A mit Direct Capillary Interface und
 hyperbolischem Quadrupolmassenfilter

Tab. 3.8: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 65 kPa	250° C	
Einspritzmenge	1 µl		
Trärgas	Helium 6.0		1 ml/min.
Septum-Purge			0,9 ml/min.
Split	1:15		
Kapillarsäule	Chirale Säule BGB-176 P/N 27630-025 30 m*0,25 mm ID*0,25µm film	5 min. 35 °C 5 °C/min. auf 150 °C	
MS-Interface		250° C	
Detektor	Quadrupol		
Identifizierung	Messung der Referenzsubstanz; zusätzlich: Wiley-Spektrenbibliothek, Selbsterstellte Bibliothek aus Literaturangaben		

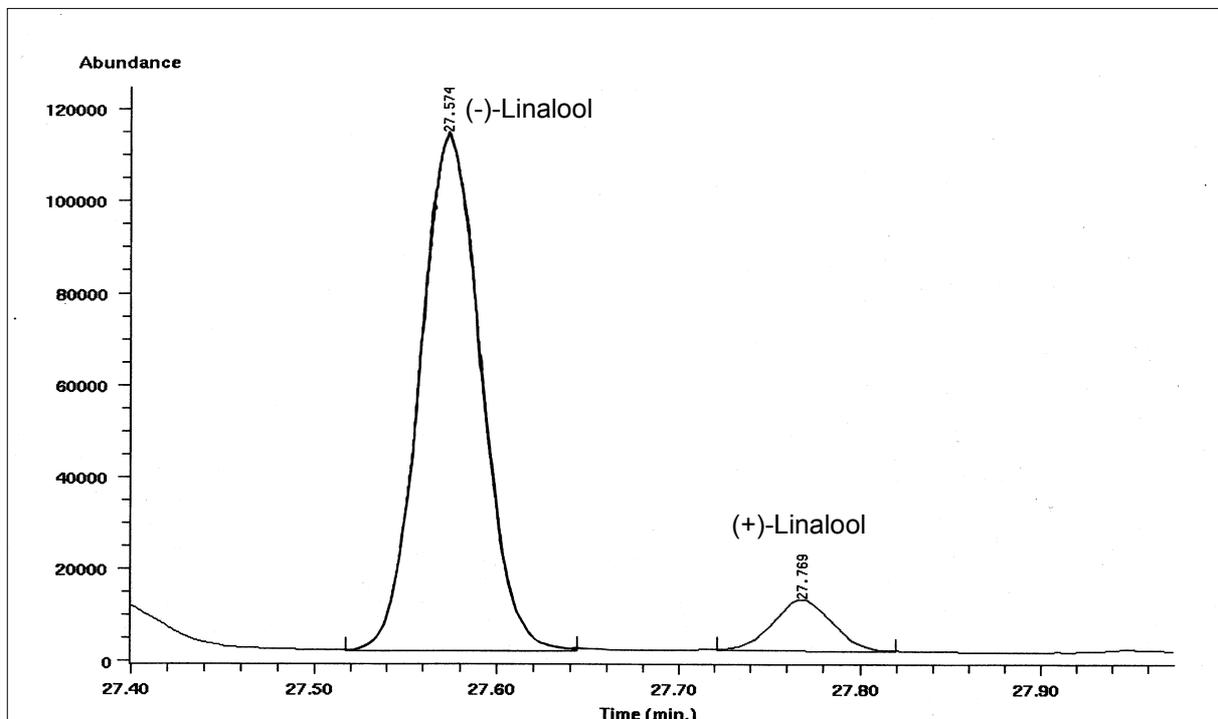


Abb. 3.1: Chromatogramm mit den Massenspuren m/z 93 und m/z 121 von (-)/(+)-Linalool in Hopfen

Zur Auswertung der Enantiomerenverteilung von Linalool wurden die Fragmente mit den Massenzahlen von m/z 93 und m/z 121 herangezogen. Die Peakflächen der beiden Fragmente wurden summiert. Aus dem Quotient dieser Summen für das jeweilige Enantiomer bezogen auf die Gesamtfläche beider Enantiomeren ergibt sich die prozentuale Verteilung der Enantiomeren in der Hopfen-/Bierprobe (siehe nachfolgende Formel zur Berechnung der Enantiomerenverteilung).

Formel zur Berechnung der Enantiomerenverteilung von Linalool:

$$(+)\text{-Linalool} = \sum (\text{Area Fragment 93} + \text{Area Fragment 121})$$

$$(-)\text{-Linalool} = \sum (\text{Area Fragment 93} + \text{Area Fragment 121})$$

$$\text{Linalool Gesamt} = \sum ((+)\text{-Linalool} + (-)\text{-Linalool})$$

$$\% \text{ Anteil von } (+)\text{-Linalool} = \frac{(+)\text{-Linalool}}{\text{Linalool Gesamt}} \times 100$$

3.1.2.6 Bestimmung der Alterungsindikatoren in Bier

Mit der Bestimmung der Alterungsindikatoren in Bier werden flüchtige Substanzen erfaßt, die bei der Lagerung von Flaschenbier in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt des Bieres einen signifikanten Anstieg erfahren. Aus der Zunahme der Alterungsindikatoren während der Lagerung kann in Kombination mit der sensorischen Analyse des Bieres eine Aussage über die Geschmacksstabilität getroffen werden.

Prinzip

Flüchtige Alterungssubstanzen werden aus der Probe durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben. Das ethanolische Destillat wird alkalisch eingestellt und mit NaCl gesättigt. Die Extraktion der Aromastoffe erfolgt durch Ausschütteln mit Dichlormethan, das Trennen der Phasen durch Zentrifugieren. Die organische Phase wird im Stickstoffstrom weiter aufkonzentriert. Die Zugabe der Ammoniaklösung erfolgt zur Abtrennung der Säuren, da diese aufgrund von Koelutionen die Quantifizierung wichtiger Substanzen verhindern.

Tabelle 3.9: Definition der Summenzahlen alterungsrelevanter Aromastoffe (nach Eichhorn⁷³)

Wärmeindikatoren	Sauerstoffindikatoren	Alterungsindikatoren
2-Furfural	3-Methylbutanal	3-Methylbutanal
γ -Nonalacton	2-Methylbutanal	2-Methylbutanal
	Benzaldehyd	2-Furfural
	2-Phenylethanal	5-Methyl-2-furfural
		Benzaldehyd
		2-Phenylethanal
		Bernsteinsäurediethylester
		2-Phenyllessigsäureethylester

Tabelle 3.10: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit 2 FID's	Meßkolben 200 ml, 100 ml
Kolbenhubpipette (Eppendorf) 1000 μ l	Zentrifugengläser 100 ml
Zentrifuge (Runne)	Pasteurpipetten, Länge 230 mm
Heraeus-Zentrifuge. Varifuge RF	Rollrandfläschchen 1 ml
Turbula-Schüttler	Konusfläschchen mit Septumverschluß
Modifizierte Büchi-Destillationsapparatur ⁷⁴	

Tabelle 3.11: verwendete Reagenzien und Hilfsstoffe

H ₂ O dest.	Dichlormethan p.A. (Riedel-de
Ethanol p.A.	Haen, No. 3222)*
NaCl p.A. (Merck 6404.5000)	25 %-ige NH ₃ -Lösung p.A. (Merck
Heptansäuremethylester (Aldrich)	5432.5000)
Stickstoff – Reinheitsgrad 5.0 (Linde)	Glycerinsäuremonostearat (ICN-
	Biochemicals No. 195334) als Antischaum

* zusätzlich über Glaskörperkolonne destilliert

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.

Ca. 100 mg/l Heptansäuremethylester

Durchführung

- Gekühltes Bier in 200 ml Meßkolben bis zur Marke auffüllen
- Vorlegen einer Spatelspitze Antischaum in ein Büchi-Destillationsglas und quantitatives Überführen des gekühlten Bieres in das Destillationsglas
- Zugabe von 5 ml Ethanol p.A. und 1 ml Standardlösung
- Überdestillieren und 100 ml Destillat in einem in Eis gekühlten Meßkolben auffangen
- Nach kräftiger Durchmischung 20 ml Destillat mit Pipette abziehen und verwerfen

⁷³ Eichhorn, P.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1991

⁷⁴ Dietschmann, J.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1989

- 20,8 g NaCl in ein Zentrifugenglas einwiegen und 80 ml Destillat, 4 ml 25 %-ige NH₃-Lösung und 1 ml Dichlormethan zugeben
- 30 min. im Turbula-Schüttler schütteln
- Zentrifugenglas 15 min. bei 0°C und 2800 U/min. zentrifugieren
- Überführen der organischen Phase (Methylenchlorid-„Perle“) mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein 2 ml Rollrandfläschchen und Einengen im Stickstoffstrom auf ca. 150 µl
- Extrakt in ein Konusfläschchen überführen und mit 2 Tropfen destilliertem Wasser überschichten
- Nach Einstellen des Phasengleichgewichtes werden 3 µl Aromaextrakt in den GC injiziert.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 Series II Plus mit Electronic Pressure Control (EPC), 2 Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit je einem Flammenionisationsdetektor
 Hewlett Packard 7673 A Automatic Sampler
 Hewlett Packard 3365 Series II Chemstation zur Datenauswertung

Tabelle 3.12: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Injektor	Säulenvordruck: 150 kPa Geregelt über Electronic Pressure Control (EPC)	250 °C	
Einspritzmenge	3 µl		
Trärgas	Wasserstoff 5.0		
Septum-Purge			5,8 ml/min.
Splitvent			61,9 ml/min.
Splitverhältnis	Säule I = 1 : 22,3 Säule II = 1 : 23,2		
Kapillarsäule I	HP Innowax (Polyethylene Glycol) 60 m * 0,25 mm* 0,25 µm	3 min.: 40 °C 4°C/min. auf 220 °C 25 min.: 220 °C	
	Anfangsfluß		2,77 ml/min.
Kapillarsäule II	HP 5 (5% Ph.- 95% Me-Si) 60 m* 0,25 mm*0,25 µm	3 min.: 40 °C 4 °C/min. auf 220 °C 25 min.: 220 °C	
	Anfangsfluß		2,67 ml/min.
Detektor A	FID Wasserstoff 5.0 (110 kPa) Synthet. Luft (260 kPa) Stickstoff 5.0 (200 kPa)	250 °C	35,5 ml/min. 375 ml/min. 16,5 ml/min.
Detektor B	FID Wasserstoff 5.0 (110 kPa)	250 °C	35,4 ml/min.

Auswertung	Synthet. Luft (260 kPa)	400 ml/min.
	Stickstoff 5.0 (200 kPa)	19,3 ml/min.
	Flächenmodus mit ISTD	

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen einer Probe niedrigen Grundgehaltes (frisches Bier) und Auswertung der relativen Peakflächen.

3.1.2.7 Höhere Alkohole und Ester in Bier

Prinzip

Die gaschromatographische Bestimmung der höheren Alkohole und Ester erfolgt über die Headspace-Methode, d.h. die flüchtigen Verbindungen werden aus dem Gasraum des Samplerfläschchens in das GC-System überführt⁷⁵.

Modifikation der MEBAK-Methode nach *Thum*⁷⁶: Durch Kochsalzlösung läßt sich die Nachweisgrenze soweit erhöhen, daß die Quantifizierung von 2-Methylpropylacetat, Ethylbutanoat und Ethylhexanoat möglich ist. Für die Ester wird als interner Standard Hexansäuremethylester verwendet.

Tabelle 3.13: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit FID Headspace-Sampler	Samplerfläschchen 20 ml mit Septumverschluß
---	---

Tabelle 3.14: verwendete Reagenzien

wasserlöslicher Silicon-Antischaum (Roth)	n-Butanol (Sigma)
Natriumazid (Sigma)	Hexansäuremethylester (Sigma)
NaCl p.A.	

Standard

Interner Standard in H₂O dest., stabilisiert mit NaN₃
ca. 2000 mg/l Butanol und ca. 10 mg/l Hexansäuremethylester

⁷⁵ Mück, E.: Der Weihenstephaner 55 (1987), 134-144

⁷⁶ Thum, B., Back, W.: Proc. of the 27th EBC-Congress, Cannes 1999, 45-52

Durchführung

- 5 ml nicht entkohlensäurtes Bier in ein 20 ml-Samplerfläschchen pipettieren (wasserlöslichen Antischaum verwenden).
- Zugabe von 0,1 ml internem Standard und 2,5 g NaCl
- mit Bördelklappe gasdicht verschließen.
- Probe anschließend im GC analysieren.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: HP 6890 Gaschromatograph mit FID
 HP Headspace Sampler
 Kayak XA PC zur Datenauswertung; Laserjet 4000
 Kapillarsäule: HP-Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph-95% Me-Si),
 50m*0,32mm*0,52µm)

Tabelle 3.15: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		20 min.: 65 °C	
Injektor	Säulenvordruck: 80,5 kPa	150 °C	
Trägergas	Helium 5.3		1,5 ml/min.
Split	10:1		15 ml/min.
Kapillarsäule I	HP-Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph-95% MeSi) 50 m*0,32 mm*0,52 µm	7 min.:50 °C 15 °C/min. auf 120 °C 20 °C/min. auf 220 °C	
Detektor	FID	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 Brennluft Make-up-Gas (Stickstoff)		30 ml/min. 400 ml/min. 25 ml/min.
Auswertung	Flächenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen zu 5 % Ethanol und Auswertung der relativen Flächen.

3.1.2.8 Vicinale Diketone in Bier

Prinzip

Die Gaschromatographische Bestimmung der vicinalen Diketone erfolgt nach thermischer Umwandlung der Vorstufen α -Acetolactat und α -Acetohydroxybutyrat in 2,3-Butandion (Diacetyl) und 2,3-Pentandion über die Headspace-Methode⁷⁷.

Tabelle 3.16: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit ECD Headspace-Sampler	Samplerfläschchen 20 ml mit Septumverschluß
---	---

Tabelle 3.17: Reagenzien

Wasserlöslicher Silicon-Antischaum Ethanol p.A.	2,3-Hexandion
--	---------------

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.
2,6 mg/l 2,3-Hexandion

Durchführung

- 4 ml nicht entkohlensäueretes Bier werden in ein 20 ml Samplerfläschchen pipettiert (wasserlöslichen Antischaum verwenden)
- Zugabe von 1 ml interner Standardlösung und mit Bördelkappe gasdicht verschließen
- Probe 90 min. bei 65 °C im Wasserbad temperieren und anschließend im GC analysieren

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: Hewlett Packard 5890 Series II Plus mit ECD
Hewlett Packard 7694 Headspace Sampler
Hewlett Packard 3396 Series II Integrator

⁷⁷ Mück, E.: Der Weihenstephaner 55 (1987), 134-144

Tabelle 3.18: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		15 min.:60 °C	
Injektor	Säulenvordruck: 49 kPa	150 °C	
Trägergas	Stickstoff 5.0		1,5 ml/min.
Kapillarsäule I	HP 5 (Crosslinked 5% Ph-95% Me-Si) 30 m*0,32 mm*1,0 µm	15 min.: 50 °C	
Detektor	ECD	150 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0 als Anoden-Purge-Gas		20 ml/min.
	Argon/Methan (90/10) als Make-up-Gas		80 ml/min.
Auswertung	Höhenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition von Referenzsubstanzen in sechs unterschiedlichen Konzentrationen zu 5 % Ethanol und Auswertung der relativen Höhen.

3.1.2.9 α - und Iso- α -Säuren in Würze und in Bier

Die Bestimmung der Alpha-/iso- α -Säuren in Würze und in Bier wurde nach dem Institutsverfahren im HPLC-Labor des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I durchgeführt⁷⁸. Mit dieser von *Ono et al.* entwickelten Methode ist es möglich, gleichzeitig die co-, n- und ad-Homologen der iso- α -Säuren, α -Säuren und β -Säuren mittels HPLC quantitativ zu bestimmen.

3.1.2.10 Bitterstoffe in Hopfen

Die eingesetzten Hopfenproben wurden auf den Gehalt an Bitterstoffen untersucht. Die Analyse wurde nach dem Institutsverfahren im HPLC-Labor des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I durchgeführt⁷⁹.

⁷⁸ Prüfverfahren Nr. BL057/94: Bestimmung der Hopfenbitterstoffe in Hopfen, -Pellets, -extrakt, Würze und Bier (Institutsmethode). Prüflaboratorien, Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I

⁷⁹ Prüfverfahren Nr. BL057/94: Bestimmung der Hopfenbitterstoffe in Hopfen, -Pellets, -extrakt, Würze und Bier (Institutsmethode). Prüflaboratorien, Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I

3.1.2.11 Bestimmung von DMS und DMS-P in Würze und Bier

Prinzip

Die gaschromatographische Bestimmung des freien Dimethylsulfids (DMS) erfolgt über die Headspacemethode, d.h. die flüchtige Verbindung DMS wird aus dem Gasraum des Samplerfläschchens in das GC-System überführt. Der nicht flüchtige DMS-Precursor wird vorher durch alkalische Hydrolyse in freies DMS umgewandelt.

Tabelle 3.19: verwendete Geräte

Kapillargaschromatograph mit Flammenphotometrischer Detektor (FPD) Meßkolben 25 ml	Schraubreagenzgläser 20 ml Samplerfläschchen 20 ml mit Septumverschluß Becherglas 250 ml
--	--

Tabelle 3.20: verwendete Reagenzien

H ₂ O dest. Methylethylsulfid (Aldrich)	1 N NaOH (Merck Titrisol)
---	---------------------------

Standard

Interner Standard in Ethanol p.A.
Ca. 0,6 mg/l Ethylmethylsulfid

Probenvorbereitung bei Würzen

Würzprobe vor der Analyse homogenisieren. Trübe Würzen ca. 20 min. bei 6000 U/min. und 0 °C zentrifugieren.

a) Bestimmung des freien DMS-Gehaltes in Würze und in Bier

- 5 ml Würze oder Bier und 1 ml Standard werden in ein 20 ml-Samplerfläschchen pipettiert, mit einer Bördelklappe verschlossen und homogenisiert.
- Anschließend werden die Proben im GC analysiert.

b) Bestimmung des Gesamt-DMS-Gehaltes in Würze

- 8 ml Würze werden in ein Schraubreagenzglas pipettiert, 10 ml 1 N NaOH zugegeben und verschlossen.
- Das Schraubreagenzglas mit Inhalt 1 h kochen, dann 15 min. im 0 °C-Bad abkühlen
- Den Inhalt des Schraubreagenzglases in einen 25 ml-Meßkolben quantitativ überführen und mit H₂O dest. Bis zur Marke auffüllen

- Doppelbestimmung durchführen
- Aus den 25 ml-Kolben werden je 5 ml Probe und 1 ml Standard in ein 20 ml-Samplerfläschchen pipettiert, mit einer Bördelkappe verschlossen und homogenisiert.
- Anschließend werden die Proben im GC analysiert.

Die Konzentration des DMS-Precursor wird erhalten, indem der Gehalt des freien DMS vom Gesamt-DMS-P-Gehalt abgezogen wird.

Gaschromatographische Bedingungen

Geräte: HP 5890 Series II mit FPD
 DANI HSS 86.50 Headspace-Sampler
 HP 3396 A Integrator

Tabelle 3.21: gaschromatographische Bedingungen

		Temperaturen	Flußraten
Vial Equilibration		20 min.: 50 °C	
Injektor	Säulenvordruck: 44 kPa	180 °C	
Trägergas	Stickstoff 5.0		10,2 ml/min.
Kapillarsäule	HP 5 (Crosslinked 5% Ph-95% Me-Si) 30 m*0,53 mm*2,65 µm	5 min.: 60 °C	
Detektor	FPD	200 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0		91 ml/min.
	synthetische Luft 5.0		98 ml/min.
	Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		28 ml/min.
Auswertung	Höhenmodus mit ISTD		

Quantifizierung

Kalibrierung durch Addition von Dimethylsulfid in sechs unterschiedlichen Konzentrationen 5 % Ethanol und Auswertung der relativen Höhen. Da der Flammenphotometrische Detektor kein lineares Response-Verhalten über den gesamten Kalibrierbereich aufweist, gehorcht die Kalibrierkurve einer Potenzfunktion.

3.1.2.12 Hopfenölkomponenten in Hopfen

Die quantitative Bestimmung der Hopfenölkomponenten in Hopfen wurde nach den Analysenvorschriften der MEBAK bei der Fa. HVG Barth, Raiser und Co. in Wolnzach durchgeführt⁸⁰.

Parallel zu dieser Arbeit wurde eine Methode von **THUM** entwickelt, mit der ein unter Modellbedingungen gewonnener Auszug des Hopfens auf seinen Gehalt an Linalool analysiert wird. Durch die enge Anlehnung der Bedingungen an den Würzebereitungsprozess wird hierbei eine Aussage über die aus dem Hopfen gewinnbare Menge an Linalool im Bier ermöglicht. Mittels dieser Methode wurde der Gehalt von Linalool in Hopfen an einem GC-FID-System bestimmt⁸¹.

3.1.3 Sensorische Analysen

3.1.3.1 Spezifische Verkostung für Pilsbiere

Zur genaueren sensorischen Bewertung wurde ein spezifisches Verkostungsschema für Pilsbiere⁸² entwickelt. Abb. 3.2 zeigt dieses Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere. Der Verkoster hat neben den üblichen DLG-Kriterien die Möglichkeit, das Hopfenaroma differenzierter zu beurteilen. Das Schema beinhaltet eine Wertung für den Geruch und den Trunk eines Bieres in der Intensität und der Güte des Hopfenaromas. Zudem soll der Verkoster den Eindruck der Bittere bewerten. Abschließend gehen die individuellen, beschreibenden Geruchs- und Geschmackseindrücke zum Hopfenaroma eines jeden Verkosters auch in die Bewertung eines Bieres ein.

⁸⁰ MEBAK. Brautechnische Analysenkommission Band III, Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1982

⁸¹ Thum, B., Back, W.: Veröffentlichung in Vorbereitung

⁸² Kaltner, D., Forster, C., Thum, B., Back, W.: Proc. 17th Congr. Eur. Brew. Conv. 1999, 63-70

Bierproben-Nr.:

Verkoster:
Datum:

DLG-Verkostung				
Noten von 1 bis 5 (halbe Noten erlaubt)				
Geruch	Trunk	Vollmundigkeit	Rezenz	Bittere

Trunk

Intensität des Hopfenaromas 1 nicht wahrnehmbar 1,5 etwas wahrnehmbar 2 deutlich wahrnehmbar 2,5 kräftig wahrnehmbar 3 parfümartig, intensiv 3,5 4 4,5 5	Güte des Hopfenaromas 1 unangenehm 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5 angenehm Beschreibung:
---	---

Noten bitte ankreuzen oder einkreisen

Geruch

Intensität des Hopfenaromas 1 nicht wahrnehmbar 1,5 etwas wahrnehmbar 2 deutlich wahrnehmbar 2,5 kräftig wahrnehmbar 3 parfümartig, intensiv 3,5 4 4,5 5	Güte des Hopfenaromas 1 unangenehm 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5 angenehm Beschreibung:
---	---

Noten bitte ankreuzen oder einkreisen

Beispiele zur Beschreibung des Hopfenaromas:
 krautig, metallisch, blumig,
 rosenartig, citrusartig, fliederartig,
 würzig, trocken, erdig,
 orangenartig, pflanzlich, andere
 fruchtig, grasig, limettenartig, andere

Bittere

Intensität der Bittere 1 Sehr schwach 1,5 schwach 2 mittel 2,5 kräftig 3 stark 3,5 sehr stark 4 4,5 5	Güte der Bittere zerfallen fein, harmonisch hart nachhängend bitte ankreuzen Erläuterung siehe unten
--	--

Noten bitte ankreuzen oder einkreisen

hart

fein, harmonisch

nachhängend

Abb. 3.2: Spezifisches Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere

3.1.3.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Bei der sensorischen Beurteilung von gealterten Bieren wurde die sensorische Analyse nach Eichhorn⁸³ herangezogen. Hierbei werden nur die alterungsrelevanten Flavoureigenschaften Geruch, Trunk und Bittere als Bewertungsgrundlage herangezogen (siehe Anhang Abb. AH 12). Diese Kriterien werden nach folgender Skala beurteilt:

Tabelle 3.22: Verkostungsschema nach Eichhorn

1	frisch
2	leicht gealtert
3	stark gealtert
4	extrem gealtert

Aus den bewerteten Einzelkriterien wird ein gewichteter Durchschnitt gebildet, wobei die Eigenschaften Geruch und Trunk doppelt gewertet werden.

Darüber hinaus kann der einzelne Verkoster angeben, ob das verkostete Bier in Bezug auf die Alterung noch akzeptiert wird. Daraus läßt sich bei ausreichender Anzahl von Prüfpersonen für ein Bier die geschmackliche Akzeptanz in % errechnen.

3.1.3.3 Bestimmung von Schwellenwerten

Von einigen Aromastoffen, die in der Literatur als relevante Verbindungen für das Hopfenaroma im Bier genannt wurden, sind Unterschiedsschwellenwerte bestimmt worden. Die Schwellenwerte wurden über Dreiecksprüfungen nach den Richtlinien der MEBAK⁸⁴ bestimmt.

Erstellen der Substanzlösungen

In eine Ethanollösung (Ethanol p.A.) wird die jeweilige Reinsubstanz über eine Analysenwaage eingewogen. Der Meßkolben wird bis zur Eichmarke mit Ethanol p.A. aufgefüllt und verschlossen. Anschließend muß der Kolben gut durchmischt werden. Aus dieser Stammlösung werden über eine Verdünnungsreihe die erforderlichen Dotierlösungen hergestellt. Aus diesen Dotierlösungen werden je 1 ml zu 500 ml Bier gegeben. Die Biere

⁸³ Eichhorn, P.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1991

⁸⁴ MEBAK; Brautechnische Analysemethoden Band II, 3. Aufl. Freising 1993, S. 68 ff.

werden sofort verschlossen und gut durchmischt. Bis zur Verkostung, die einen Tag später durchgeführt wurde, lagerten die Bierproben in einem Kühlschrank bei 12 °C. In der nachfolgenden Abb. 3.3 wird ein Verdünnungsschema zur Erstellung von Dotierlösungen dargestellt.

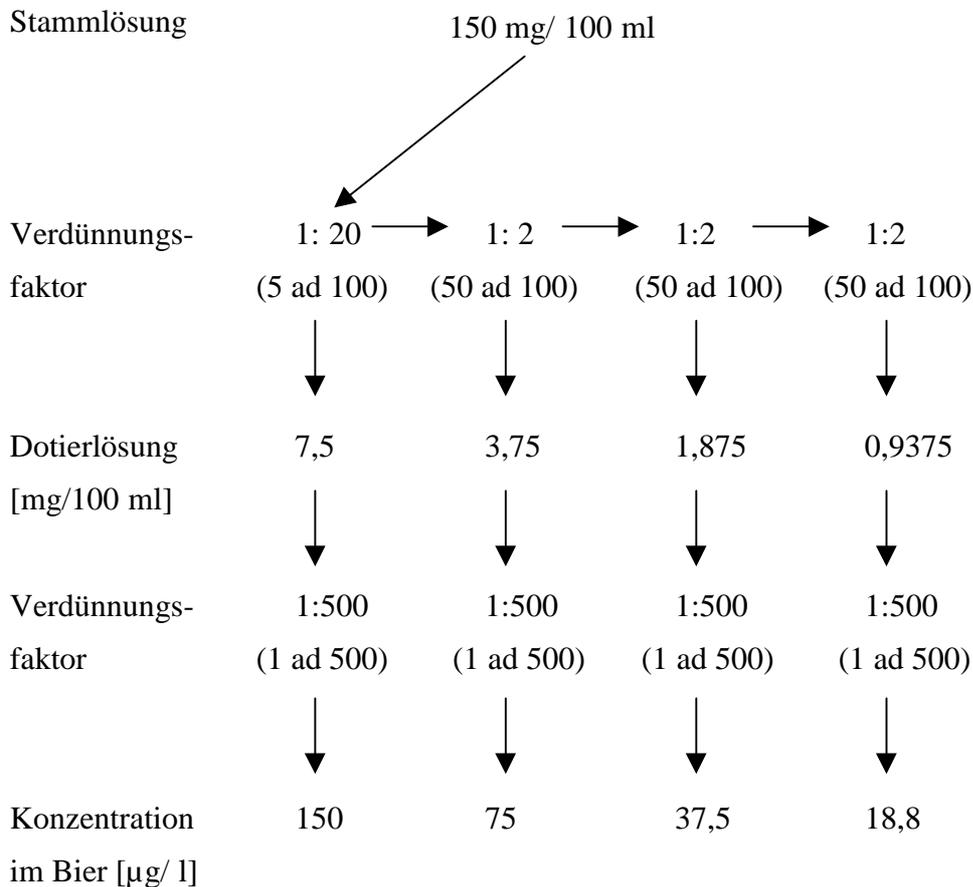


Abb. 3.3: Verdünnungsschema am Beispiel Geraniol

Die Zumischung der Aromastoffe erfolgte zu zwei verschiedenen Bieren. In einem ersten Versuch wurde ein möglichst neutrales Handelsbier verwendet. Der zweite Versuchsansatz wurde mit Bier durchgeführt, welches mit Reinzuchthefer hergestellt wurde. Auf diese Weise sollte eine möglichst neutrale Basis für die Ermittlung der Schwellenwerte geschaffen werden.

Ermittlung der Unterschiedsschwellenwerte mit dem erweiterten Dreieckstest

Die EBC empfiehlt den erweiterten Dreieckstest mit 6 verschiedenen Konzentrationen durchzuführen⁸⁵. Es erwies sich jedoch als vorteilhaft den erweiterten Dreieckstest mit nur 4

⁸⁵ Analytika-EBC: Grundwerk.1998, Section 13, 1-3

verschiedenen Konzentrationen durchzuführen, da die Verkoster bei der großen Anzahl an Bierproben Ermüdungserscheinungen zeigten.

Es wurde an einem Tag nur ein erweiterter Dreieckstest durchgeführt. Die Prüfer waren angehalten zunächst nur an den Proben zu riechen. Anschließend sollte mit der eigentlichen Unterscheidung bei dem Proben-Dreieck mit der niedrigsten Konzentration begonnen werden.

Auswertung der Ergebnisse

Zunächst wird für jeden Verkoster ein individueller Schwellenwert ermittelt. Dieser errechnet sich nach den Richtlinien der EBC wie folgt⁸⁶:

$$\text{Individueller Schwellenwert (i.S.)} = (\text{letzte nicht erkannte Konzentration} \times \text{erste erkannte Konzentration})^{0,5}$$

Das geometrische Mittel aus den individuellen Schwellenwerten ergibt den Gruppenschwellenwert (GSW) des Aromastoffes in dem jeweiligen Lebensmittel.

$$\text{GSW} = (\text{i.S.}_1 \times \text{i.S.}_2 \times \text{i.S.}_3 \times \dots \times \text{i.S.}_n)^{1/n}$$

Nachfolgende Tabelle zeigt die Aromastoffe, welche den Bieren zugesetzt wurden.

Tab. 3.23: Aromastoffe zur Bestimmung der Schwellenwerte

α -Humulen	(Roth, No. 9385.1)
α -Terpineol	(Roth, No. 5152.1)
β -Caryophylen	(Roth, No. 7232.1)
Geraniol	(Roth, No. 5264.1)
Limonen	(Roth, No. 7516.1)
Linalool	(Roth, No. 5201.1)
Myrcen	(Roth, No. 9429.1)
Nerol	(Roth, No. 5183.1)
Terpinolen	(Roth, No. 5166.1)
<u>S(+)-Ethyl-2-methylbutanoat (Synthese; Beschreibung siehe 3.2)</u>	

⁸⁶ Analytika-EBC: Grundwerk.1998, Section 13, 1-3

3.1.4 Bestimmung der Endogenen Antioxidativen Aktivität von Bier mittels ESR

Prinzip

Mit der Lag-Time wird die Zeit bis zum Anstieg der Hydroxylradikalkonzentration während eines oxidativen Forciertests von Bier ermittelt. Die Hydroxylradikale stellen eine reaktive Form von Sauerstoff dar und sollen maßgeblich an den Vorgängen bei der Bieralterung beteiligt sein. Je höher die endogene antioxidative Aktivität von Bier ist, d.h. je mehr Verbindungen im Bier enthalten sind, die Radikale abfangen können (wie Reduktone, Polyphenole u.a.), desto höher ist die Lag-Time und umso besser ist die Geschmacksstabilität des Bieres.

Die freien Hydroxylradikale werden mit einem Spintrap-Reagenz gebunden und die so erhaltenen Spin-Addukte mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie gemessen.

Tab. 3.24: verwendete Geräte

JES-FR 30 Elektronenspinresonanz-Spektrometer (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)

Steuerungseinheit für ESR-Spektrometer

CA-1100 Kryostat (Eyela, Tokyo, Japan)

Analysenwaage Sartorius A 210 P (Genauigkeit 0,1 mg)

Ultraschallbad Bandelin Sonorex Super RK 255H

temperierbares Wasserbad

Reagenzglas-Schüttler Jahnke & Kunkel

Tab. 3.25: verwendete Reagentien und Glaswaren

N-*tert*-Butyl- α -phenylnitron (PBN) 98 % (Aldrich Chemical Co., Nr. 18,027-0)

H₂O 2-fach demin. (HPLC-Grad)

EtOH p.A.

braune Reagenzgläser (V_N=14,5 ml) mit Schliff und Glas-Schliffstopfen

Becherglas 100 ml

Meßkolben braun 10 ml

Kolbenhubpipette 100 μ l (Eppendorf)

Spezial-Kapillarglasküvette ES-LC12

Glasfibr Pi-pump

Durchführung

Herstellung der 2,55 M PBN-Lösung

- 4,5199 g PBN (FG = 177,25) in einen 10 ml Meßkolben einwiegen
- Meßkolben mit 50 %-iger EtOH unter die Marke auffüllen
- Meßkolben zur Lösung ins Ultraschallbad stellen
- Meßkolben mit 50 %-iger EtOH zur Marke auffüllen

Vorbereitungen zur Messung

- Bierproben ca. 1 Stunde vor der Analyse ins 0 °C-Bad stellen
- Einschalten des Kühlers
- ESR-Spektrometer ca. 1 Stunde vor der Analyse einschalten

Oxidativer Forciertest von Bier

Pro Meßzyklus können 4 unterschiedliche Bierproben gleichzeitig gemessen werden:

- Ca. 50 ml gekühlte Bierprobe (0 °C-Bad) in ein 100 ml Becherglas geben
- Bierprobe im Ultraschallbad oder durch Schütteln ca. 1 min. entgasen
- 5 ml entgastes Bier in ein braunes Reagenzglas mit Schliff (Gesamtinhalt 14,5 ml) pipettieren und mit Stopfen verschließen
- Anschließend braunes Reagenzglas mit der 1. Bierprobe mit 100 µl 2,55 M PBN-Lösung versetzen, kräftig durchmischen und mit Hilfe der Pi-Pump die Probe aus dem Reagenzglas in die Kapillarglasküvette aufziehen. Die Kapillarglasküvette mit dem weißen Verschlussstopfen verschließen (darauf achten, daß im flachen Teil der Küvette keine Gasblasen vorhanden sind! Sind Gasblasen vorhanden, so können diese durch sanftes Klopfen der Küvette auf den Tisch entfernt werden).
- Das Reagenzglas mit der 1. Bierprobe ins 60 °C-Wasserbad stellen (die Zeit des oxidativen Forciertests beginnt mit dem Einsetzen der Probe ins Wasserbad zu laufen)
- Daraufhin die mit der 1. Bierprobe gefüllte Kapillarküvette in die ESR-Meßstelle einsetzen
- Anschließend die Messung beginnen. Nachdem der erste PBN-Doppelpeak auf dem Bildschirm erscheint, kann die Messung abgebrochen werden.
- Die Höhen des Mn^{2+} -Peaks und des PBN-Addukt-Peaks messen.
- Die gemessenen Werte mit der entsprechenden Zeit abspeichern.

- Anschließend Aufnahme der ESR-Spektren der 4 Proben zeitversetzt nach 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 und 200 min. nach Inkubationsbeginn im 60 °C-Wasserbad.

Meßbedingungen für ESR-Messung:

Power:	P	=	4 mW
Centrum Field:	C _F	=	335 ± 10 mT
Sweep Width:	S _w	=	5 mT
Sweep time:	t _S	=	4 min.
Mod. Width:	M _w	=	0,1 mT
Amplification:	A	=	200
Time Constant:	T _C	=	1 sec.

Abspeichern der Ergebnisse

- Die Tabelle mit den Ergebnissen der 4 Proben muß anschließend abgespeichert werden.
- Um die Datei für die Auswertung im Excel-Programm verwenden zu können, muß die binäre Datei in eine ASCII-Datei umgewandelt werden.

Calibrierung

- Die Auswertung der Daten bzw. die Ermittlung der Lag Time erfolgt nun in Excel, wobei mit Hilfe eines Makros die Auswertung automatisiert wurde.
- Die Menge der erzeugten freien Radikale (OH-Radikale) wird ausgedrückt als die Peak-Höhe des PBN-Spin-Addukts. Sie wird erhalten durch die Peak-Höhe des äußersten Peaks am linken Ende des Spin-Addukt-Spektrums.
- Die relativen Peak-Höhen der PBN-Spin-Addukte (vertikale Achse) werden über den jeweiligen Inkubationszeiten (Forciertestzeiten) (horizontale Achse, Minuten) aufgetragen. Durch die linearen Abschnitte der erhaltenen Kurve wird eine Ausgleichsgerade gezogen und aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden kann die „Lag-Time“ in min. abgelesen werden.

$$\text{relative Peakhöhe} = \frac{\text{Peakhöhe des PBN – Spinaddukts}}{\text{Peakhöhe des Mn}^{2+} \text{ – Peaks}}$$

- Die ESR-Bedingungen werden täglich mit der Signalintensität des Mn^{2+} -Peaks als Standard überprüft.

3.2 Synthese von S(+)-Ethyl-2-methylbutanoat

Die Synthese wurde nach einer Vorschrift für eine extraktive Veresterung⁸⁷ durchgeführt. 5,01 g S(+)-2-Methylbuttersäure wird mit 6,9 g Ethanol p.A. und 15 ml Trichlorethylen und 250 μl Schwefelsäure versetzt und unter Rückfluß 10 h lang erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird anschließend in einem Scheidetrichter gewaschen. Der Waschvorgang ist untergliedert in Ausschütteln mit 25 ml H_2O dest., Abtrennen der wäßrigen Phase, erneutes Waschen mit 25 ml 8 % NaHCO_3 , gefolgt von Ausschütteln mit 25 ml H_2O dest. Die so erhaltene Lösung von S(+)-Ethyl-2-methylbutanoat in Trichlorethylen wird an einer Vigreuxkolonne einer Destillation unterzogen wobei das Lösungsmittel abgetrennt wird. Der Ester wird an einer Mikrodestillation weiter aufgereinigt. Die gaschromatographische Überprüfung der Lösung mittels GC-MS zeigte, daß noch Lösungsmittelreste vorhanden waren. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wird unter 160 mbar und 87 °C ca. 1 h weiter aufdestilliert. Das gebildete S(+)-Ethyl-2-methylbutanoat wird massenspektrometrisch überprüft. Die Daten stimmen mit denen aus der Wiley-Spektrenbibliothek des Lehrstuhls überein.

3.3 Hopfentrocknung

Die Versuche zur Hopfentrocknung wurden auf dem Hopfenbaubetrieb der Familie Schauer in Grafenberg durchgeführt. Damit eine möglichst praxisnahe Versuchsdurchführung erfolgen konnte, kam eine Praxisdarre zum Einsatz. Der Hopfen der Sorte Hallertauer Hersbrucker wurde einheitlich aus einem Hopfengarten entnommen. Die Trocknungsversuche wurden an 2 Tagen durchgeführt. Für die Untersuchung des Einflusses eines späteren Erntezeitpunktes wurde eine Hopfenreihe 7 Tage später abgeerntet.

Die getrockneten Hopfenmuster wurden bei der Firma HHV in Au auf einer Pilot-pelletieranlage zu Pellets weiterverarbeitet. Die so erhaltenen Pellets sind unmittelbar nach dem Pressen in Folienbeutel abgepackt worden. Vor dem Verschweißen der Folien wurden sämtliche Proben einer Evakuierung unterzogen. Auf diese Weise sollte der schon oft in der Literatur⁸⁸ erwähnte schädigende Einfluss von Sauerstoff auf die Hopfeninhaltsstoffe während

⁸⁷ Organikum, 20.Auflage, 1999, 442

⁸⁸ Forster, A.: Brauerei- und Getränke-Rundschau, Jahrgang 107, Nr. 10, 1996, 231-237

der Lagerung ausgeschlossen werden. Bis zur weiteren Verarbeitung wurde der Hopfen unter Temperaturen von -20 °C gelagert.

3.3.1 Aufbau der Hopfendarre

Die Hopfendarre besteht aus zwei Kipphorden und einer Auszugshorde. Die Abmessungen des quadratischen Grundrisses sind $3,02\text{ m} \times 3,02\text{ m}$. Der Grünhopfen wird auf der obersten Horde, der Aufgabehorde, gleichmäßig verteilt. Die Schichthöhe betrug durchschnittlich (gemessen an 4 Punkten s. Abb. 3.4) $16,8\text{ cm}$ bis $20,5\text{ cm}$. In der nachfolgenden Tabelle 3.26 sind die Schichthöhen der jeweiligen Versuche angegeben.

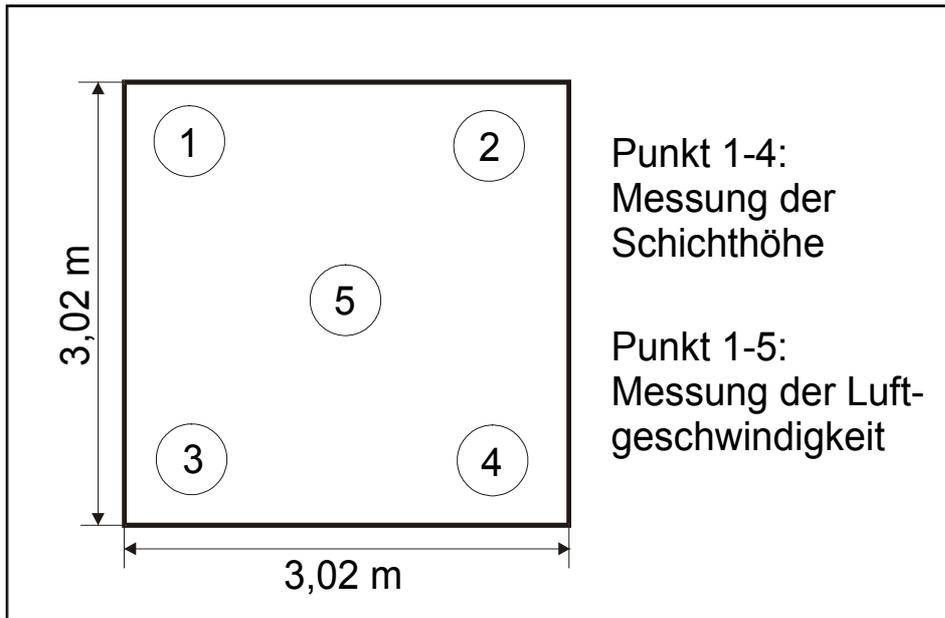
Tab. 3.26: Schichthöhe und Luftgeschwindigkeit in der Aufgabehorde

Versuch	Schichthöhe [cm]	Luftgeschwindigkeit [m/s]
50 °C	18,8	0,40
60 °C	16,8	0,46
70 °C	17,2	0,44
80 °C	17,0	0,46
80 °C/5%	20,5	0,44

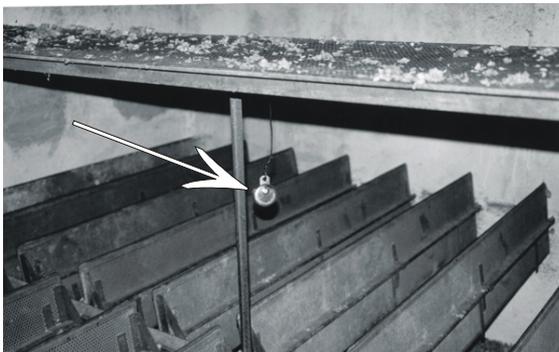
Die Menge an getrockneten Hopfen belief sich auf ca. 50 kg. Das Trockengut wurde durch Kippen der obersten und mittleren Horde bis zur Auszugshorde (=unterste Horde) weitergeleitet.

Der Trocknungsprozeß wurde über eine Online-Messung und durch Temperaturlogger überwacht. Die drei Ni-Cr-Ni-Temperaturmeßfühler der Online-Messung waren unter der Auszugshorde, über der Auszugshorde und über der Aufgabehorde angebracht. Ein weiterer Bestandteil der Online-Messung war ein über der Auszugshorde angebrachter Luftfeuchtigkeitsmesser. Die Messdaten wurden alle 10 Sekunden erfaßt und auf einem Laptop mittels der Software „AMR Data-Control 4.0“ gespeichert und ausgewertet.

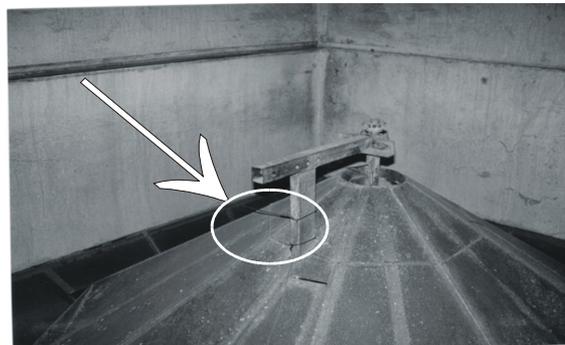
In den Abb. 3.5 bis Abb. 3.8 werden die einzelnen Horden mit den installierten Meßinstrumenten (Temperatur- und Feuchtigkeitsmesser) gezeigt.



*Abb. 3.4: Meßpunkte der Schichthöhe und der Luftgeschwindigkeit
in der Aufgabehorde*



*Abb. 3.5: Temperaturlogger über der
Aufgabehorde*



*Abb. 3.6: Temperaturmeßfühler unter der
Auszugshorde*

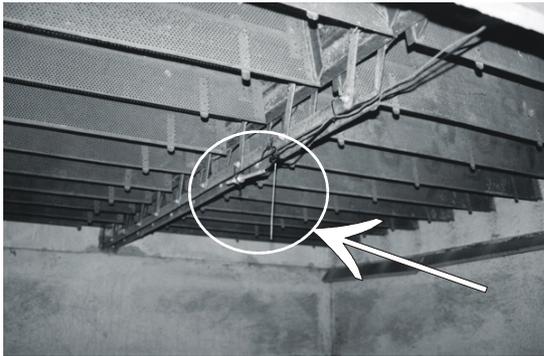


Abb. 3.7: Feuchte- und Temperaturmessfühler über der Auszugshorde

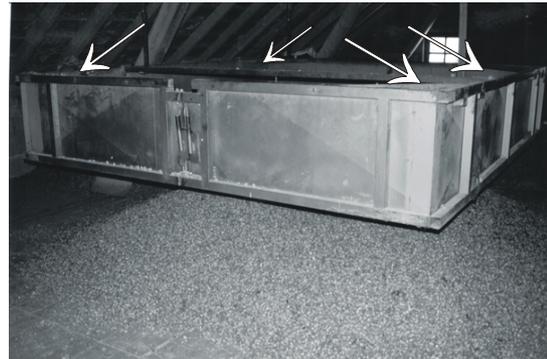


Abb. 3.8: Temperaturlogger in der Auszugshorde

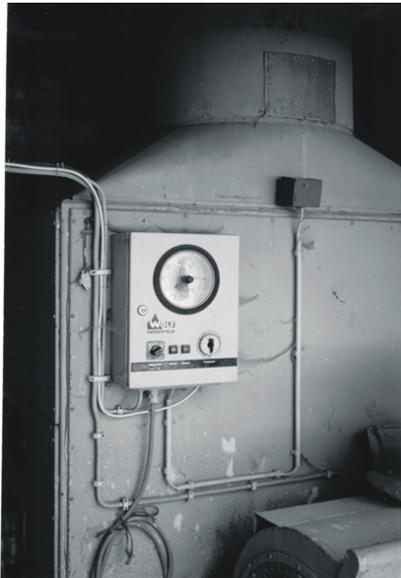


Abb. 3.9: Steuerung des Heizregisters

Die Trocknung erfolgt mit Heißluft, die über ein Heizregister mittels Ölfeuerung erhitzt wird. Abb. 3.9 zeigt die Steuerung des Heizregisters.

Die Luftgeschwindigkeit der Heißluft wurde etwa eine Stunde nach Befüllen der Darre mit einem Flügelrad-Anemometer gemessen. Die in Tabelle 3.23 angegebenen Luftgeschwindigkeiten sind die Durchschnittswerte aus 5 Messungen (s. Abb. 3.4).

3.3.2 Durchführung der Trocknungsversuche

Die Trocknungstemperatur wurde am Heizregister so eingestellt, daß die Lufttemperatur unter der Auszugshorde die jeweils erforderliche Versuchstemperatur aufwies.

Abb. 3.10 zeigt das Meßdatendiagramm, wie es über die Online-Messung mittels AMR-Data-Control für die Trocknungstemperatur von 60 °C ermittelt wurde.

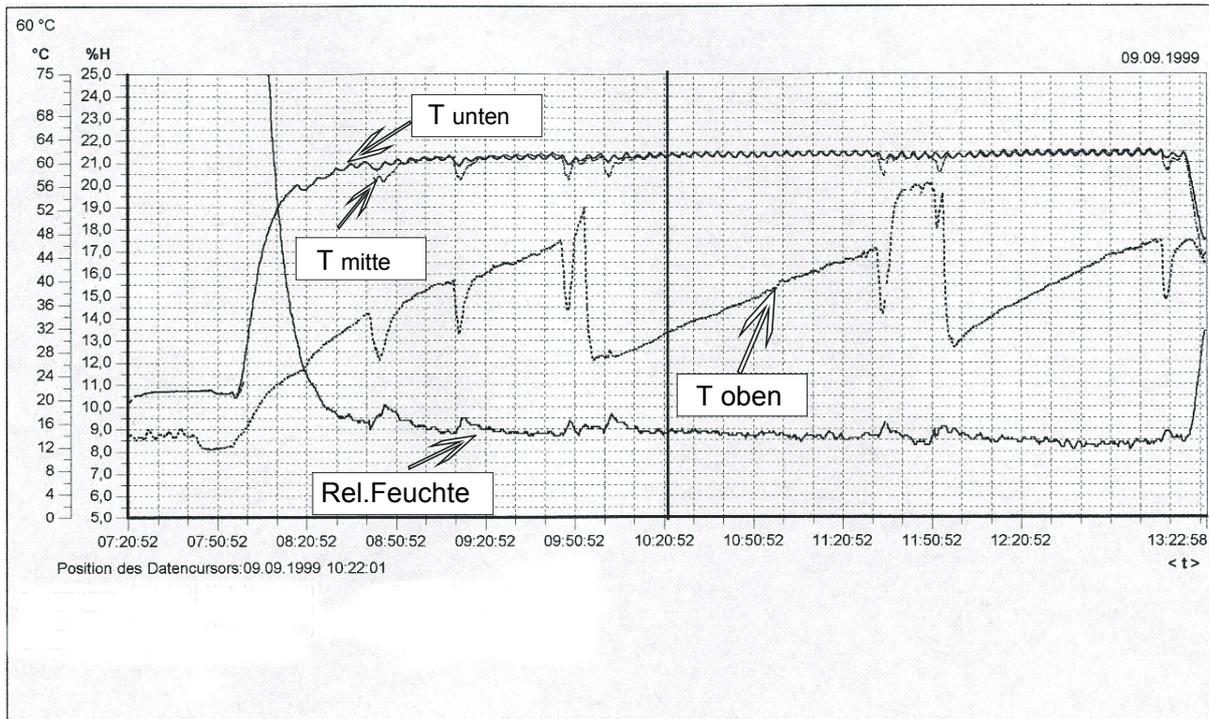


Abb. 3.10: Darstellung des Meßdatendiagrammes vom 60 °C-Versuch mittels AMR-Data-Control

Im Abbildungsanhang Abb. AH 8 - 11 sind die Meßdatendiagramme der Versuche 50 °C bis 80 °C dargestellt. Die Temperaturverteilung im Trockengut wurde über Datalogger im Trockengut überprüft (Position der Datalogger siehe Abb. 3.8). Die Auswertung der Daten hat eine maximale Abweichung der Trocknungstemperaturen innerhalb der vier Messpunkte von 0,7 K ergeben. Da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen des Messinstrumentes liegen, konnten keine signifikanten Temperaturunterschiede im Trockengut festgestellt werden.

Die Trocknungsversuche wurden so durchgeführt, daß zwischen den Versuchshorden, welche später zur Untersuchung verwendet wurden, eine Pufferhorde getrocknet wurde. Die Versuche mit 60 °C, 70 °C, 80 °C und 80 °C/Übertrocknung wurden an einem Tag durchgeführt. Der Trocknungsversuch mit 50 °C erfolgte separat am darauffolgenden Tag.

Das Aufheizen zur nächsthöheren Lufttemperatur zwischen den Versuchen wurde nach Leerung der Auszugshorde durchgeführt. In dieser Zeit befand sich auf der mittleren Horde eine Charge Hopfen, die als Puffer diente. Auf der obersten Horde befand sich schon der Hopfen für die nächste Trocknungstemperatur. Diese zwei Horden wurden nach kurzer Zeit auf die jeweils tiefer gelegene Horde gekippt. Auf die oberste, der Aufgabehorde, wurde dann wiederum eine Charge Hopfen als Pufferschicht gefüllt.

Das Ende des Trocknungsvorganges liegt bei einem Wassergehalt von 8-9 %. Dieser Wert wird von der *Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau* für frisch getrockneten Hopfen empfohlen⁸⁹. Der Wassergehalt des Hopfens sollte im Schnellverfahren mit einem Infrarottrockner mit Differenzwägung bestimmt werden. Da sich jedoch dieses System als ungeeignet für Hopfen erwies (Differenz des Wassergehaltes von 2-4 %), wurde das Ende des Trockenvorganges empirisch bestimmt. Nach Beenden des Trocknens wurde der Hopfen zur Abkühlung und zum Feuchtigkeitsausgleich flach auf dem Holzboden ausgebreitet. Nach drei- bis viertägiger Konditionierung wurde der Hopfen eingesackt und zur Pelletierung in die Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft gebracht. Zu diesem Zeitpunkt wiesen alle Trocknungsversuche einen Wassergehalt von ca. 10,5 % auf.

Der Versuch 80 °C/Übertrocknung wurde 22 min. länger bei 80 °C getrocknet wie der Versuch 80 °C. Auf diese Weise sollte eine bewußte Schädigung des Trockengutes herbeigeführt werden. Von der Hopfencharge, die mit 60 °C getrocknet wurde, wurde ein Teil für die Versuchsanstellung höhere Presstemperatur weitere vier Stunden in einem Trockenschrank bei 40 °C auf einen Wassergehalt von 5,1 % getrocknet. Durch diese Behandlung konnte die Temperatur im Presskanal der Pilotpelletieranlage um 8,9 K erhöht werden. Der Versuch 60 °C mit späterem Erntezeitpunkt wurde 7 Tage später abgeerntet und auf die gleiche Weise getrocknet, wie der 60 °C Versuch. Der Grünhopfen wurde nach Abtrennen der Blätter und Stengel bis zur weiteren Behandlung bei – 20 °C eingefroren.

3.4 Würze - und Bierherstellung

3.4.1 Pilotbrauanlage in Weihenstephan

Das Herstellungsverfahren für die Biere entspricht dem am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I üblichen Standardverfahren. Daher geht der nachfolgende Abschnitt nur auf die wichtigsten Parameter des Herstellungsverfahrens ein.

Schroten

Pro Versuch werden 10 kg Malz mittels einer Zweiwalzenmühle (Walzenabstand 0,6 mm) trocken geschrotet.

⁸⁹ LBP: Hopfen 1999, 86

Maischen

10 kg Schrot werden mit 40 l Brauwasser bei 52 °C eingemaischt. Anschließend folgen Rasten bei 52 °C (10 min.), 62 °C (20 min.), 70 °C (50 min.) und 78 °C (7 min.). Die Aufheizrate zwischen den Rasten beträgt 1 °C/min. Nach ca. 120 min. wird abgemaischt.

Abläutern

Nach dreiminütiger Läuterruhe wird damit begonnen die Vorderwürze abzuziehen. Die Vorderwürzemenge beträgt ca. 30 l. Nach Erreichen dieser Menge werden zwei Nachgüsse mit 15 l und 20 l Brauwasser in den Läuterbottich gegeben. Das Abläutern wird mit Erreichen der Pfannevollwürze bei 68 l abgebrochen. Der Stammwürzegehalt der Pfannevollwürze beträgt ca. 10,5 GG-%.

Kochen der Würze

Während des Abläuterns wurde die Temperatur der Würze stufenweise auf 95 °C erhöht. Nach Abschluß des Läuervorganges wird die Temperatur auf 99,5 °C eingestellt. Die Hopfung der Würze erfolgte auf unterschiedliche Weise. Aus diesem Grund wird bei jedem technologischen Versuch noch detaillierter auf die Hopfungabe und deren jeweilige Besonderheiten eingegangen. Die Kochdauer beträgt 75 Minuten. Vor dem Ausschlagen werden Proben zur Bestimmung der Stammwürze gezogen. Die Ausschlagwürzemenge beträgt ca. 60 l.

Ausschlagen, Whirlpoolrast und Kühlung

Nach Kochende wird die heiße Würze ausgeschlagen. Dieser Vorgang dauert 3-4 Minuten. Die anschließende Whirlpoolrast beträgt 40 Minuten.

Die Temperatur der Würze im Whirlpool kann über einen Doppelmantel geregelt werden. Im Normalfall beträgt die Whirlpooltemperatur 90 °C während der gesamten Whirlpoolrast. Bei einer Abweichung dieser Temperatur wird der Versuchsaufbau in der jeweiligen Versuchsreihe detaillierter beschrieben. Anschließend wird die heiße Würze über einen einstufigen Plattenkühler mit Kaltwasser auf 12-15 °C in sterile 20 l-Cornelius-Behälter abgekühlt. Beim Wechsel zwischen den beiden Behältern wird die Würzprobe „Kühlmitte“ gezogen.

Hauptgärung und Reifung

Auf eine *Kühltrubabscheidung* wurde aufgrund unzureichender Sicherheit in Bezug auf eine Gleichbehandlung aller Versuche verzichtet.

Die Anstellwürze wird mittels CO₂ in 30 l-ZKG's gedrückt. Die Belüftung der Würze mit synthetischer Luft erfolgt über eine Venturidüse. Der Luftstrom in der Venturidüse wird während des Anstellvorgangs auf einen Volumenstrom von 100 l/h eingestellt. Der Anstellvorgang dauert ca. 2-3 Minuten. Aus den beiden Cornelius-Behältern wird jeweils eine Menge von 12,5 l Anstellwürze entnommen. Somit beträgt das Volumen der Anstellwürze im ZKG 25 l. Von der Anstellwürze wird der Stammwürzegehalt mittels SCABA ermittelt. Der Stammwürzegehalt wird, falls erforderlich, mit destilliertem Wasser auf 12 GG-% eingestellt. Die Hefedosage beträgt 10 g/l dickbreiige untergärige Hefe. Die Gärtemperatur wird während der 6-7 tägigen Hauptgärung auf 8,5 °C eingestellt. Das Ende der Hauptgärung wird durch die Messung des scheinbaren Extraktes E_s mittels SCABA bestimmt. Geschlaucht wird bei einem Restextraktgehalt von ca. 3 %.

Die Reifung des Jungbieres erfolgt bei einer Temperatur von 22 °C in Cornelius-Behältern über einen Zeitraum von 3-4 Tagen. Das Ende der Reifung definiert sich durch einen Gesamtdiacetylgehalt von unter 0,1 mg/l im Bier.

Lagerung

Nach der Reifung werden die Biere für 4 Tage bei 4 °C gelagert. Die restliche Lagerung wird für weitere zwei Wochen bei 0 °C durchgeführt. Die Gesamtlagerdauer beträgt samt Reifung 3 Wochen. Der Druck im Cornelius-Behälter wird während der gesamten Lagerzeit auf 1 bar eingestellt und regelmäßig kontrolliert.

Filtration und Abfüllung

Im Anschluß an die Lagerung werden die Biere nach dem am Institut üblichen Verfahren über einen Schichtenfilter in mit CO₂ vorgespannte Cornelius-Behälter filtriert. Dabei werden Filterschichten der Firma Seitz Typ K 100 bzw. K 150+ verwendet.

Abgefüllt wird über einen Handfüller in 0,5 l NRW-Flaschen. Zur Vermeidung des Sauerstoffeintrages werden die Flaschen dreifach vorevakuiert und mit CO₂ vorgespannt. Die Luft am Flaschenhals wird durch Übersäumen des Füllinhaltes ausgetrieben. Das abgefüllte Bier wird in der 0 °C-Kammer des Lehrstuhls bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

3.4.2 Versuchsbrauanlage in St. Johann (Firma HVG Barth, Raiser & Co.)

Einige Versuche wurden in der Versuchsbrauanlage der Firma HVG Barth, Raiser & Co. durchgeführt.

Es wurde versucht, das Herstellungsverfahren so ähnlich wie möglich zu gestalten, um anlagenbedingte Abweichungen weitgehend auszuschließen.

Schroten

Pro Versuch werden 35 kg Malz mittels einer Zweiwalzenmühle (Walzenabstand 0,6 mm) trocken geschrotet.

Maischen

35 kg Schrot werden mit 140 l Brauwasser bei 52 °C eingemaischt. Anschließend folgen Rasten bei 52 °C (10 min.), 62 °C (20 min.), 70 °C (50 min.) und 78 °C (7 min.). Die Aufheizrate zwischen den Rasten beträgt 1 °C/min. Nach ca. 135 min. wird abgemaischt.

Abläutern

Nach zweiminütiger Läuerruhe wird damit begonnen die Vorderwürze abzuziehen. Die Vorderwürzemenge beträgt ca. 100 l. Nach Erreichen dieser Menge werden zwei Nachgüsse mit 50 l und 75 l Brauwasser in den Läuterbottich gegeben. Das Abläutern wird mit Erreichen der Pfannevollwürze bei 215 l abgebrochen. Der Stammwürzegehalt der Pfannevollwürze beträgt ca. 12,0 GG-%.

Kochen der Würze

Während des Abläuterns wird die Temperatur der Würze stufenweise auf 95 °C erhöht. Nach Abschluß des Läuervorganges wird die Temperatur auf 99,5 °C eingestellt. Die Kochung erfolgt über einen Innenkocher. Die Hopfung der Würze erfolgt auf unterschiedliche Weise. Aus diesem Grund wird bei dem entsprechenden technologischen Versuch noch detaillierter zur Hopfung und den jeweiligen Besonderheiten eingegangen. Die Kochdauer beträgt 70 Minuten. Vor dem Ausschlagen werden Proben zur Bestimmung der Stammwürze gezogen. Die Ausschlagwürzemenge beträgt ca. 180 l.

Ausschlagen, Whirlpoolrast und Kühlung

Nach Kochende wird die heiße Würze ausgeschlagen. Dieser Vorgang dauert ca. 7 Minuten. Die anschließende Whirlpoolrast beträgt 20 Minuten.

Anschließend wird die heiße Würze über einen einstufigen Plattenkühler mit Kaltwasser auf 6 °C abgekühlt und in einen Flotationstank übergeführt. Während des Kühlvorgangs erfolgt eine Belüftung der Anstellwürze mit Sterilluft mittels einer Sinterkerze.

Hauptgärung und Reifung

Die *Kühltrubabscheidung* findet in einem Flotationstank statt. Die Anstellmenge der Würze im Flotationstank wird über eine Druckmeßdose ermittelt. Von der Anstellwürze wird der Stammwürzegehalt mittels Biegeschwinger ermittelt. Die Hefedosage beträgt 10 g/l dickbreiige untergärende Hefe. Der Flotationstank wird über Nacht stehengelassen und am darauffolgenden Tag in einen ZKG gepumpt. Die im Flotationstank zurückbleibende Schaumdecke mit dem Kühltrub wird abgeschieden.

Die Temperatur wird während der 7-8 tägigen Hauptgärung auf 8,5 °C eingestellt. Das Ende der Hauptgärung wird durch die Messung des scheinbaren Extraktes E_s mittels Biegeschwinger bestimmt. Geschlaucht wird bei einem Restextraktgehalt von ca. 3,5 - 3,8 %.

Die Reifung des Jungbieres erfolgt bei einer Temperatur von 16 °C in einem ZKL über einen Zeitraum von 3-4 Tagen. Das Ende der Reifung wird definiert durch einen Gesamtdiacetylgehalt von unter 0,1 mg/l im Bier.

Lagerung

Nach der Reifung werden die Biere auf eine Temperatur von 1 °C abgekühlt. Die Gesamtlagerdauer beträgt samt Reifung 3 Wochen. Der Druck im ZKL wird während der gesamten Lagerzeit auf 1 bar eingestellt.

Filtration und Abfüllung

Im Anschluß an die Lagerung werden die Biere über einen Kieselgurhorizontalfilter und zwei Kerzenfilter mit 1,2 µm bzw. 0,45 µm in mit CO₂ vorgespannte Drucktanks filtriert. Dabei werden im Kieselgurfilter zum Anschwemmen und zur Filtration Fein- und Grobgur verwendet.

Abgefüllt wird über einen Füller der Firma KRONES in 0,5 l Einweg-Flaschen. Zur Vermeidung des Sauerstoffeintrages werden die Flaschen zweifach vorevakuiert und mit CO₂ vorgespannt. Die Luft im Flaschenhals wird durch Überschäumen des Füllinhaltes ausgetrieben. Das abgefüllte Bier wird in der 0 °C-Kammer des Lehrstuhls bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

3.4 Forcierte Alterung der abgefüllten Biere

Zur Simulation der Bieralterung werden jeweils vier Flaschen abgefülltes Bier nach einem am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I entwickelten Verfahren forciert gealtert⁹⁰. Dabei werden die Bierflaschen 24 Stunden lang bei ca. 20 °C mit einer Frequenz von 100 U/min. zur Simulation der Transportbedingungen geschüttelt. Im Anschluß daran erfolgt eine viertägige Lagerung im Warmschrank bei 40 °C. Durch diese Behandlung wird ein künstlicher Alterungszustand der Biere erreicht. Die so behandelten Biere entsprechen sensorisch wie auch analytisch einem Alterungszustand von drei bis vier Monaten.

⁹⁰ Lustig, S.: TU München - Weihenstephan, Dissertation, 1994

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Übersicht zu den Versuchsreihen

Eine Übersicht zu den durchgeführten technologischen Versuchen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Versuchsanstellung selbst und die verwendeten Abkürzungen werden in den zugehörigen Kapiteln näher erläutert.

4.2 Schwellenwertbestimmungen

4.2.1 Schwellenwerte

In der nachfolgenden Tab. 4.1 sind die Ergebnisse der Schwellenwerte von Aromastoffen aufgeführt. Die Ermittlung der Unterschiedsschwellenwerte dieser Aromastoffe wurde mit zwei unterschiedlichen Bieren durchgeführt. Zu Beginn der Arbeit wurden Aromastoffe verwendet, die in der Literatur mit dem Hopfenaroma des Bieres in Verbindung gebracht wurden. In einem weiteren Versuchsansatz wurde die Zahl der Aromastoffe auf die mit Hilfe der AEDA in Zusammenarbeit mit der DFA für Lebensmittelchemie in Garching ermittelt wurde - auf (-)-Linalool, Myrcen und S(+)-2-Ethylmethylbutanoat eingeschränkt. Zu diesem Zweck wurde ein Bier mit Reinzuchthefer hergestellt.

Tab. 4.1: Schwellenwerte und Beschreibung von Aromastoffen

	schwach gehopftes Bier ⁹¹ [µg/ l]	Reinzuchtbier [µg/ l]	Beschreibung des Geruchs- und Geschmackseindrucks
Linalool	9	5	blumig, citrusartig
Myrcen	283	13	hopfenartig, frisch, grün
S(+)-2-Ethyl- methylbutanoat		2	fruchtig, süßlich
Geraniol	20		fliederartig, blumig, citrusartig, rosenartig
β-Caryophyllen	1061		fliederartig, blumig, muffig
α-Terpineol	2437		leicht blumig, würzig, rosenartig
Limonen	1493		citrusartig, leicht grün
Nerol	141		limettenartig, citrusartig, süßlich
Terpinolen	985		citrusartig, fliederartig
α-Humulon	747		grasig, grün, blumig

⁹¹ Herrmann, M.: T.U. München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1999

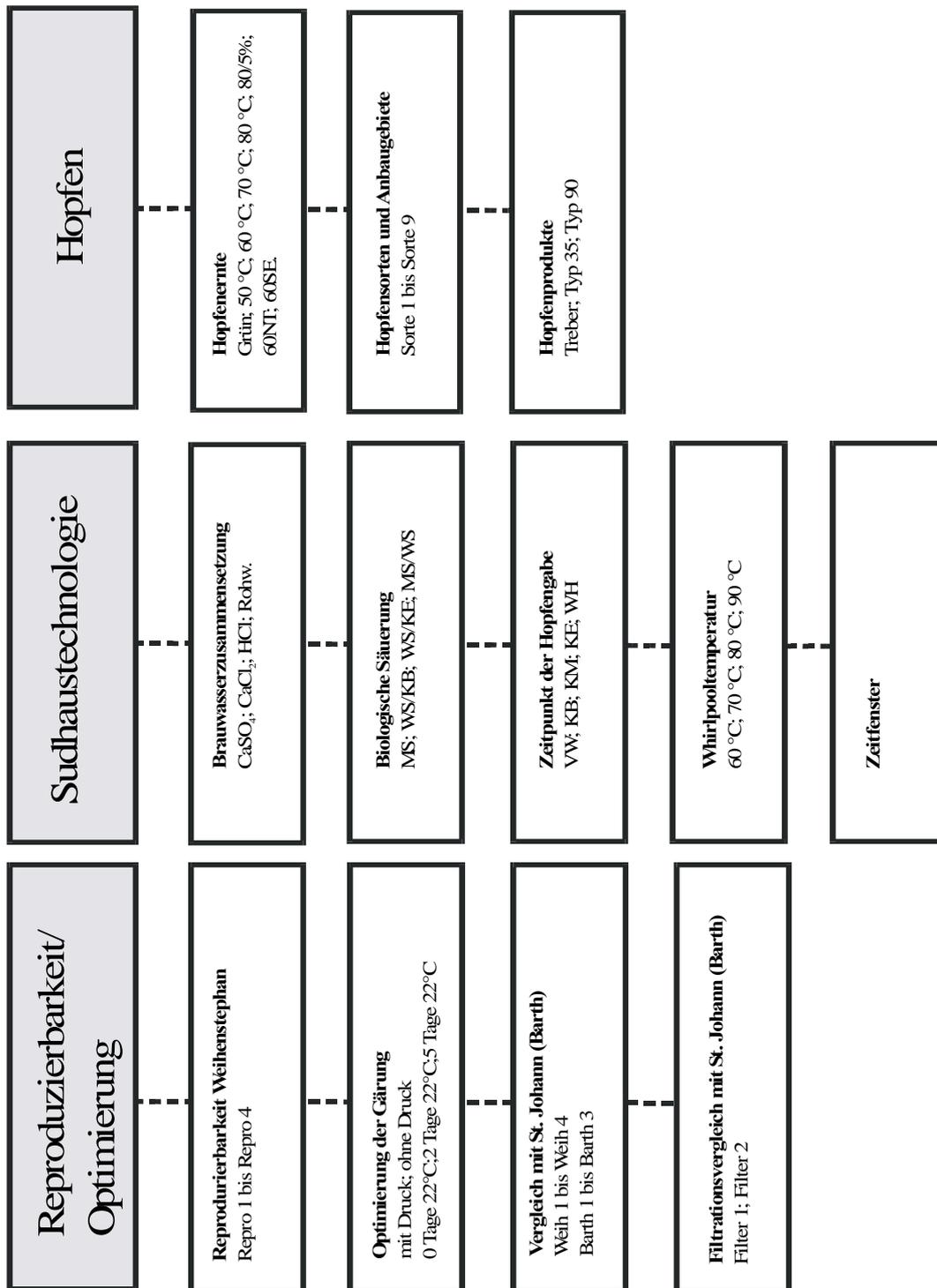


Abb. 4.1: Übersicht zu den technologischen Versuchen

4.2.2 Mischungsversuche

In verschiedenen Ansätzen wurde versucht, ein Hopfenaroma im Bier zu simulieren, indem Aromastoffe zu einem schwach gehopften Bier zudosiert wurden⁹².

Eine Mischung bestehend aus Myrcen (100 µg/l), Linalool (50 µg/l) und Geraniol (20 µg/l) wurde bei der Verkostung als angenehm blumig, fruchtig und leicht citrusartig beschrieben.

In einem anderen Versuchsansatz wurde ein kommerzielles Produkt der Fa. Hopunion, welches im Ausland als Zugabe zur Erzeugung hopfenaromatischer Biere verwendet werden darf, sensorisch untersucht. Dabei wurden 2 Produkte, die aus Hopfenölkomponenten unterschiedlicher Fraktionen (gelöst in Ethanol) bestanden, einem schwachgehopften Bier zudosiert. Ein Produkt enthielt nach Angabe des Herstellers hauptsächlich die Carbonylverbindungen und Epoxide des Hopfenöls, während sich das andere Produkt vorwiegend aus den Terpenalkoholen und Oxiden des Hopfenöls zusammensetzte.

Beide Hopfenölessenzen wurden in den sensorischen Untersuchungen positiv bewertet. Sie erzeugten gleichermaßen ein angenehmes Hopfenaroma im Bier. Dieser Eindruck wurde im Geruch wie auch im Trunk bestätigt. Die Essenz mit Terpenalkoholen und Oxiden wurde mit blumig, hingegen die Fraktion bestehend aus Carbonylverbindungen und Epoxiden mit krautig und blumig beschrieben. Die bevorzugten Dosagekonzentrationen waren bei dem Produkt mit Carbonylen/Epoxiden 200 µg/l und bei der Essenz mit Terpenalkoholen/ Oxiden 100 µg/l.

4.3 Reproduzierbarkeit und Optimierung der Versuchsdurchführung

4.3.1 Reproduzierbarkeit der Pilotbrauanlage in Weihenstephan

Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung zu untersuchen, wurden 4 Sudversuche nach dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Herstellungsverfahren durchgeführt. Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen sowie der Bestimmung der Bitterstoffe der Würzen und Biere mittels HPLC sind in der nachfolgenden Tabelle 4.2 aufgeführt.

⁹² Herrmann, M.: T.U. München-Weihenstephan, Semesterarbeit 1999

Tabelle 4.2: Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung

	MW	VK [%]	KI [%]
<i>Ausschlagwürze</i>			
Stw. [GG.-%]	12,29	0,56	0,07
pH	5,58	0,23	0,01
Farbe	8,0	1,53	0,12
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	110	0,45	0,49
Bittereinheiten [BU]	39	3,10	1,18
Gesamtpolyphenole [mg/l]*	214	3,48	7,29
Anthocyanogene [mg/l]*	79	3,68	2,83
Tannoinde [mg/l]*	116	4,98	5,66
Iso- α -Säure [mg/l]	30,75	1,20	0,36
α -Säure [mg/l]	11,28	3,65	0,40
<i>Anstellwürze</i>			
Stw. [GG.-%]	12,29	0,40	0,05
pH	5,51	0,17	0,01
Farbe	9,5	1,01	0,09
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	113	0,23	0,25
Bittereinheiten [BU]	47	3,46	1,58
Gesamtpolyphenole [mg/l]*	222	1,90	4,12
Anthocyanogene [mg/l]*	85	1,13	0,94
Tannoinde [mg/l]*	135	0,71	0,94
Iso- α -Säure [mg/l]	34,08	3,87	1,29
α -Säure [mg/l]	13,73	3,64	0,49
<i>Bier</i>			
Stw. [GG.-%]	12,46	0,23	0,03
Extrakt scheinb. [%]	2,03	1,39	0,03
Alkohol [Vol.-%]	5,57	0,13	0,01
pH	4,78	0,59	0,03
Farbe	7,0	3,19	0,21
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	87	3,66	3,12
Bittereinheiten [BU]	25	7,59	1,87
Gesamtpolyphenole [mg/l]*	188	3,78	6,93
Anthocyanogene [mg/l]*	54	5,24	2,77
Tannoinde [mg/l]*	27	8,00	2,08
Schaum Ross&Clark	109	2,59	2,77
Iso- α -Säure [mg/l]	26,70	1,12	0,29
α -Säure [mg/l]	1,53	3,27	0,05

*bez. auf 12 GG.-%

VK = Variationskoeffizient in % vom Mittelwert

KI = einseitiges Konfidenzintervall in % vom Mittelwert
(t-Verteilung, n-1 Freiheitsgrade, P=95%)⁹³⁹³ Kreyszig, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vanderhoeck&Ruprecht, 1975; 189

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung auf der Pilotbrauanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I. Vor allem die geringen Abweichungen der Iso- α -Säuren in den Würzen und im Bier deuten auf eine gleichmäßige Verteilung und Ausbeute an Hopfeninhaltsstoffen während des gesamten Bierbereitungsprozesses hin.

4.3.2 Optimierung der Gärung

Der Gesamtdiacetylgehalt definiert das Ende der Reifungsphase. Diese Konzentration sollte 0,1 mg/l nicht überschreiten, da sonst ein „butterartiges“ Fehlroma im Bier zu erwarten ist. Eine spezifische Beurteilung des Hopfenromas im Bier wäre unter solchen Umständen nicht möglich. Ursprünglich wurde nach dem Standardverfahren des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I der Corneliusbehälter, in dem die Reifung und Lagerung stattfinden sollte, auf 1 bar Überdruck eingestellt. Auf diese Weise sollte eine zu starke Nachgärung während der Reifung vermieden werden.

Eine ungleichmäßige Qualität der Anstellhefe führte jedoch zu Schwankungen der Reifungsphase (22 °C-Rast). Die Dauer dieser Rast erstreckte sich auf einen Zeitraum von 3 bis 6 Tagen. Eine eingehende Überprüfung dieser Tatsache sollte eventuelle sensorische bzw. analytische Auswirkungen dokumentieren. Gleichzeitig wurde nach Möglichkeiten der Optimierung dieses Verfahrensschrittes gesucht.

Aus diesem Grund wurden zwei Versuche durchgeführt:

- Warmreifung mit / ohne Druck
- Warmreifung 0 / 2 / 5 Tage bei 22 °C

Tab. 4.3: Gesamtdiacetylgehalt im Bier [mg/l]

	3 Tage 22 °C	5 Tage 22 °C	abgefülltes Bier
ohne Druck	0,50	0,18	0,15
mit Druck	0,51	0,21	0,18

Die deutlichere Abnahme des Diacetylgehaltes wurde durch eine drucklose Reifung erreicht. In Tabelle 4.3 werden die Konzentrationen von Diacetyl im Bier aufgeführt. Aus dieser Erkenntnis wurde in einer zweiten Versuchsanordnung die Reifung (alle ohne Druckvorspannung) ohne Warmreifung sowie 2 und 5 Tage mit 22 °C-Rast durchgeführt. Die Ergebnisse der Diacetylbestimmungen werden in der nachfolgenden Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tab. 4.4: Gesamtdiacetylgehalt im Bier [mg/l]- ohne Druck

	0 Tage 22 °C	2 Tage 22 °C	5 Tage 22 °C
nach der Reifung	0,27	0,12	0,09
im abgefüllten Bier	0,07	0,12	0,08

Die Diacetylgehalte aus Tabelle 4.4 belegen, daß auch ohne Warmreifungsphase ein Bier mit einer Konzentration von unter 0,1 mg/l hergestellt werden kann. Die Unterschiede der Biere „5 Tage 22 °C“ aus Tabelle 4.3 und 4.4 im Gesamtdiacetylgehalt deuten auf eine schwankende Hefequalität hin und erfordern eine ständige Kontrolle der eingesetzten Hefe.

Die Ergebnisse der sensorischen Untersuchungen wiesen jedoch positive Beurteilungen für das Bier mit 5 Tagen Warmreifung auf. In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere aufgezeigt.

Tab. 4.5: spezifische Verkostung hopfenaromatischer Biere

	0 Tage 22 °C	2 Tage 22 °C	5 Tage 22 °
DLG-Gesamtnote	4,3	4,5	4,5
<i>Geruch</i>			
Güte	4,1	4,0	4,2
Intensität	3,2	3,6	3,2
<i>Trunk</i>			
Güte	3,8	4,0	4,3
Intensität	3,8	3,7	3,7
<i>Bittere</i>			
Intensität	4,3	3,6	3,7
Güte	fein, harmonisch	zw. fein/hart	fein, harmonisch

Die Abweichungen des Linaloolgehaltes im Bier lagen bei allen Bieren im Rahmen der Analysenfehler. Die Analysenergebnisse der Bestimmung von Linalool und der höheren Alkohole und Ester sind im Tabellenanhang AH 2 u. 3 aufgeführt. Anhand der deutlichen Unterschiede im Gehalt an Acetaldehyd und der Ester kann sehr gut erkannt werden, daß die Qualität der Hefe großen Schwankungen zwischen den Versuchen unterliegt.

Als Resultat der Untersuchungen wurden alle Biere im Rahmen dieser Arbeit mit einer Warmreifung *ohne Druckvorspannung* durchgeführt.

4.3.3 Vergleich der Pilotbrauanlagen in Weihenstephan und St. Johann (Fa. HVG Barth, Raiser&Co.)

Einige Versuche im Rahmen dieser Arbeit sind auf der Pilotbrauanlage in Weihenstephan und zur Überprüfung der Ergebnisse auch in der Versuchsbrauerei der Firma HVG Barth, Raiser&Co. in St. Johann durchgeführt worden. Um Aussagen zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erhalten, wurde ein Anlagenvergleich angestellt.

Das Herstellungsverfahren auf den beiden Brauanlagen wird in Kapitel 3.4 beschrieben. In Weihenstephan wurden 4 Sude und in St. Johann 3 Sude hergestellt. In der nachfolgend dargestellten Tabelle 4.6 werden die Hopfengaben für die beiden Anlagen aufgeführt.

Tab. 4.6: Hopfengaben beim Vergleich der Pilotbrauanlagen Weihenstephan und St. Johann

	Weihenstephan	St. Johann
<i>Hopfendosage</i>		
Gesamtgabe	140 mg α /l AW	152,5 mg α /l AW
I. Gabe-Kochbeginn	110 mg α /l AW	110 mg α /l AW
II. Gabe-Whirlpool	30 mg α /l AW	52,5 mg α /l AW*
<i>Hopfen</i>		
	HHE Typ 45	HHE Typ 45
Alphasäuregehalt	6,9 %	6,9 %
Ölgehalt	1,6 ml/100g	1,6 ml/100g

* Anm.: die 2. Hopfengabe wurde versehentlich höher dosiert

Neben gleichen Hopfenprodukten wurde gleiches Malz und die selbe UG-Hefe (Hofbrauhaus Freising) verwendet. Als Brauwasser kam jeweils teilenthärtetes Wasser zum Einsatz. Die Ergebnisse der Analysen für das Malz und Wasser sind in den Tabellen AH 6 und AH 7 im Anhang aufgezeigt.

Die sensorische Bewertung mittels spezifischem Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere zeigte, daß die in St. Johann hergestellten Biere im Geschmack reiner waren. Die Biere aus Weihenstephan wurden im Geruch und im Trunk mit blumig beschrieben. Bei den Versuchsbieren aus St. Johann fiel bei den Verkostungen eine leichte schweflige Note im Geruch wie auch im Trunk auf. Der Grund hierfür dürfte in der Wasserenthärtung mittels Schwefelsäure liegen. Die Verkostungsergebnisse der beiden Versuchsreihen sind in der nachfolgenden Tabelle 4.7 dargestellt.

Tab. 4.7: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

	Weihenstephan	Barth - St.Johann
DLG	4,0	4,4
<i>Geruch</i>		
Intensität d. Hopfenaromas	2,7	3,4
Güte d. Hopfenaromas	3,0	3,9
<i>Trunk</i>		
Intensität d. Hopfenaromas	3,0	3,5
Güte d. Hopfenaromas	3,2	3,8
<i>Bittere</i>		
Intensität	3,3	3,3
Güte	fein, harmonisch	fein, harmonisch

Der Gehalt an Linalool im Bier (Methode C18 / GC-FID Kap. 3.1.2.1) war erwartungsgemäß- aufgrund höherer zweiter Hopfengabe in den Whirlpool- bei den Bieren aus St.Johann höher. Die Ergebnisse der Linaloolbestimmungen werden in Tabelle 4.8 gezeigt.

Tab. 4.8: Linaloolgehalt im Bier beim Vergleich der Brauanlagen Weihenstephan und St.Johann

	Weihenstephan				Barth-St.Johann		
	1	2	3	4	1	2	3
Linalool [$\mu\text{g/l}$]	59	64	62	60	100	91	101

Zur Beurteilung der Geschmacksstabilität wurden sensorische wie auch gaschromatographische Untersuchungen der frischen und forciert gealterten Biere durchgeführt.

Die Resultate der Alterungsverkostung werden in der nachfolgenden Tabelle 4.9 aufgelistet.

Die forciert gealterten Biere aus der Versuchsbrauanlage St.Johann zeichneten sich durch eine hohe Geschmacksstabilität aus. Dies mag zum einen an den anlagenbedingten besseren Abfüllbedingungen liegen und zum anderen durch maskierende Effekte aufgrund höherer zweiter Hopfengabe.

Die Analysenergebnisse der Wärme-, Sauerstoffindikatoren und Alterungsindikatoren der Biere sind in Tabelle 4.10 eingetragen. Die vollständigen Analysendaten befinden sich im Anhang in den Tabellen AH 8 und AH 9.

Die Summen der Sauerstoffindikatoren und Alterungsindikatoren der forciert gealterten Biere bestätigen die Tendenz aus der Alterungsverkostung. So liegen die Gehalte dieser

Summenzahlen bei den Bieren aus Weihenstephan über den Bieren, die in St. Johann gebraut wurden.

Tab. 4.9: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn beim Vergleich der Brauanlagen Weihenstephan und St.Johann

	Weihenstephan				Barth-St.Johann		
	1	2	3	4	1	2	3
<i>frisch</i>							
gewichtete Note							
DLG	4,2	4,3	4,3	4,4	4,6	4,5	4,4
<i>forciert</i>							
gewichtete Note							
DLG	3,7	3,5	3,7	3,6	3,8	3,8	3,9
Alterungsverkostung							
Gewichtete Note	1,5	2,0	1,6	1,7	1,6	1,5	1,3
Akzeptanz [%]	72	46	54	58	74	82	88

Tab. 4.10: Ergebnisse der Bestimmung der Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] beim Vergleich der Brauanlagen Weihenstephan und St.Johann

	Weihenstephan				Barth-St.Johann		
	1	2	3	4	1	2	3
<i>frisch</i>							
Σ Wärmeindikatoren	15	21	16	15	29	29	16
Σ Sauerstoffindikatoren	51	57	47	45	47	38	26
Σ Alterungsindikatoren	79	92	76	72	97	98	52
<i>forciert</i>							
Σ Wärmeindikatoren	94	74	78	70	65	81	57
Σ Sauerstoffindikatoren	76	69	65	61	55	70	45
Σ Alterungsindikatoren	189	169	164	150	154	171	121

4.3.4 Vergleich der Filtersysteme Weihenstephan und St. Johann (Fa. HVG Barth, Raiser&Co.)

Ein in der Forschungsbrauerei St. Johann hergestelltes Bier sollte mit zwei verschiedenen Filtersystemen filtriert werden. Die abgefüllten Biere wurden sensorisch und analytisch untersucht. In der folgenden Abbildung 4.2 werden die unterschiedlichen Filtersysteme dargestellt.

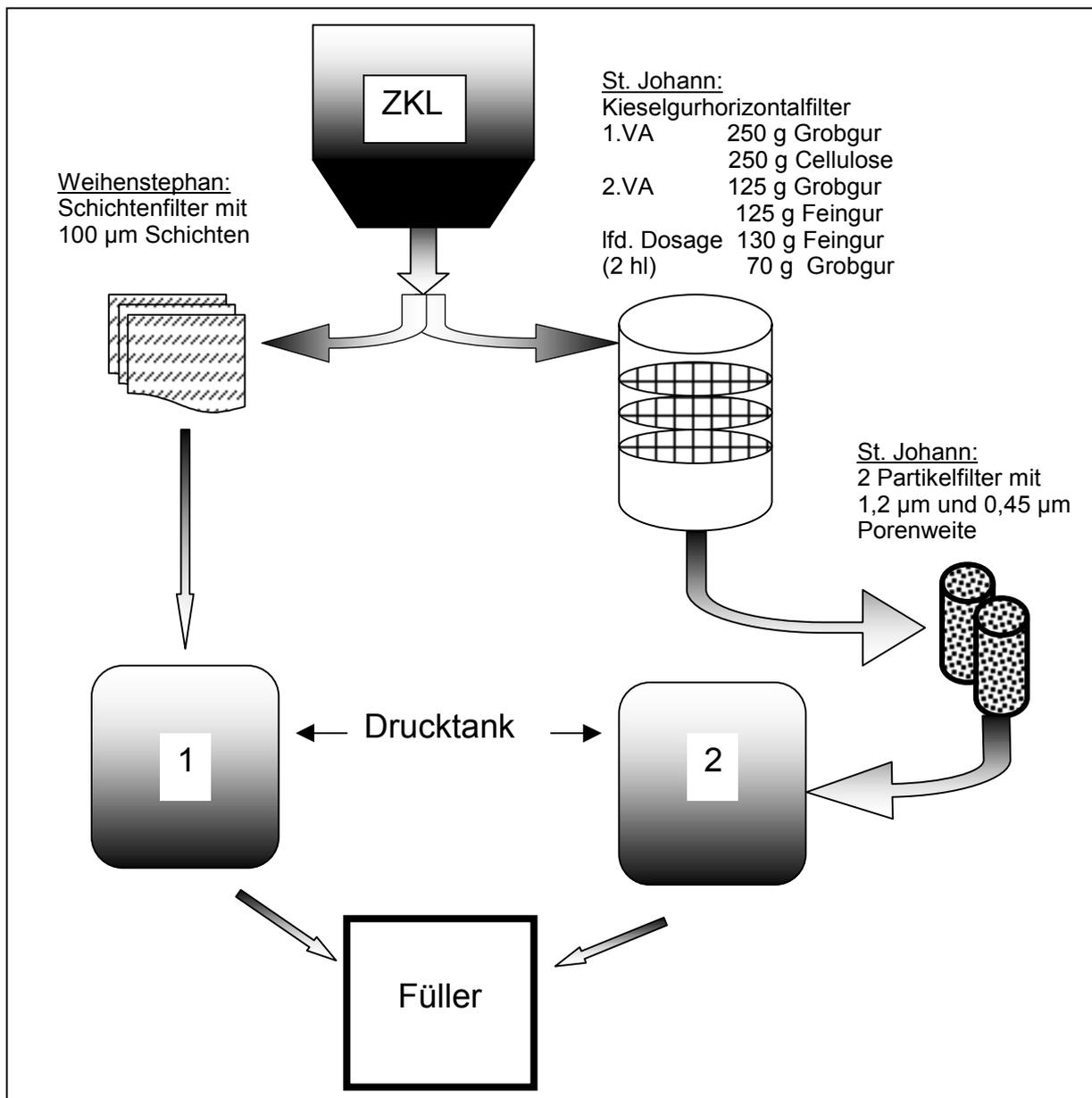


Abb. 4.2: Flußdiagramm beim Vergleich der Filtersysteme der Pilotbrauanlagen
Weihenstephan und St.Johann

Bei der sensorischen Bewertung der beiden Biere mittels spezifischem Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere und in der Alterungsverkostung nach Eichhorn konnte kein eindeutiger Unterschied festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde auf eine Analyse der Alterungsindikatoren verzichtet.

Im Anhang in Tabelle AH 10 werden die vollständigen Analysenergebnisse der Bieraromastoffe aufgezeigt. Es konnten keine deutlichen Unterschiede erkannt werden.

Der Linaloolgehalt im Bier wurde im Unfiltrat, nach dem Kieselgurfilter, nach dem Partikelfilter und dem Schichtenfilter gemessen. Es zeigten sich, wie in Tabelle 4.11 ersichtlich, keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Filtrationssystemen.

Tab. 4.11: Linaloolgehalt [$\mu\text{g/l}$] im Bier beim Filtrationsvergleich

	Unfiltrat	nach Kieselgurfilter	Schichtenfilter (Weihenstephan)	Partikelfilter
Linalool	84	81	80	81

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten darauf hin, daß durch die verwendeten Filtersysteme wichtige Aromastoffe im Bier nicht beeinflußt werden.

4.4 VARIATION DER SUDHAUSTECHNOLOGIE

4.4.1 Brauwasserzusammensetzung

Die Zusammensetzung des Brauwassers trägt mit zum Charakter eines Bieres bei. Durch das Einstellen des Brauwassers auf eine bestimmte Restalkalität kann gezielt ein gewünschter sensorischer Effekt erreicht werden. Calciumchlorid oder Calciumsulfat (Braugips) werden in der Praxis häufig dazu verwendet, die aciditätsmindernden Eigenschaften der Bicarbonate zu kompensieren. Calciumchlorid soll dem Bier einen volleren und weicheren Geschmack verleihen. Bei einer Überdosierung kann es zu einem „salzigen“ Beigeschmack führen. Calciumsulfat führt dagegen zu einem etwas „trockenen“ Charakter. Die Biere sollen unter Umständen zu einer Hopfenblume tendieren⁹⁴.

4.4.1.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Gegenstand dieser Versuchsreihe war die Untersuchung des Einflusses der Brauwasserzusammensetzung auf das Hopfenaroma im Bier⁹⁵. Dabei sollte geklärt werden, ob durch Zugabe von Calciumsulfat (CaSO_4) eine „Hopfenblume“ im Bier erreicht werden kann. Weitere Parameter waren die Zugabe von CaCl_2 und HCl zum Rohwasser. Die Restalkalität

⁹⁴ Narziss, L.: Die Bierbrauerei, Band II, Technologie der Würzebereitung, 17-52

⁹⁵ Stein, M.: TU München-Weihenstephan, Diplomarbeit, 2000

der Brauwässer mit Zusatz von CaSO_4 bzw. CaCl_2 sollte -4 °dH betragen. Ein Brauwasser wurde mit HCl auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Als Vergleich wurde ein Bier mit Rohwasser (Rohw.) eingebraut. Die nachfolgende Tabelle 4.12 gibt einen Überblick zu den Versuchsparametern.

Tab. 4.12: Parameter zum Versuch Brauwasserzusammensetzung

Wasserzusatz	Restalkalität [°dH]	pH (Brauwater)
Rohw.	12	7,6
CaCl_2	-4	7,7
CaSO_4	-4	7,7
HCl	-1	3,0

Im Anhang in Tabelle AH 11 sind die Daten der Wasseranalysen und Dosagen detailliert aufgeführt.

Für die vier Sude wurde einheitlich Malz der Sorte SCARLETT verwendet. Die Ergebnisse der Malzanalyse werden im Tabellenanhang AH 7 aufgelistet.

Die Hopfengabe wurde bei allen 4 Suden gleich gestaltet. Als Hopfensorte wurde Hallertauer Hersbrucker Typ 45 mit 8,0 % Alphasäure verwendet. Die Gesamthopfengabe betrug 110 mg $\alpha/1$ AW. Die Gesamtkochzeit war 75 min. In der Tabelle 4.13 wird die Verteilung der Hopfengabe aufgelistet.

Tab. 4.13: Aufteilung der Hopfengabe beim Versuch Brauwasserzusammensetzung

	Zeitpunkt der Gabe	Menge der Gabe*
I. Gabe	Kochbeginn	40 %
II. Gabe	20 min. nach Kochbeginn	25 %
III. Gabe	35 min. nach Kochbeginn	25 %
IV. Gabe	10 min. vor Kochende	10 %

* bezogen auf die Gesamthopfengabe

4.4.1.2 Chemisch-technische Analysen der Würzen und Biere

Würzen

Die Würzproben wurden bei der Mitte der Kühlzeit am Auslauf des Plattenkühlers genommen und bis zur Analyse bei -20 °C eingefroren. Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen sind in Tabelle 4.14 aufgeführt.

Tab. 4.14: Chemisch-technische Analysen der Würzen beim Versuch
Brauwasserzusammensetzung

	Rohw.	CaSO ₄	CaCl ₂	HCl
Stw. [GG.-%]	12,27	12,54	12,49	12,56
Farbe	14	10	11	11
pH	5,83	5,54	5,52	5,51
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	106	116	119	116
Bittereinheiten [BU]	54	49	49	47
Ges.-Polyph. [mg/l]*	287	245	286	276
Anthocyanogene [mg/l]*	91	91	99	94
Tannoiide [mg PVP/l]*	156	123	130	137

* bezogen auf 12 GG.-%

Der höhere Wert an EBC-BU kann auf die höhere Ausbeute an Bitterstoffen aufgrund des hohen pH-Wertes bei der Würze des Vergleichssudes (Rohw.) zurückgeführt werden.

Der Gehalt an Gesamtpolyphenolen, Tannoiden und EBC-BU in der Anstellwürze nimmt ebenso wie die Farbe durch den Zusatz von Gips zum Brauwasser ab.

Biere

Die Analysenergebnisse der Bieranalysen werden in nachfolgender Tabelle 4.15 gezeigt.

Tab. 4.15: Chemisch-technische Analysen der Biere beim Versuch
Brauwasserzusammensetzung

	Rohw.	CaSO ₄	CaCl ₂	HCl
Extrakt scheinb. [%]	2,38	2,20	2,21	2,13
Alkohol [Vol.-%]	5,37	5,45	5,52	5,45
Farbe	8,5	7,0	7,5	7,5
pH	4,75	4,44	4,42	4,49
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	78	92	95	92
Bittereinheiten [BU]	33	27	26	27
Ges.-Polyph. [mg/l]*	223	218	204	215
Anthocyanogene [mg/l]*	63	63	68	68
Tannoiide [mg PVP/l]*	35	41	44	42
Schaum R&C	121	112	108	109

* bezogen auf 12 GG.-%

Die Tendenz der Würzeanalysen setzt sich bei den Bieren fort. Das Rohwasserbier hat den höchsten pH-Wert, die meisten Bittereinheiten und die besten Schaumwerte. Die höheren Schaumwerte dürften auf den höheren Gehalt an unisomerisierter Alphasäure zurückzuführen sein (siehe Kap. 4.4.1.3.1).

4.4.1.3 Chromatographische Analysen

4.4.1.3.1 HPLC-Bitterstoffanalyse

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalyse von den Würzen und Bieren sind in der Tabelle 4.16 aufgelistet. Die Würze und das Bier „Rohw.“ zeigen die höchsten Gehalte an Iso- α -Säure und α -Säure.

Tab. 4.16: HPLC-Bitterstoffanalyse [mg/l] der Würzen und Biere

	Rohw.	CaSO ₄	CaCl ₂	HCl
<i>Würze</i>				
Iso- α -Säure	41,6	36,5	36,0	35,9
α -Säure	19,9	15,0	14,9	15,0
<i>Bier</i>				
Iso- α -Säure	29,1	23,6	23,9	24,2
α -Säure	1,7	0,9	1,1	1,1

4.4.1.3.2 Bieraromastoffe

Die Ergebnisse der Bieraromastoffanalyse werden im Anhang in Tabelle AH 12 aufgeführt. Der Linaloolgehalt (Methode C18/GC-FID Kap. 3.1.2.1) ist im Bier „CaSO₄“ und „Rohw.“ um mehr als 30 % höher als im Bier „CaCl₂“ und „HCl“.

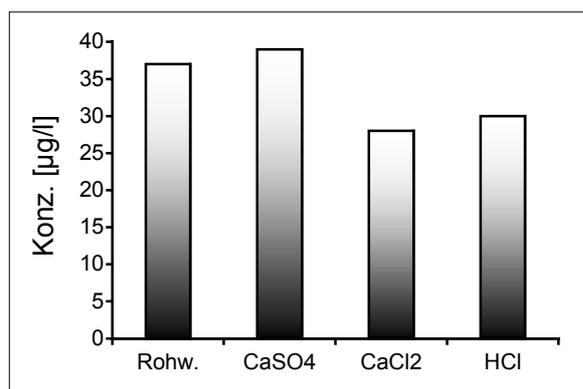


Abb. 4.3: Linaloolgehalt im Bier

4.4.1.3.3 Alterungsindikatoren

Die Abbildung 4.4 zeigt die Summen der Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere. Das Bier „Rohw.“ weist in frischem wie auch forciertem Zustand die geringsten Gehalte an Alterungsindikatoren auf, gefolgt von dem Bier „HCL“.

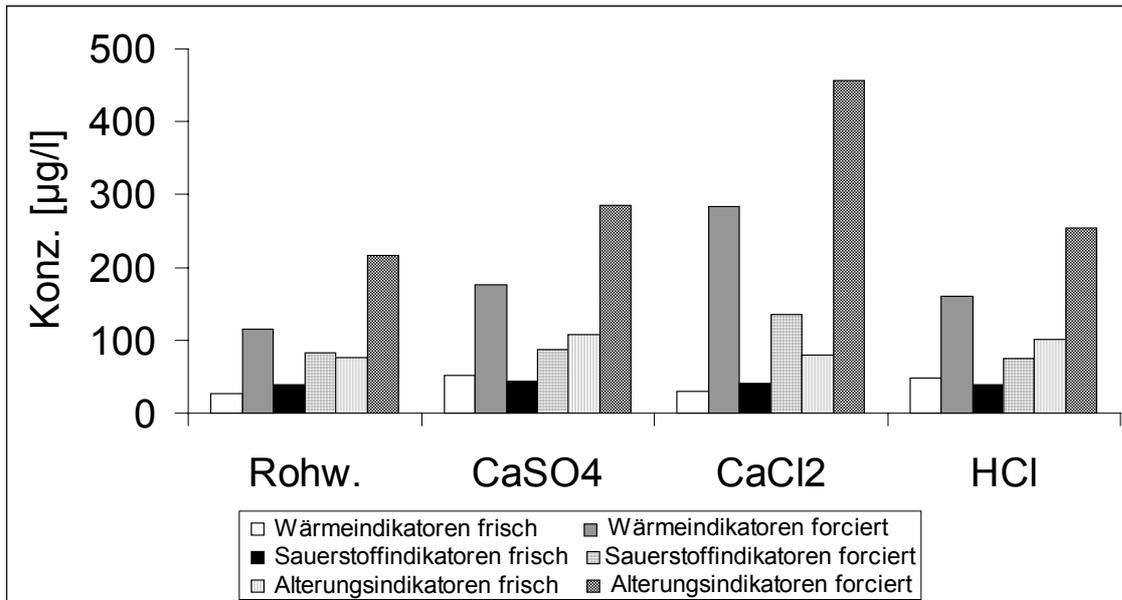


Abb. 4.4: Summen der Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere

4.4.1.4 Sensorische Analysen

4.4.1.4.1 Spezifische Verkostung hopfenaromatischer Biere

Die Beurteilung der Biere mittels spezifischen Verkostungsschemas für hopfenaromatische Biere zeigt keine deutlichen Unterschiede auf.

Der Zusatz von Calciumchlorid scheint sich sensorisch gesehen in einem etwas intensiveren und qualitativ besseren Hopfenaroma im Bier auszuwirken. Das Hopfenaroma kommt im Geruch wie auch im Trunk etwas deutlicher zum Vorschein. Calciumsulfat kann in dieser Versuchsreihe keine eindeutige „Hopfenblume“ im Bier erzeugen.

Der pH-Wert des Brauwassers hat keine deutliche Auswirkung auf das Hopfenaroma im Bier. Die Intensität der Bittere wird beim Bier Rohw. und CaSO₄ am stärksten bewertet. Das Bier CaCl₂ erhält die beste Einstufung in der Güte der Bittere.

Tab. 4.17: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

	Rohw.	CaSO ₄	CaCl ₂	HCl
DLG	4,2	3,8	4,1	4,5
<i>Geruch</i>				
Intensität d. Hopfenaromas	3,5	3,0	4	3,1
Güte d. Hopfenaromas	3,7	3,4	3,7	3,7
<i>Trunk</i>				
Intensität d. Hopfenaromas	3,8	3,4	4,0	3,9
Güte d. Hopfenaromas	3,8	3,2	4,0	3,8
<i>Bittere</i>				
Intensität	3,8	3,7	3,4	3,2
Güte	fein,harm.*	fein,harm.	fein,harm.	fein,harm.

* harm. = harmonisch

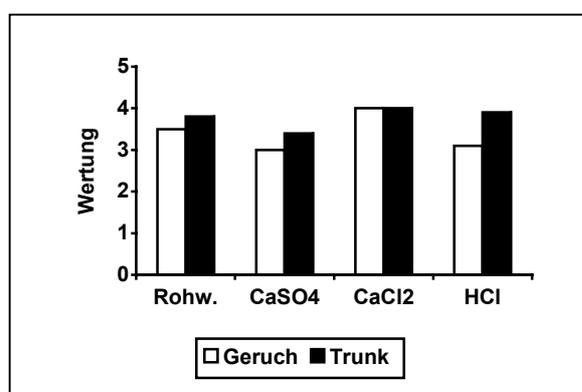


Abb. 4.5: Intensität des Hopfenaromas

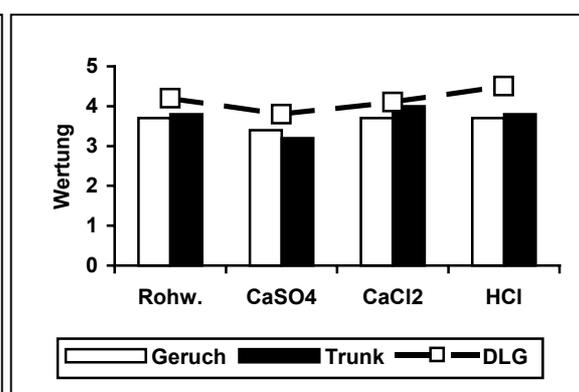


Abb. 4.6: Güte des Hopfenaromas

4.4.1.4.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung sind in der nachfolgenden Tabelle 4.18 aufgeführt.

Tab. 4.18: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
Rohw.	1,0	100	1,7	76
CaSO ₄	1,0	100	2,0	52
CaCl ₂	1,0	100	1,6	78
HCl	1,0	100	1,8	56

Die Biere Rohw. und CaCl₂ haben die beste Geschmacksstabilität. Obwohl das Ergebnis der Analyse der Alterungsindikatoren (Kap.4.4.1.3.3) ein deutlich schlechteres Abschneiden

beim Bier CaCl_2 in der Alterungsverkostung erwarten läßt, zeigt es sensorisch die besten Eigenschaften.

4.4.1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Brauwasserzusammensetzung trägt mit zum Charakter eines Bieres bei. Es ist heutzutage in Brauereien Stand der Technik, enthärtetes Brauwasser beim Bierbereitungsprozess einzusetzen. Dabei werden moderne Wasseraufbereitungsanlagen verwendet, um aus Rohwasser geeignetes Brauwasser herzustellen. Teilweise wird dem Brauwasser zur „geschmacklichen“ Abrundung wieder Braugips (CaSO_4) oder Calciumchlorid (CaCl_2) zudosiert.

Eine Zugabe von CaCl_2 soll im Bier zu einem volleren, weicherem Geschmack führen. Dem CaSO_4 wird die Eigenschaft zugeschrieben, Bieren einen „trockenen“ Charakter und unter Umständen eine „Hopfenblume“ zu verleihen.

Gegenstand dieser Versuchsreihe war es, den Einfluß von unterschiedlichen Brauwasserzusammensetzungen auf das Hopfenaroma im Bier zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde Rohwasser mit CaSO_4 , CaCl_2 und HCl versetzt und bei sonst gleicher Technologie in Brauversuchen verwendet. Als Vergleich diente ein Sud mit Rohwasser ohne Zusatz.

Die Zugabe von CaSO_4 und CaCl_2 wurde bis an die Sättigungsgrenze vorgenommen. Die dabei erreichten Restalkalitäten betragen -4 °dH.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt darstellen.

- ☉ Eine Zugabe von Calciumchlorid hebt das Hopfenaroma im Bier sensorisch deutlicher hervor.
- ☉ Der pH-Wert des Brauwassers hat keine eindeutige Auswirkung auf das Hopfenaroma im Bier.
- ☉ Ein Zusatz von Calciumsulfat erzeugt keine eindeutige „Hopfenblume“ im Bier.

Daraus läßt sich folgern, daß sich die Brauwasserzusammensetzung nur geringfügig auf das Hopfenaroma im Bier auswirkt.

4.4.2 Biologische Säuerung

Die biologische Säure als Zusatz zur Maische oder zur Würze gibt dem Technologen die Möglichkeit, den Biercharakter bewußt zu beeinflussen⁹⁶. Die allseits bekannten technologischen Vorteile des Einsatzes von Milchsäure zum Bierbereitungsprozess sollen an dieser Stelle nicht näher erläutert werden.

Sensorisch betrachtet fehlen bislang Untersuchungen zum Einfluß der biologischen Säuerung auf das Hopfenaroma im Bier. Deshalb wurde eine Versuchsreihe zu diesem Thema durchgeführt⁹⁷.

4.4.2.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Biologische Säure wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Maische bzw. der Würze zugesetzt. Der pH-Wert der Maische und der Würze wurde über ein pH-Messgerät überprüft. Die Tabelle 4.19 gibt Auskunft über die eingestellten pH-Werte und die Zeitpunkte der Säuerung.

Tab. 4.19: Parameter zum Versuch biologische Säuerung

	Bezeichnung	pH-Wert	Zeitpunkt der Säuerung
Maische	(MS)	5,4	Einmaischen
Würze	(WS/KB)	5,0	Kochbeginn
Würze	(WS/KE)	5,0	Kochende
Maische und Würze	(MS/WS)	5,4/5,0	Einmaischen / Kochende

Für die vier Sude wurde eine Malzcharge der Sorte SCARLETT verwendet. Die Daten zur Malzanalyse sind im Tabellenanhang AH 7 aufgelistet.

Die Hopfengabe wurde bei allen 4 Suden gleich gestaltet. Als Hopfensorte wurde ein Hallertauer Hersbrucker Typ 45 mit 8,0 % Alphasäure verwendet. Die Gesamthopfengabe betrug 110 mg α /l AW. Die Gesamtkochzeit war 75 min. In der Tabelle 4.20 wird die Verteilung der Hopfengabe aufgelistet.

⁹⁶ Narziss, L.: Die Bierbrauerei, Band II, Technologie der Würzebereitung, 360-362

⁹⁷ Stein, M.: TU München-Weihenstephan, Diplomarbeit, 2000

Tab. 4.20: Aufteilung der Hopfengabe beim Versuch biologische Säuerung

	Zeitpunkt der Gabe	Menge der Gabe*
I. Gabe	Kochbeginn	40 %
II. Gabe	20 min. nach Kochbeginn	25 %
III. Gabe	35 min. nach Kochbeginn	25 %
IV. Gabe	10 min. vor Kochende	10 %

* bezogen auf die Gesamthopfengabe

4.4.2.2 Chemisch-technische Analysen der Würzen und Biere

Würzen

Die Würzeproben wurden bei der Mitte der Kühlzeit am Auslauf des Plattenkühlers genommen und bis zur Analyse bei -20 °C eingefroren. Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen sind in Tabelle 4.21 aufgeführt.

Tab. 4.21: Chemisch-technische Analysen der Würzen

	MS	WS/KB	WS/KE	MS/WS
Stw. [GG.-%]	12,3	12,23	12,3	12,27
Farbe	9,3	8,4	8,9	8,0
pH	5,50	5,13	5,18	5,24
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	115	108	109	111
Bittereinheiten [BU]	47	44	40	39
Ges.-Polyph. [mg/l]*	257	242	247	246
Anthocyanogene [mg/l]*	85	82	81	87
Tannoide [mg PVP/l]*	115	114	106	124

* bezogen auf 12 GG.-%

Aufgrund des höheren pH-Wertes bei der Würze MS kann eine höhere Ausbeute an Iso- α -Säuren erreicht werden. Das Resultat ist ein höherer Wert an Bittereinheiten.

Biere

Die Ergebnisse der Bieranalysen werden in nachfolgender Tabelle 4.22 gezeigt.

Tab. 4.22: Chemisch-technische Analysen der Biere

	MS	WS/KB	WS/KE	MS/WS
Extrakt scheinb. [%]	2,21	2,29	2,32	2,26
Alkohol [Vol.-%]	5,46	5,46	5,43	5,51
Farbe	7,0	6,4	6,8	6,3
pH	4,75	4,47	4,54	4,53
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	93	86	88	94
Bittereinheiten [BU]	25	21	22	20
Ges.-Polyph. [mg/l]*	204	190	185	188
Anthocyanogene [mg/l]*	59	57	53	56
Tanninoide [mg PVP/l]*	35	40	25	31
Schaum R&C	113	108	106	106

* bezogen auf 12 GG.-%

Das maischegesäuerte Bier MS hat wie schon die Würze die meisten Bittereinheiten. Das höhere Niveau des pH-Wertes in der Würze setzt sich bis ins abgefüllte Bier fort. Der Schaumwert des Versuchs MS liegt über denen der anderen Biere.

4.4.2.3 Chromatographische Analysen

4.4.2.3.1 HPLC-Bitterstoffanalyse

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalyse der Würzen und Biere sind in der Tabelle 4.23 aufgelistet.

Tab. 4.23: HPLC-Bitterstoffanalyse [mg/l] der Würzen und Biere

	MS	WS/KB	WS/KE	MS/WS
<i>Würze</i>				
Iso- α -Säure	34,4	29,8	31,1	28,0
α -Säure	13,4	10,9	11,2	9,1
<i>Bier</i>				
Iso- α -Säure	26,2	20,8	18,2	21,6
α -Säure	1,3	0,7	0,6	1,2

Der Einfluß des pH-Wertes in der Würze auf die Ausbeute an Bitterstoffen ist im Gehalt an Iso- α -Säure zu erkennen. Die Würze und das Bier MS zeigen aufgrund des höheren Würze-pH-Wertes auch die höchsten Konzentrationen an Iso- α -Säure und α -Säure.

4.4.2.3.2 Bieraromastoffe

Die Ergebnisse der Analyse der Bieraromastoffe werden im Tabellenanhang AH 15 aufgeführt. Der Linaloolgehalt im Bier (Methode C18 / GC-FID Kap. 3.1.2.1) liegt bei den Bieren mit Maischesäuerung höher als bei den würzegesäuerten Bieren.

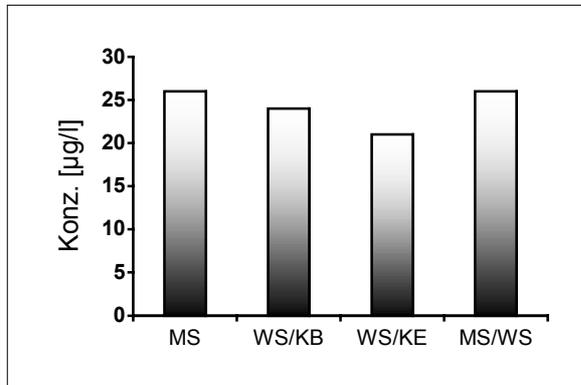


Abb. 4.7: Linaloolgehalt im Bier

4.4.2.3.3 Alterungsindikatoren

In der nachfolgenden Abbildung 4.8 sind die Summen der Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere dargestellt. Die Ergebnisse der einzelnen Indikatoren sind im Anhang in den Tabellen AH 16 und AH 17 aufgelistet.

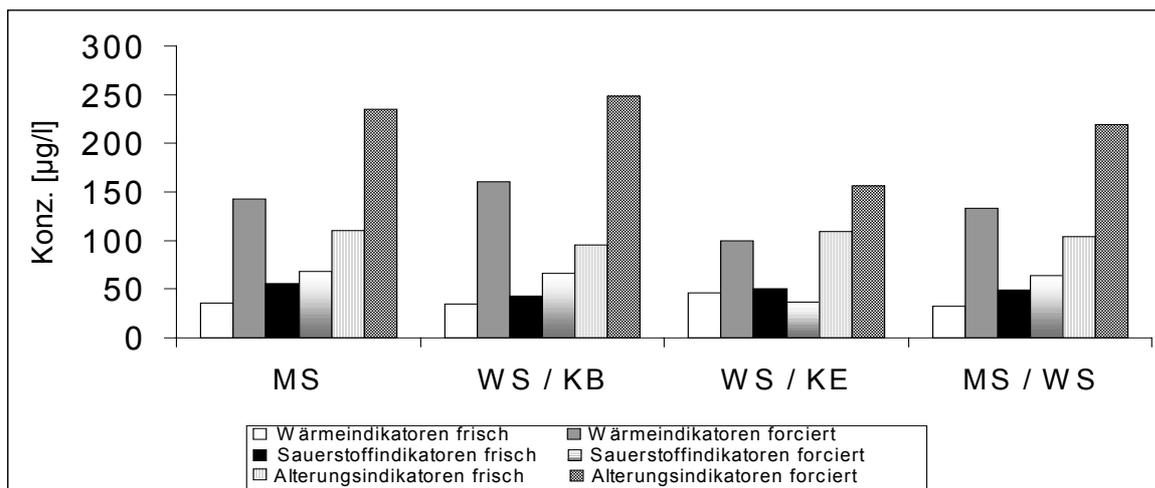


Abb. 4.8: Summe der Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere

Die Biere WS/KE und MS/WS haben die geringsten Konzentrationen an Alterungsindikatoren im forciert gealterten Bier.

4.4.2.4 Sensorische Analysen

4.4.2.4.1 Spezifische Verkostung hopfenaromatischer Biere

Durch die biologische Säuerung der Maische kann das Hopfenaroma im Bier positiv beeinflusst werden. Wenngleich die Auswirkungen nur geringfügig ausfallen, so wird doch die Güte und die Intensität des Hopfenaromas im Bier besser bewertet als bei den würzegesäuerten Bieren.

Das Bier WS/KE wird mit einer harten und leicht nachhängenden Bittere beschrieben. Die Kombination aus Maische- und Würzesäuerung führt zu einer intensiven, etwas nachhängenden Bittere im Bier.

Tab. 4.24: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

	MS	WS/KB	WS/KE	MS/WS
DLG	4,5	4,3	4,2	4,2
<i>Geruch</i>				
Intensität d. Hopfenaromas	3,8	3,4	3,4	4,0
Güte d. Hopfenaromas	4,2	3,8	3,5	3,8
<i>Trunk</i>				
Intensität d. Hopfenaromas	4,2	3,8	3,5	3,7
Güte d. Hopfenaromas	4,0	3,9	3,7	4,1
<i>Bittere</i>				
Intensität	3,5	3,4	3,3	4,0
Güte	fein,harm.	fein,harm.	hart,nachh.	nachh.

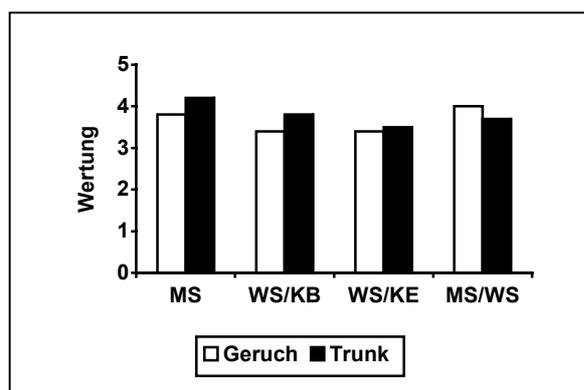


Abb. 4.9: Intensität des Hopfenaromas

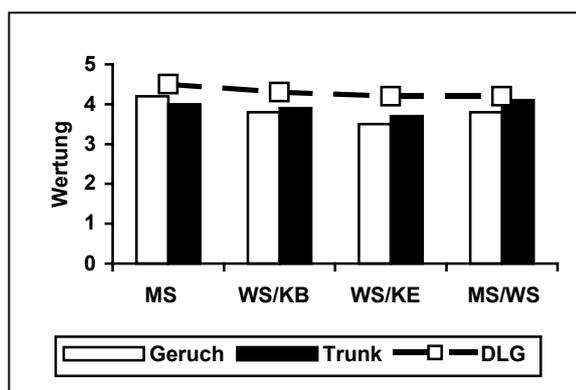


Abb. 4.10: Güte des Hopfenaromas

4.4.2.4.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung sind in der nachfolgenden Tabelle 4.25 aufgeführt.

Tab. 4.25: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
MS	1,0	100	1,9	58
WS/KB	1,0	100	2,3	30
WS/KE	1,0	100	2,1	40
MS/WS	1,0	100	2,1	40

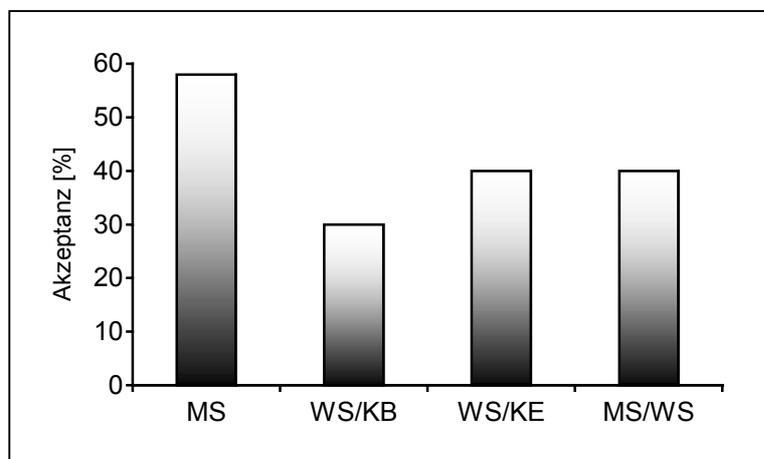


Abb. 4.11: Akzeptanz des forciert gealterten Biere

Das Bier MS schneidet in der Alterungsverkostung besser ab als die restlichen Biere. Die Biere mit Würzesäuerung zeigen im Geruch wie auch im Trunk deutliche Alterungserscheinungen.

4.4.2.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Versuchsanordnung wurde durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich die biologische Säuerung über die bekannten technologischen Vorteile hinaus auch auf das Hopfenaroma im Bier auswirkt.

In verschiedenen Brauversuchen wurde der pH-Wert von Maische und Würze durch Zugabe von Milchsäure bei sonst gleichbleibender Technologie eingestellt. Dabei wurde die Maische auf pH 5,4 und die Würze auf pH 5,0 gebracht. Die Milchsäure wurde beim Einmischen, zu

Kochbeginn, Kochende und in einer Kombination aus Einmaischen/Kochende beim Brauprozess zudosiert.

Die Biere wurden sensorisch wie auch analytisch untersucht. Die Ergebnisse sehen wie folgt aus:

- Sensorisch betrachtet wirkt sich die biologische Säuerung der Maische bzw. der Würze nur geringfügig aus. Das beste Hopfenaroma im Bier wird durch die Säuerung der Maische erreicht.
- Die Analyse der Aromastoffe, vor allem des Linaloolgehaltes im Bier als Indikator für das Hopfenaroma, zeigt keine eindeutigen Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchsbieren.
- Die Geschmacksstabilität des maischegesäuerten Bieres fällt besser aus als bei den würzegeäuerten Bieren.
- Unter wirtschaftlichen Aspekten gesehen sollte die Bitterstoffausbeute möglichst hoch sein. Durch die Anwendung der Maischesäuerung fällt die Isomerisierung und damit die Ausbeute an Iso- α -Säuren im Bier größer aus als bei Zusatz von Milchsäure zur Würze.

Die *biologische Säuerung* hat in folgedessen nur untergeordneten Einfluß auf das Hopfenaroma im Bier.

4.4.3 Zeitpunkt der Hopfengabe

Über den idealen Hopfengabezeitpunkt wurde in der Literatur (siehe auch Kap. 2) bisher viel diskutiert. Bislang war die Meinung verbreitet, daß durch frühe Hopfengaben eine Hopfenblume im Bier erreicht werden kann. Die Gaben zu Kochbeginn oder unmittelbar danach sollten Hopfenölverbindungen bereitstellen, aus denen Oxidationsverbindungen während des Würzekochens entstehen. Den so entstehenden Produkten wurde eine Bedeutung für das Hopfenaroma im Bier zugeschrieben.

Gegenstand dieser Versuchsreihe ist die systematische Untersuchung über den Zusammenhang des Zeitpunktes der Hopfengabe und des daraus resultierenden Hopfenaromas im Bier.

4.4.3.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

In einer Versuchsreihe wurden 5 Biere mit *einer Hopfengabe* zu unterschiedlichen Dosagezeitpunkten hergestellt.

Als Malz wurde eine einheitliche Charge der Sorte SCARLETT verwendet. Die Daten zur Malzanalyse sind in Tabellenanhang AH 7 aufgelistet.

Die Gesamthopfengabe betrug 110 mg α -Säure/l AW. Es wurde Hopfen der Sorte Hallertauer Hersbrucker Typ 45 mit 8 % Alphasäure verwendet. Die Gesamtkochzeit betrug 75 min.

Tab 4.26: Parameter zum Versuch Zeitpunkt der Hopfengabe

Zeitpunkt der Gabe	Bezeichnung	Menge der Gabe
Vorderwürze	(VW)	110 mg α -Säure/l AW
Kochbeginn	(KB)	110 mg α -Säure/l AW
Kochmitte	(KM)	110 mg α -Säure/l AW
Kochende	(KE)	110 mg α -Säure/l AW
Whirlpool	(WH)	110 mg α -Säure/l AW

4.4.3.2 Chemisch-technische Analysen der Würzen und Biere

Würzen

Die Würzproben wurden nach der Hälfte der Kühlzeit am Auslauf des Plattenkühlers genommen und bis zur Analyse bei -20 °C eingefroren. Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen sind in Tabelle 4.27 aufgeführt.

Tab. 4.27: Chemisch-technische Analysen der Würzen

	VW	KB	KM	KE	WH
Stw. [GG.-%]	12,31	12,20	12,44	12,27	12,34
Farbe	11,4	10,9	11,2	11,8	12,2
pH	5,47	5,71	5,71	5,65	5,66
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	109	110	109	109	109
Bittereinheiten [BU]	49	47	48	43	40
Ges.-Polyph. [mg/l]*	274	266	257	260	251
Anthocyanogene [mg/l]*	88	90	88	91	86
Tannoide [mg PVP/l]*	135	134	134	128	137

* bezogen auf 12 GG.-%

Die Bittereinheiten steigen aufgrund längerer Kochzeiten in den Würzen, die eine frühe Hopfengabe hatten, stetig an.

Einen genauen Aufschluß zur Isomerisierungsrate gibt die HPLC-Bitterstoffanalyse der Würzen. Die Daten hierzu werden in Kap. 4.4.3.3.1 aufgezeigt.

Biere

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Bieranalysen werden in nachfolgender Tabelle 4.28 aufgelistet.

Die Bitterstoffe der Biere sind in den Bieren mit früheren Hopfengaben höher. Die bessere Bitterstoffausbeute der Gaben zu Beginn des Kochprozesses führt gleichzeitig zu besseren Schaumwerten. Die Biere mit späten Gaben enthalten weniger schaumpositive iso- α - und mehr α -Säuren (siehe auch Kapitel 4.4.3.3.1).

Tab. 4.28: Chemisch-technische Analysen der Biere

	VW	KB	KM	KE	WH
Extrakt scheinb. [%]	2,22	2,23	2,25	2,24	2,16
Alkohol [Vol.-%]	5,56	5,58	5,45	5,53	5,72
Farbe	7,7	7,6	7,5	8,2	8,6
pH	5,04	4,99	5,04	4,89	4,92
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	88	88	91	92	87
Bittereinheiten [BU]	32	33	28	20	15
Ges.-Polyph. [mg/l]*	213	199	207	213	223
Anthocyanogene [mg/l]*	58	57	55	61	58
Tannoide [mg PVP/l]*	28	28	24	40	37
Schaum R&C	122	128	120	97	44

* bezogen auf 12 GG.-%

4.4.3.3 Chromatographische Analysen

4.4.3.3.1 HPLC-Bittersoffanalysen

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalyse der Würzen und Biere sind in der nachfolgenden Tabelle 4.29 aufgelistet.

Tab. 4.29: HPLC-Bitterstoffanalyse [mg/l] der Würzen und Biere

	VW	KB	KM	KE	WH
Würze					
Iso- α -Säure	51,5	48,5	35,7	20,8	12,6
α -Säure	9,8	12,4	19,3	26,6	29,3
Bier					
Iso- α -Säure	37,8	35,5	26,4	16,2	10,1
α -Säure	1,8	1,9	2,9	3,3	2,9

Der Gehalt an Iso- α -Säure in der Würze und im Bier fällt ab, je später die Hopfendosage beim Würzekochen erfolgt ist. Die Menge an unisomerisierter Alphasäure nimmt dagegen in einem gegenläufigen Trend zu.

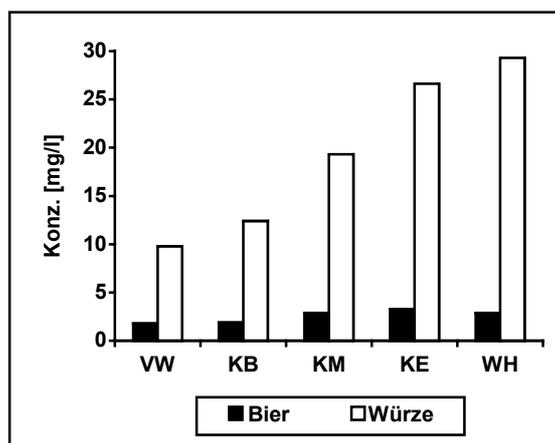
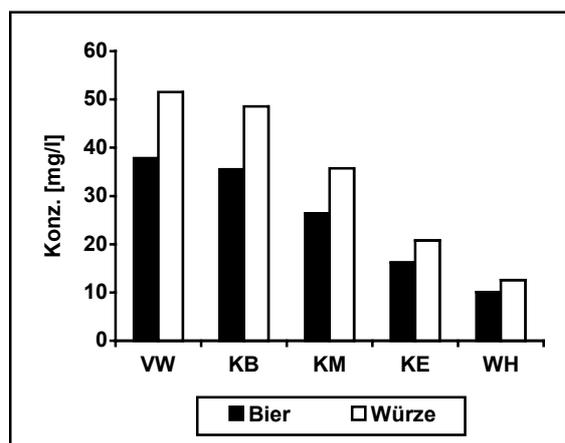


Abb. 4.12: Iso- α -Säure in Würze und in Bier Abb. 4.13: α -Säure in Würze und in Bier

4.4.3.3.2 Bieraromastoffe

In der Tabelle AH 18 werden die Ergebnisse der Bieraromastoffe aufgeführt. Dabei ist festzustellen, daß vor allem der Gehalt an Linalool (Methode C18 / GC-FID Kap. 3.1.2.1) im Bier eine deutliche Zunahme bei den Versuchen mit der Hopfengabe zu Kochende bzw. in den Whirlpool aufweist. Frühe Hopfengaben führen zu Ausdampfverlusten an Linalool. Einige Ester der Essigsäure wie z.B. der Essigsäureethylester und der Essigsäurehexylester zeigen bei den späten Hopfengaben ebenfalls höhere Konzentrationen im Bier.

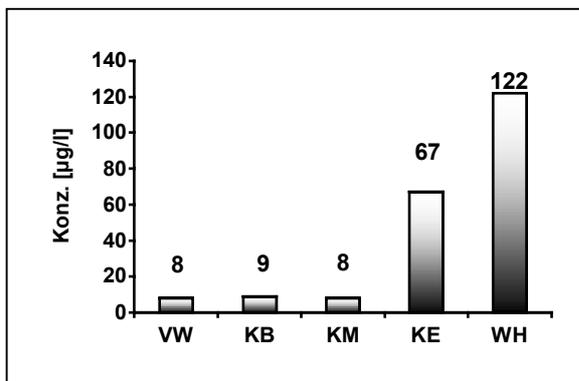


Abb. 4.14: Linaloolgehalt im Bier

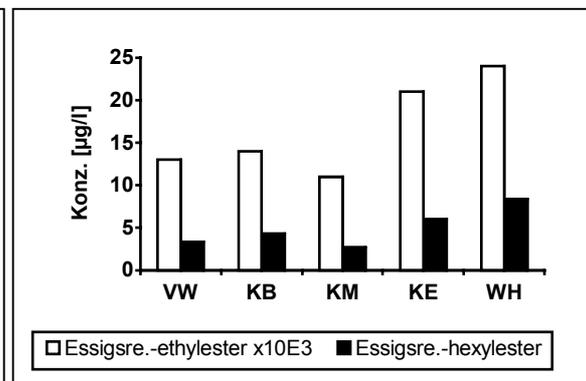


Abb. 4.15: Essigsäureethylester und Essigsäurehexylester im Bier

Desweiteren kann bei Buttersäureethylester, Hexansäureethylester und Octansäureethylester ein Ansteigen der Konzentrationen mit späterem Zeitpunkt der Hopfengabe beobachtet werden.

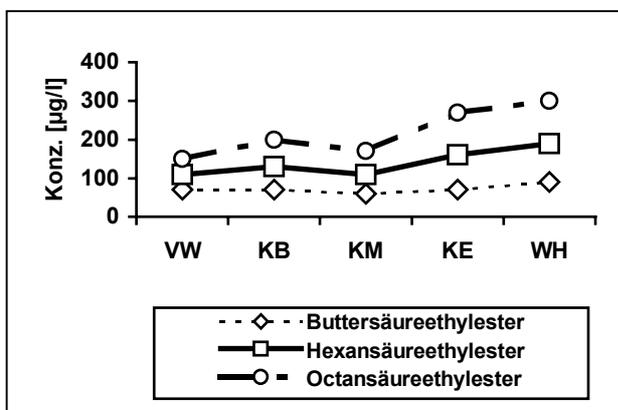


Abb. 4.16: Bieraromastoffe

Die dargestellten Ester vermitteln einen fruchtigen Geschmacheindruck. Die festgestellten Konzentrationen liegen über den jeweils sensorisch ermittelten Schwellenwerten.

In der Tabelle 4.30 werden zur Veranschaulichung die Schwellenwerte dieser Aromastoffe aufgezeigt.

Tab. 4.30: Schwellenwerte ausgewählter Bieraromastoffe

Aromastoff	Schwellenwert im Bier ⁹⁸ [$\mu\text{g/l}$]	Schwellenwert in H_2O ⁹⁹ [$\mu\text{g/l}$]
Essigsäureethylester	9000	r: 7500 o: 19900
Essigsäurehexylester		o: 2
Buttersäureethylester	59	r: 13,6 o: 0,1
Hexansäureethylester	100	r: 0,5 o: 1,9
Octansäureethylester		r: 0,1 o: 70

r: retronasal; o: orthonasal

Der **Aromawert**¹⁰⁰ ist wie folgt definiert:

$$A_x = \frac{c_x}{a_x}$$

c_x : Konzentration der Verbindung X im Lebensmittel
 a_x : Geruchsschwelle der Verbindung X im Lebensmittel

Daraus lassen sich folgende Zunahmen der Aromawerte ableiten:

Essigsäureethylester	1,4 (VW)	→	2,7 (WH)
Buttersäureethylester	1,2 (VW)	→	1,5 (WH)
Hexansäureethylester	1,1 (VW)	→	1,9 (WH)
Linalool	1,6 (VW)	→	24,4 (WH)

Die Aromawerte dieser Verbindungen nehmen bei den späten Hopfengaben zu. Linalool hat die deutlichste Steigerung des Aromawertes aufzuweisen. Die oben genannten Ester können auch unabhängig von der Hopfengabe entstehen und weiteren Einflußfaktoren wie z.B. der Gärung unterliegen (siehe auch Kap. 4.3.2). Linalool - als Inhaltsstoff des Hopfens - läßt Rückschlüsse auf den Zeitpunkt der Hopfengabe zu. Die sensorischen Auswirkungen dieser Messergebnisse werden im Kapitel 4.4.3.5 näher erläutert.

⁹⁸ Kämpfbeck, K.-H.: Semesterarbeit. TU München – Weihenstephan, 1997

⁹⁹ Rychlik, M.; Schieberle, P.; Grosch, W.: Compilation of Odor Thresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants. DFA TU München

¹⁰⁰ Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Vierte, überarbeitete Auflage, 1992, 305

4.4.3.3 Alterungsindikatoren

In der Abbildung 4.17 werden die Summen der Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere dieser Versuchsreihe dargestellt. Die Analysenergebnisse der einzelnen Indikatoren sind detailliert im Anhang in den Tabellen AH 19 und AH 20 angegeben.

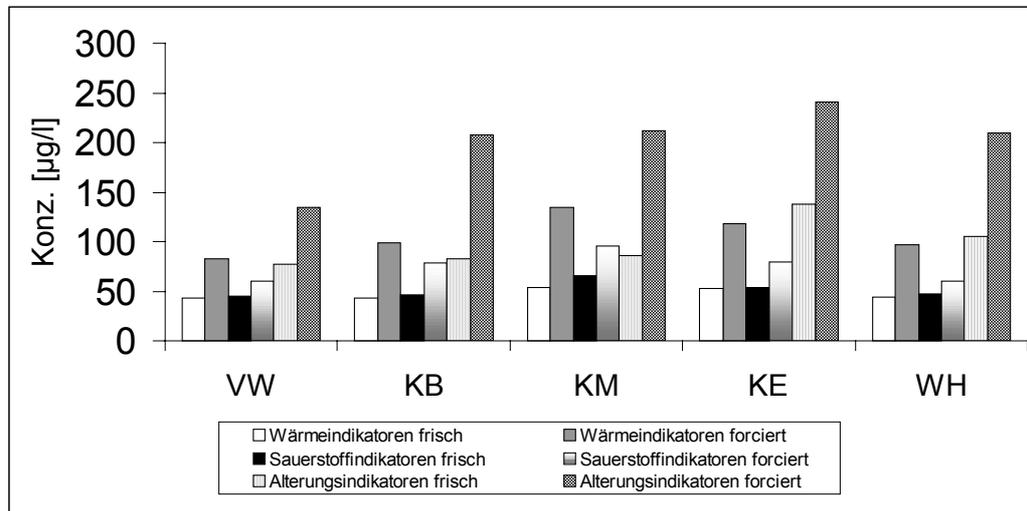


Abb. 4.17: Summe der Alterungsindikatoren des frischen und forciert gealterten Biere

Die Anwendung einer frühen Hopfengabe (VW und KB) führt zu geringeren Konzentrationen an Alterungsindikatoren im forciert gealterten Bier. Eine späte Hopfengabe führt der Würze offensichtlich eine höhere Menge an Vorläufern von Alterungsindikatoren zu, die bei Hopfengaben zu Kochende bzw. in den Whirlpool nicht mehr ausgedampft werden.

4.4.3.4 Endogene Antioxidative Aktivität von Bier

Die Lag-Time der Biere soll Auskunft über die zu erwartende Geschmacksstabilität der einzelnen Versuchsbiere geben. Die Ergebnisse der Bestimmung der endogenen antioxidativen Aktivität mittels Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) sind in der folgenden Tabelle 4.31 eingetragen.

Tab. 4.31: Endogene antioxidative Aktivität von Bier

	VW	KB	KM	KE	WH
Lag-Time [min.]	<10	11	13	41	54

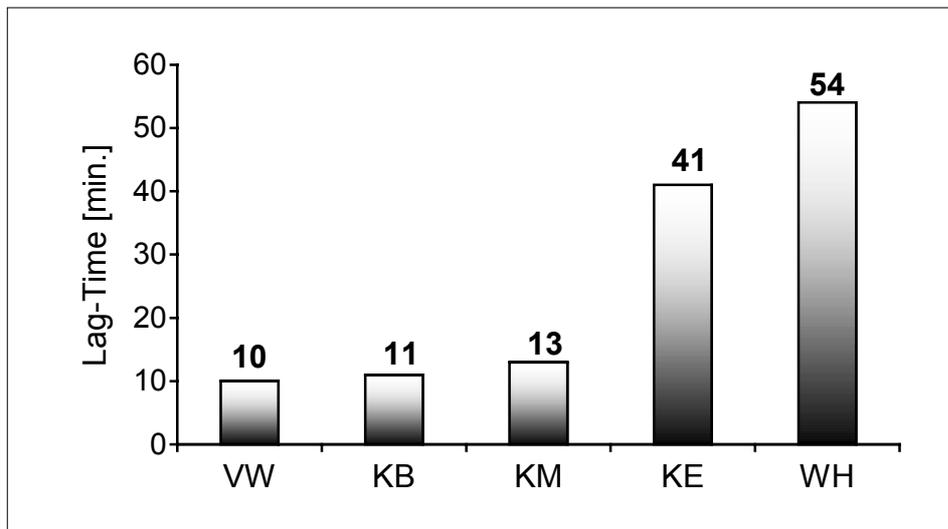


Abb. 4.18: Lag-Time der Biere zum Versuch Zeitpunkt der Hopfengabe

Späte Hopfengaben zu Kochende und in den Whirlpool erhöhen die Lag-Time und somit das Potential an Reduktionen im Bier. Eine Dosage des Hopfens zu Kochbeginn oder Kochmitte führt zu einer Zerstörung dieser Reduktone und somit zu einer geringeren Lag-Time im Bier. Die Lag-Time im Bier läßt sich durch späte Hopfengaben im Vergleich zu frühen Dosagen um den Faktor 4 bis 5 erhöhen.

4.4.3.5 Sensorische Analysen

4.4.3.5.1 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere

4.4.3.5.1.1 Frisch abgefülltes Bier

Durch späte Hopfengaben werden Hopfenölkomponenten wie z.B. Linalool in höheren Konzentrationen von der Würze bis in das abgefüllte Bier transferiert (siehe Kap 4.4.3.3.2).

Die Intensität und die Güte des Hopfenaromas im Bier steigen mit den Gaben zu Kochende bzw. in den Whirlpool signifikant an (siehe Abb. 4.19). Der Eindruck dieser Biere wird im Geruch wie auch im Trunk mit blumig, citrusartig, frisch und fruchtig beschrieben.

Die Zunahme der Aromawerte an „Fruchtestern“ wie Essigsäureethylester, Buttersäureethylester, Hexansäureethylester, Essigsäurehexylester und Octansäureethylester führen zu der Annahme, daß diese zu der leicht fruchtigen Geschmacksnote in diesen Bieren

beitragen. In Kapitel 4.4.5 wird der Verlauf dieser Verbindungen von der Gärung bis zum abgefüllten Bier näher diskutiert.

Die in der Literatur (siehe Kap. 2.1) erwähnte Bildung von Oxidationsverbindungen während des Würzekochens scheint für das Hopfenaroma im Bier unbedeutend zu sein.

Hopfungaben zur Vorderwürze und zu Kochbeginn bewirken einen durch die Bittere dominierten Biercharakter. Im Geruch und im Trunk zeichnen sich solche Biere als leicht blumig aus.

Tab. 4.32: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

	VW	KB	KM	KE	WH
DLG	4,2	4,3	4,2	4,8	4,8
<i>Geruch</i>					
Intensität d. Hopfenaromas	3,0	3,5	3,1	4,6	3,8
Güte d. Hopfenaromas	4,1	3,9	3,4	4,7	4,7
<i>Trunk</i>					
Intensität d. Hopfenaromas	4,2	3,7	3,2	4,4	4,1
Güte d. Hopfenaromas	3,1	4,1	3,3	4,6	4,3
<i>Bittere</i>					
Intensität	4,1	3,7	3,7	3,3	3,0
Güte	zw.fein u. nachh.	zw.fein u. nachh.	zw.fein u. nachh.	fein,harm.	fein, harm.

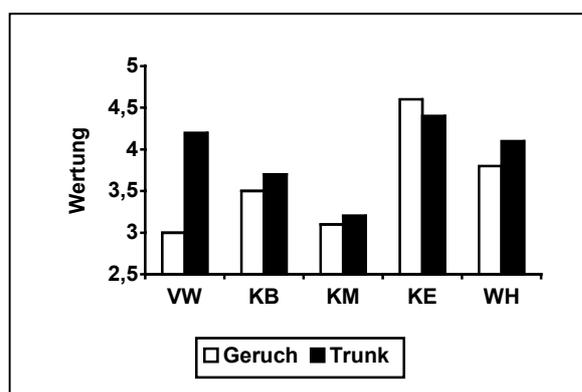


Abb. 4.19: Intensität des Hopfenaromas

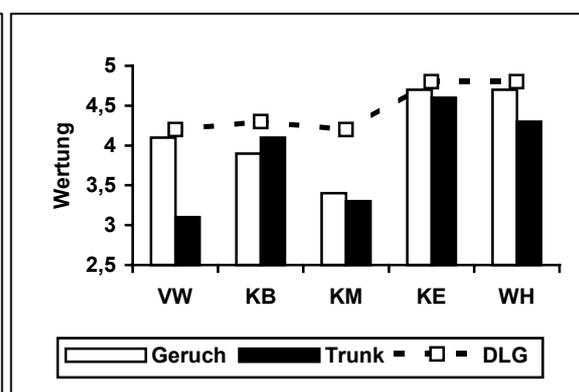


Abb. 4.20: Güte des Hopfenaromas

4.4.3.5.1.2 Forciert gealterte Biere

Die forciert gealterten Biere wurden mittels des spezifischen Verkostungsschemas für hopfenaromatische Biere bewertet. Die Ergebnisse der Verkostungen sind in Tabelle 4.33 aufgeführt.

Tab. 4.33: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

	VW	KB	KM	KE	WH
DLG	3,6	3,6	3,4	4,1	4,3
<i>Geruch</i>					
Intensität d. Hopfenaromas	2,3	2,5	2,0	3,6	4,1
Güte d. Hopfenaromas	3,0	3,0	2,8	3,9	4,1
<i>Trunk</i>					
Intensität d. Hopfenaromas	2,9	3,1	2,3	3,7	3,7
Güte d. Hopfenaromas	3,0	3,5	2,9	4,0	3,9
<i>Bittere</i>					
Intensität	3,1	3,2	2,2	2,7	2,6
Güte	zw.fein u. nachh.	zw.fein u. nachh.	zw.fein u. nachh.	fein, harm.	fein, harm.

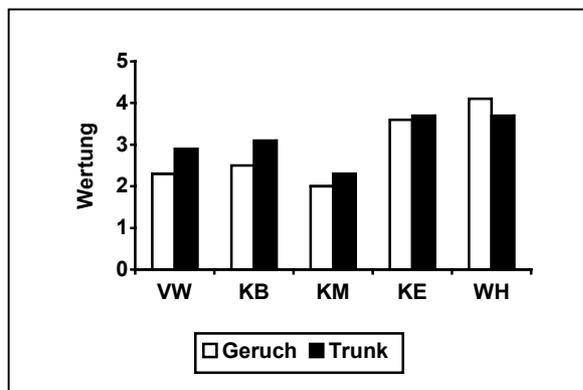


Abb. 4.21: Intensität des Hopfenaromas

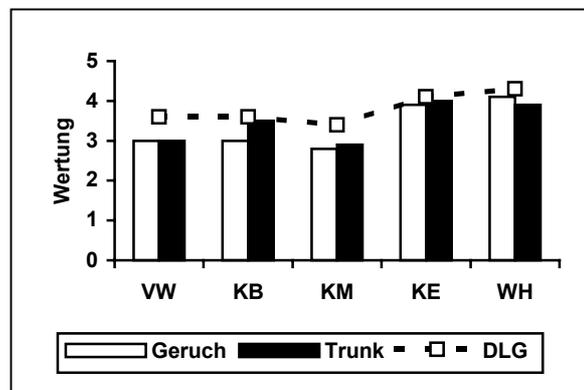


Abb. 4.22: Güte des Hopfenaromas

Die Verkostungsergebnisse der forciert gealterten Biere zeigen, daß auch im forciert gealterten Bier ein kräftig wahrnehmbares Hopfenaroma vorhanden ist, wenn die Hopfengabe zu Kochende oder in den Whirlpool dosiert wird.

Das Hopfenaroma der spät gehopften Biere wird auch in diesem Zustand, der einer Alterung von 4 Monaten gleichgesetzt wird, mit blumig, fliederartig und etwas fruchtig beschrieben.

4.4.3.5.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung der frischen und forciert gealterten Biere sind in Tabelle 4.34 eingetragen.

Tab. 4.34: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	frisch		forciert	
	gew. Note	Akzeptanz	gew. Note	Akzeptanz
VW	1,0	100	1,9	58
KB	1,0	100	1,9	60
KM	1,0	100	2,5	42
KE	1,0	100	1,4	90
WH	1,0	100	1,3	96

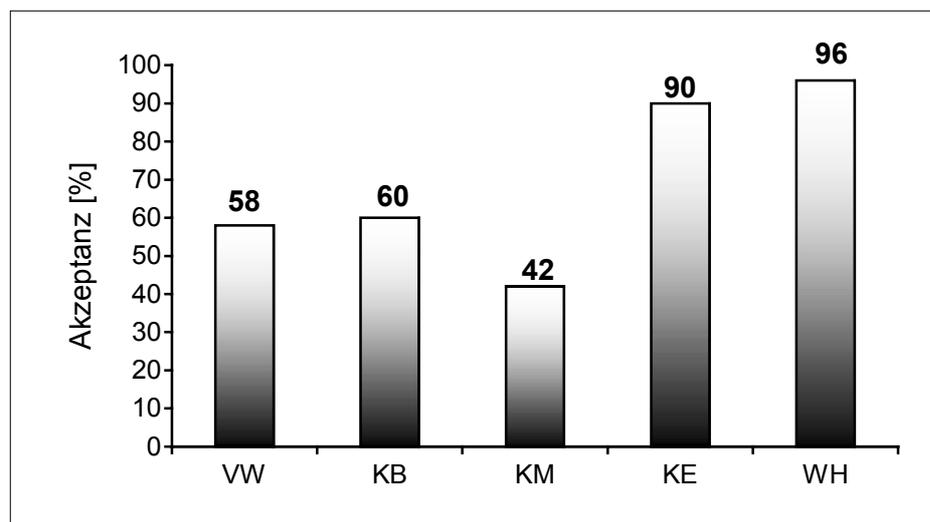


Abb. 4.23: Akzeptanz forciert gealterter Biere

Die späten Hopfengaben (Kochende und Whirlpool) erhöhen die Akzeptanz forciert gealterter Biere. Die Analyse der Alterungsindikatoren konnte dies nicht bestätigen (siehe Kap. 4.4.3.3.3). Die Messung der Lag-Time zeigte hingegen den gleichen Trend wie die Verkostungsergebnisse der gealterten Biere (Kap. 4.4.3.4).

Der Grund für die höhere Akzeptanz liegt vermutlich in der Maskierung der alterungsrelevanten Aromastoffe. Durch die späten Hopfengaben sind die Ausdampfverluste wichtiger Hopfenölverbindungen nicht so ausgeprägt. Auf diese Weise können diese für das Hopfenaroma im Bier relevanten Verbindungen bis ins fertige Bier erhalten werden.

4.4.3.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Zum „idealen“ Zeitpunkt für die Hopfengabe gehen die Meinungen der Forscher teilweise sehr weit auseinander. Bislang konnte noch nicht eindeutig geklärt werden, welche Verbindungen für das Hopfenaroma im Bier tatsächlich relevant sind.

In zahlreichen Arbeiten zu diesem Thema konnte bewiesen werden, daß Oxidationsverbindungen beim Kochvorgang entstehen. Deshalb war man der Meinung, daß zur Erzeugung des Hopfenaromas ein Teil der Hopfengabe möglichst früh dosiert werden sollte. Durch Hopfendosagen zur Vorderwürze sollte die Grundlage für eine große Menge an Oxidationsprodukten geschaffen werden.

Um die Auswirkungen unterschiedlicher Zeitpunkte der Hopfengabe auf das Aroma im Bier zu untersuchen, wurden systematisch 5 verschiedene Brauversuche durchgeführt. Dabei interessierte vor allem die sensorische Bewertung des Hopfenaromas.

Es wurde die gesamte Hopfengabe zu verschiedenen Zeitpunkten bei sonst gleicher Technologie dem Brauprozess zugegeben.

Die **Zeitpunkte** für die Gaben waren:

- ✪ **Vorderwürze**
- ✪ **Kochbeginn**
- ✪ **Kochmitte**
- ✪ **Kochende**
- ✪ **Whirlpool**

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt darstellen:

- Durch späte Hopfengaben (Kochende und Whirlpool) fällt die Ausbeute an Bitterstoffen geringer aus. Es verbleiben Alphasäurekonzentrationen von 2,9-3,3 mg/l im fertig abgefüllten Bier. Diese hohe Menge an unisomerisierter Alphasäure bringt Vorteile im Bezug auf die mikrobiologische Stabilität des Bieres¹⁰¹.
- Linalool als Indikator für das Hopfenaroma im Bier erfährt eine Zunahme bei Gaben zu Kochende bzw. in den Whirlpool. Die Linaloolkonzentration im Bier steigt dabei von

¹⁰¹ Back, W.: Vortrag auf dem Technologischen Seminar, Weihenstephan, 2000

8 µg/l bei frühen Gaben bis hin zu 122 µg/l bei einer Hopfendosage in den Whirlpool an.

- Die Analyse der Alterungsindikatoren läßt keine eindeutige Tendenz erkennen.
- Die Lag-Time erfährt eine starke Zunahme bei späten Gaben. Die Werte steigen um den Faktor 4 bis 5 bei Hopfengaben zu Kochende oder in den Whirlpool gegenüber frühen Gaben an.
- Im Gegensatz zu der Analyse der Alterungsindikatoren zeigt die sensorische Bewertung der forciert gealterten Biere nach Eichhorn eine eindeutige Tendenz zur besseren Geschmacksstabilität bei Anwendung später Hopfengaben. Die höhere Akzeptanz der forciert gealterten Biere ist vermutlich auf maskierende Effekte durch die in höherer Konzentration vorliegenden Hopfenaromastoffe im Bier zurückzuführen.
- Die sensorische Bewertung mittels spezifischen Verkostungsschemas zeigt, daß mit späten Hopfengaben (Kochende und Whirlpool) ein intensiveres und qualitativ besseres Hopfenaroma im Bier zu erreichen ist.
- Durch die Anwendung später Hopfengaben kann ein stabiles Hopfenaroma im Bier erreicht werden. Die Beurteilung der forciert gealterten Biere mittels spezifischem Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere deutet darauf hin, daß durch die Gaben zu Kochende oder in den Whirlpool ein im Geruch wie auch im Trunk stabiles Hopfenaroma im Bier erzielt werden kann.

Die Erkenntnisse aus dieser Versuchsanstellung waren Grundlage für weiterführende systematische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der DFA in Garching. Zu diesem Zweck wurden gezielt Würzen und Biere nach der gleichen Technologie wie bei dieser Versuchsanstellung hergestellt und in Garching auf deren Aromastoffe hin untersucht. Die Ergebnisse der Aromastoffuntersuchungen werden in der *Dissertation Fritsch*¹⁰² veröffentlicht.

¹⁰² Fritsch, H.: Dissertation in Vorbereitung, 2000/2001

4.4.4 Whirlpooltemperatur

Der Whirlpool wird seit etwa 1960 zur Trubentfernung in Brauereien eingesetzt. Er stellt eine preiswerte Alternative zu den anderen Verfahren der Trubabscheidung dar. Das Wirkungsprinzip des Whirlpools beruht auf dem „Teetasseneffekt.“ Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird in den meisten Fällen eine Isolierung angebracht, um so aufgrund höherer Würzetemperatur eine bessere Ausbeute an Iso- α -Säuren zu erzielen.

Die Dauer der Rast im Whirlpool beträgt 20 bis 30 min. Unter dem Gesichtspunkt einer geringen thermischen Belastung sollte man versuchen, die Rast im Whirlpool so gering wie möglich zu halten. Kürzere Rasten bringen geringere Zufärbungen und eine bessere Geschmacksstabilität¹⁰³.

In Kapitel 4.4.3 konnte bewiesen werden, daß durch späte Gaben (Kochende bzw. Whirlpool) das Hopfenaroma im Bier entscheidend zunimmt. Diese Erkenntnis führt dazu, daß man im Hinblick auf ein intensiveres und stabileres Hopfenaroma im Bier versuchen muß, die leicht flüchtigen Komponenten des Hopfenöls in Lösung zu bringen aber nicht auszudampfen.

In zwei Versuchsreihen sollte deswegen untersucht werden, wie sich unterschiedliche Temperaturen im Whirlpool auf das Hopfenaroma im Bier auswirken.

4.4.4.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

In Brauversuchen sollte die Temperatur im Whirlpool auf 60 °C, 70 °C, 80 °C und 90 °C bei sonst gleicher Technologie eingestellt werden. Zur Durchführung dieses Versuchsansatzes waren zunächst Veränderungen am Whirlpool der Pilotbrauanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I nötig.

In Abbildung 4.24 ist eine vereinfachte Darstellung des Whirlpools und der zusätzlich angebrachten Aggregate zu sehen. Durch einen temperierbaren Doppelmantel kann die gewünschte Whirlpooltemperatur eingestellt werden. Dabei kann wahlweise durch Zugabe von Kaltwasser gekühlt oder durch Zirkulation über ein Heizregister erhitzt werden.

¹⁰³ Kunze, W.: Technologie Brauer und Mälzer; 8., völlig neu bearb. Aufl., Berlin: VLB, 1998, 320

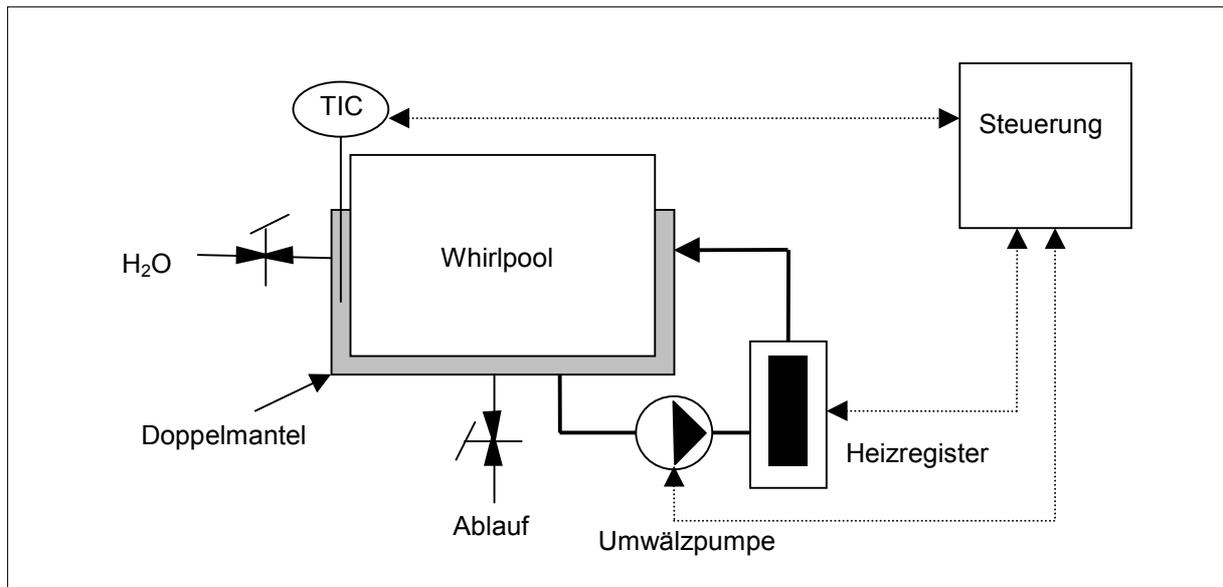


Abb. 4.24: Vereinfachte Darstellung des temperierbaren Whirlpools

In Vorversuchen wurde die benötigte Einstellung des Heizregisters für die jeweilige Whirlpooltemperatur ermittelt¹⁰⁴.

Die Ergebnisse der Einstellungen für die einzelnen Versuche sind in Tabelle 4.35 eingetragen. Beim Ausschlagen der Sude wurde die Whirlpoolheizung auf die zu erreichende Versuchstemperatur eingestellt. So konnte erreicht werden, daß sich die Whirlpooltemperatur innerhalb einer Zeit von maximal 10 min. auf den gewünschten Wert einstellte.

Die Temperaturverläufe während der Brauversuche sind in den nachfolgenden Abbildungen 4.25 bis 4.28 dargestellt.

Tab. 4.35: Parameter für die Einstellung der Whirlpooltemperatur

Versuch	Einzustellende Manteltemperatur
60 °C	20 °C
70 °C	35 °C
80 °C	47 °C
90 °C	74 °C

¹⁰⁴ Herrmann, M.: TU München, Diplomarbeit, 2000

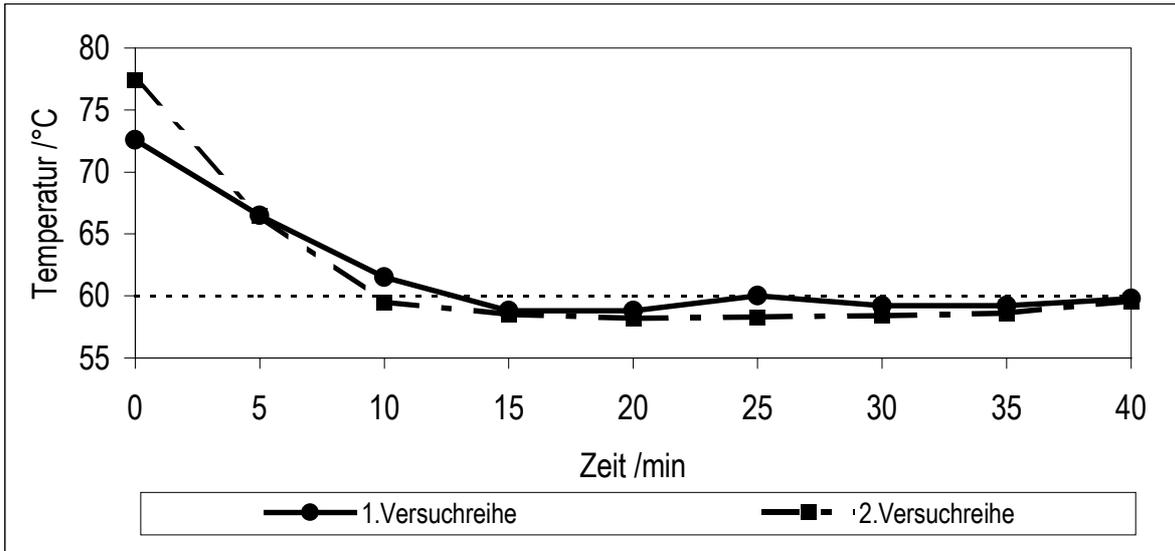


Abb. 4.25: Temperaturverlauf für $t_{soll} = 60 \text{ °C}$ in der 1. u. 2. Versuchsreihe

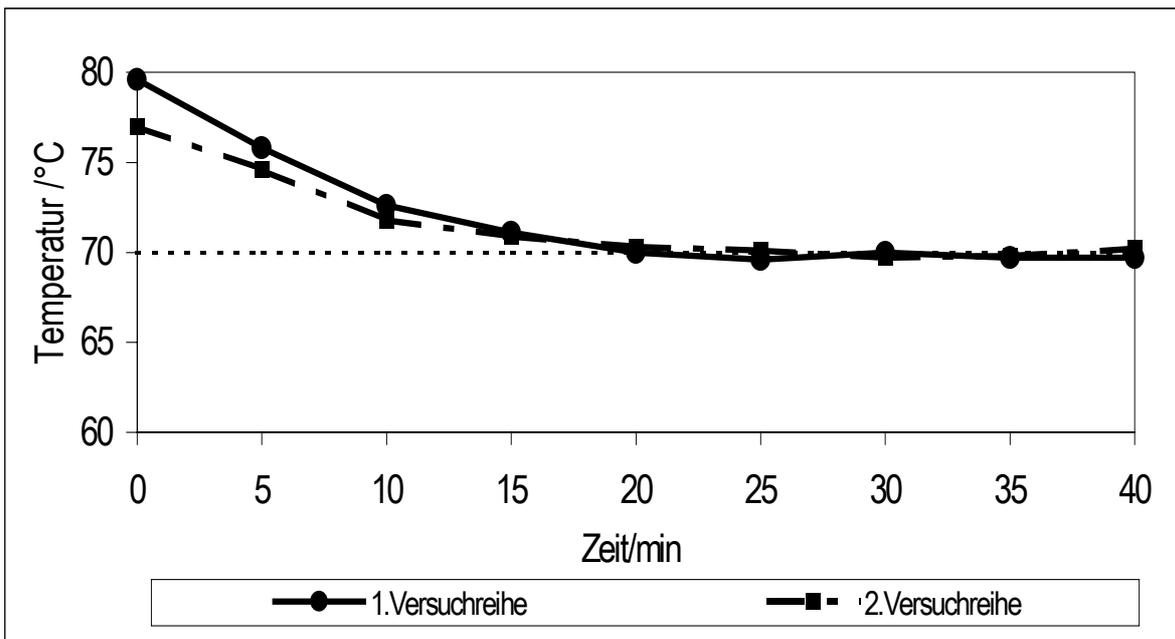


Abb. 4.26: Temperaturverlauf für $t_{soll} = 70 \text{ °C}$ in der 1. u. 2. Versuchsreihe

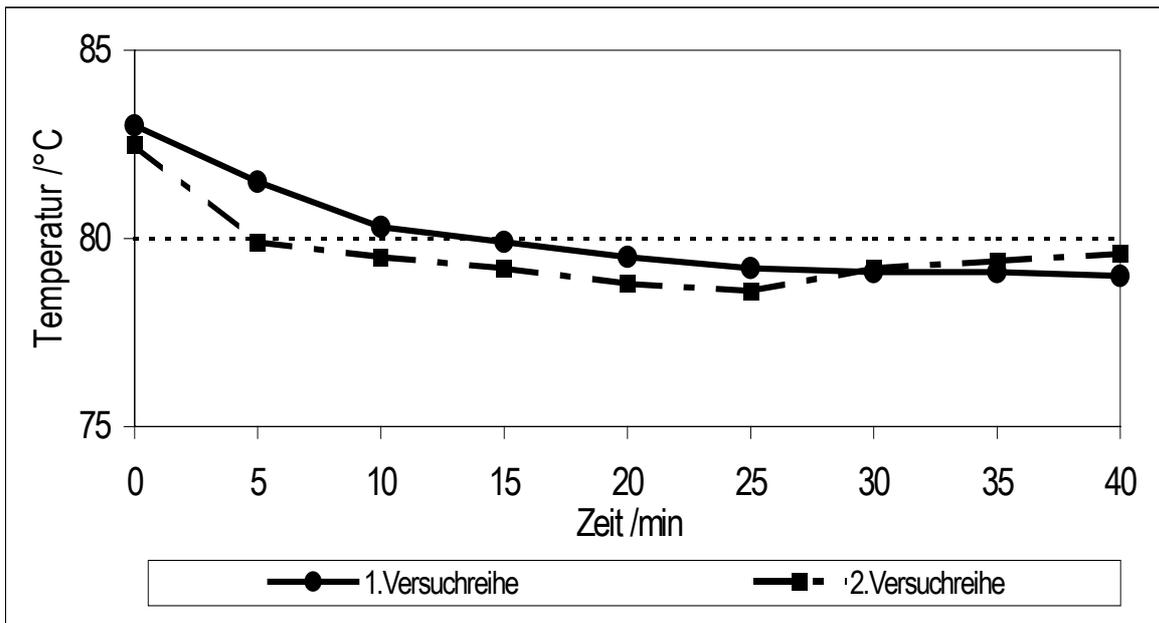


Abb. 4.27: Temperaturverlauf für $t_{soll} = 80\text{ °C}$ in der 1. u. 2. Versuchreihe

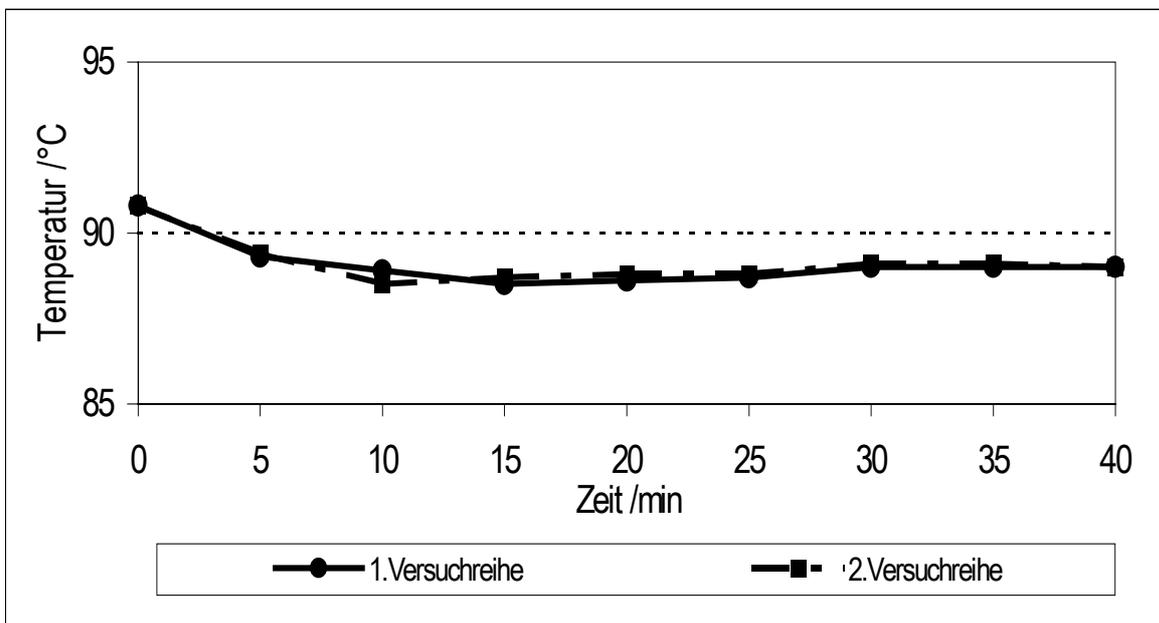


Abb. 4.28: Temperaturverlauf für $t_{soll} = 90\text{ °C}$ in der 1. u. 2. Versuchreihe

Es wurden 2 Versuchserien mit unterschiedlicher 2. Hopfengabe durchgeführt. In Tabelle 4.36 werden die Hopfengaben für die beiden Versuchserien angegeben. Als Hopfen wurde die Sorte Hallertauer Hersbrucker Typ 45 mit 3,2 % α -Säure verwendet. Die Gesamtkochzeit beider Versuchserien betrug 75 min.

Tab. 4.36: Hopfengaben für die Versuche Whirlpooltemperatur

	I.Gabe	II.Gabe
Dosage	Kochbeginn	Whirlpool
1. Versuchsreihe 60 / 70 / 80 / 90 °C	90 mg α -Säure/l AW	30 mg α -Säure/l AW
2. Versuchsreihe 60 / 70 / 80 / 90 °C	90 mg α -Säure/l AW	55 mg α -Säure/l AW

Für die beiden Versuchsreihen wurde je eine einheitliche Malzcharge der Sorte SCARLETT 1. Versuchsreihe (1.VR) und Pilsner Malz (Fa. Weyermann) (2.VR) verwendet. Die Daten zur Malzanalyse sind im Anhang in Tabelle AH 7 zu finden.

4.4.4.2 Chemisch-technische Analysen

Würzen

Die Würzproben der beiden Versuchsreihen (1.VR u. 2.VR) wurden bei der Mitte der Kühlzeit am Auslauf des Plattenkühlers bzw. am Whirlpooleinlauf (Heißwürze) genommen und bis zur Analyse bei -20 °C eingefroren. Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen sind in Tabelle 4.37 eingetragen.

Tab. 4.37: Chemisch-technische Analysen der Würzen

	60 °C		70 °C		80 °C		90 °C	
	1.VR	2.VR	1.VR	2.VR	1.VR	2.VR	1.VR	2.VR
Stw. [GG.-%]	12,5	12,4	12,5	12,7	13,1	12,5	13,1	12,3
Farbe	5,1	9,4	5,3	9,7	5,7	9,7	6,5	9,9
pH	5,65	5,65	5,63	5,68	5,68	5,68	5,68	5,69
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	97	97	96	99	99	98	97	98
Bittereinheiten [BU]	25	53	30	53	27	51	30	51
Ges.-Polyph. [mg/l]*	172	268	180	271	192	276	202	265
Anthocyanogene [mg/l]*	52	100	59	100	58	98	57	90
Tannoide [mg PVP/l]*	96	---	101	---	104	---	99	---
Kühltrub [mg/l]	195	210	237	319	282	275	353	573
Heißtrub [mg/l]	7,7	19,8	18,4	26,3	23,4	34,0	28,3	38,4
TBZ	35	41	37	40	36	40	40	40

* bezogen auf 12 GG.-%

--- = nicht analysiert

Für die Bestimmung der Heiß- und Kühltrubmenge wurden die Würzproben entsprechend den Analysenvorschriften entnommen und weiterverarbeitet.

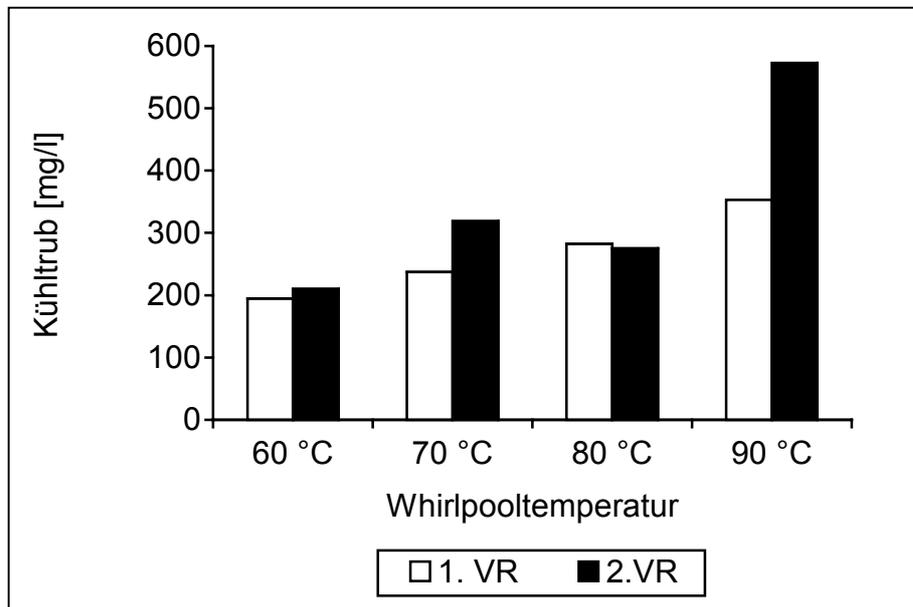


Abb. 4.29: Kühltrubgehalt in der Anstellwürze der 1. u. 2. Versuchsreihe

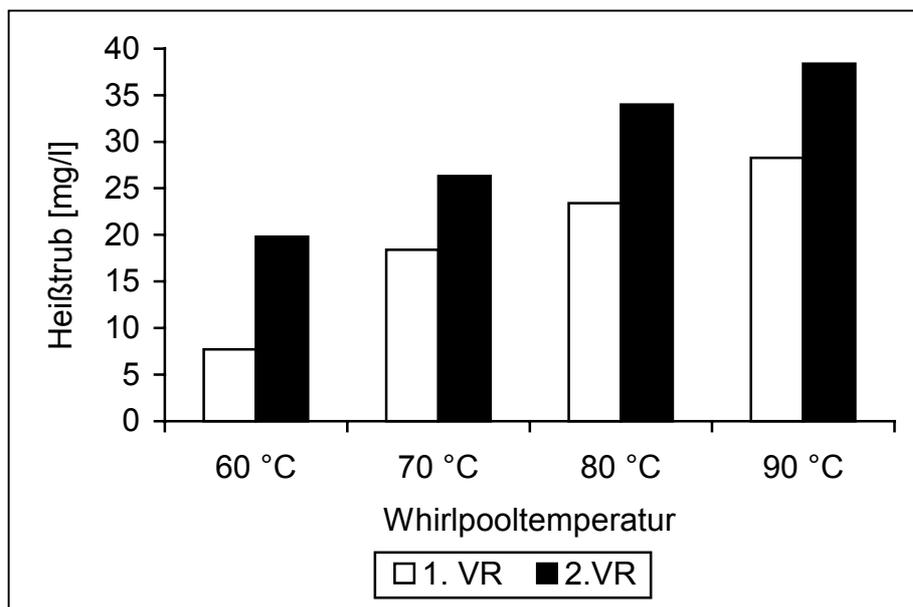


Abb. 4.30: Heißtrubgehalt in der Anstellwürze der 1. u. 2. Versuchsreihe

Durch eine Absenkung der Whirlpooltemperatur ist eine deutliche Zunahme der Heiß- und Kühltrubabscheidung festzustellen. Die Ursache für die stärkere Ausscheidung dürfte in einer Verringerung des Löslichkeitsproduktes vor allem bei Temperaturen unter 90 °C zu finden sein.

Die Whirlpoolfunktion war auch bei den Versuchen mit 60 °C im Whirlpool und infolgedessen größerem Trubkegel voll gewährleistet. Es waren noch Reserven bis zum Whirlpoolauslauf gegeben (siehe Abb. 4.31).

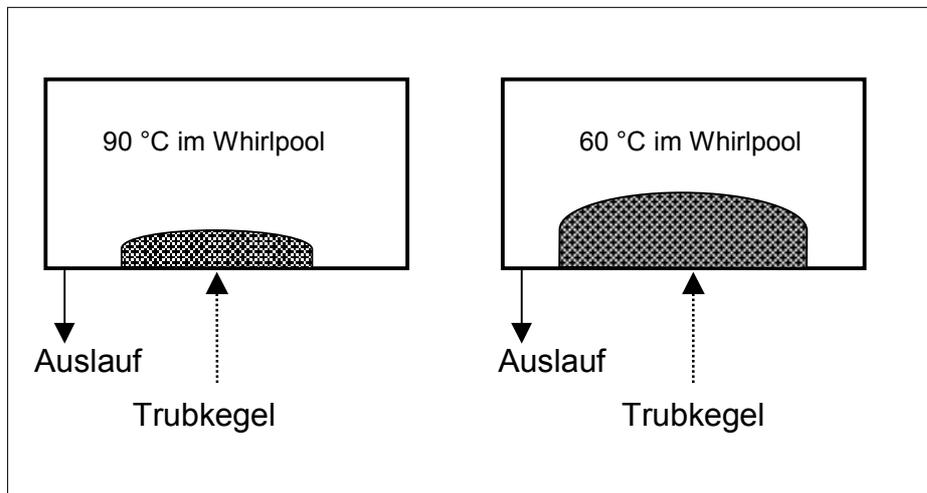


Abb. 4.31: Trubkegel im Whirlpool bei unterschiedlichen Temperaturen (überhöht dargestellt)

Bier

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Bieranalysen werden in nachfolgender Tabelle 4.38 aufgelistet.

Tab. 4.38: Chemisch-technische Analysen der Biere der 1. u. 2. Versuchsreihe

	60 °C		70 °C		80 °C		90 °C	
	1.VR	2.VR	1.VR	2.VR	1.VR	2.VR	1.VR	2.VR
Extrakt [GG.-%]	12,2	12,7	12,4	12,6	12,2	12,4	12,4	12,5
Alkohol [Vol.-%]	5,62	5,56	5,58	5,57	5,60	5,44	5,64	5,48
Farbe	5,6	6,5	5,5	6,2	5,0	6,5	5,5	6,6
pH	4,88	4,83	4,94	4,84	4,92	4,84	4,88	4,90
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	83	82	79	74	79	77	81	82
Bittereinheiten [BU]	19	23	23	23	21	24	23	26
Ges.-Polyph. [mg/l]*	186	245	191	244	182	244	190	224
Anthocyanogene [mg/l]*	47	70	48	75	44	75	49	63
Tannine [mg PVP/l]*	19	52	26	50	24	58	26	35
TBZ	21	25	21	25	21	25	24	25
Schaum R&C	101	96	98	104	97	103	100	99

* bezogen auf 12 GG.-%

Über die Menge an thiobarbitursäurefärbenden Stoffe kann eine Aussage zur thermischen Belastung einer Würze oder eines Bieres getroffen werden¹⁰⁵. Man bestimmt hierzu die Thiobarbitursäurezahl (TBZ).

Betrachtet man die höhere TBZ beim Bier der 1.VR mit 90 °C Whirlpooltemperatur, dann deutet dies auf eine schonendere Behandlung der Würze unter den Bedingungen von 80 °C und darunter im Whirlpool hin. Diese Tendenz wird jedoch im 2.Versuchsansatz nicht bestätigt (siehe Abb.4.32). Eine eindeutige Aussage über den Einfluß der Whirlpooltemperatur auf die thermische Belastung kann daher über die TBZ nicht getroffen werden. Die Anilinzahl ist für Bier sensibler als die TBZ und sollte deswegen zu einer eindeutigeren Aussage in Bezug zu der thermischen Belastung im Whirlpool führen¹⁰⁶.

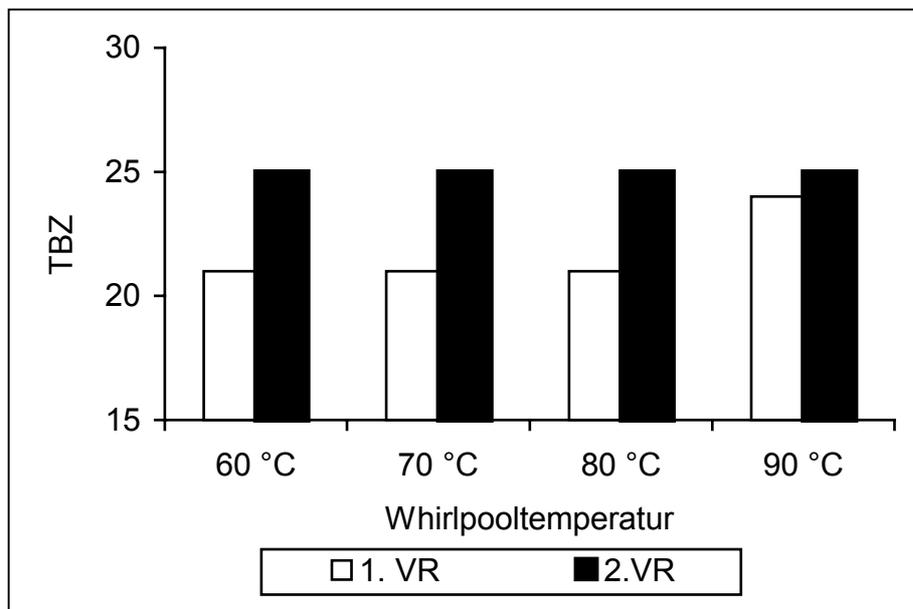


Abb. 4.32: TBZ der Biere der 1. u. 2.Versuchsreihe

Die Werte der Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tannoide werden durch die Whirlpooltemperatur nicht nennenswert beeinflusst. Die höheren Gehalte der 2.VR werden durch die um 25 mg α -Säure/l AW höhere 2.Hopfengabe verursacht.

¹⁰⁵ Narziss, L.: Die Bierbrauerei, Band II, Technologie der Würzebereitung, 294-295

¹⁰⁶ Thalacker, R.; Bößendörfer, G.; Birkenstock, B.: Analysenvorschrift Licher Privatbrauerei

4.4.4.3 Chromatographische Analysen

4.4.4.3.1 HPLC-Bitterstoffanalysen

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalyse der Würzen und Biere sind in der nachfolgenden Tabelle 4.39 aufgelistet.

Tab. 4.39: HPLC-Bitterstoffanalyse [mg/l] der Würzen und Biere der 1. u. 2. Versuchsreihe

	1. VR				2.VR			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Würze								
Iso- α -Säure	---	---	---	---	33,0	32,5	34,7	43,5
α -Säure	---	---	---	---	39,9	41,5	39,3	42,5
Bier								
Iso- α -Säure	19,5	25,9	22,8	26,3	24,6	23,5	25,8	29,8
α -Säure	0,3	0,9	0,5	0,6	3,2	3,2	4,2	2,7

--- = nicht analysiert

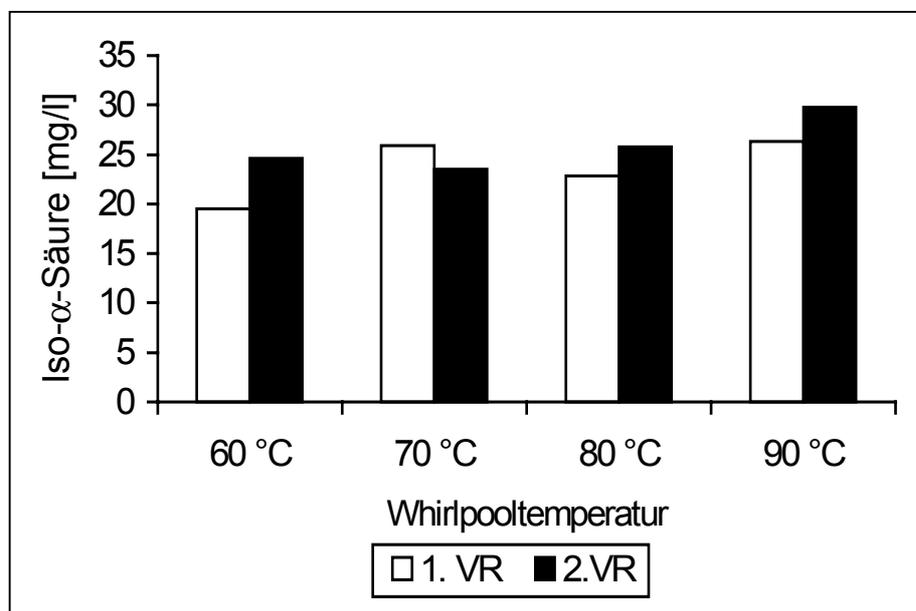


Abb. 4.33: Iso- α -Säure im Bier der 1.u. 2.Versuchsreihe

Die Isomerisierung der Alphasäure fällt bei den höheren Whirlpooltemperaturen stärker aus. Dies kann am höheren Gehalt an Iso- α -Säuren abgelesen werden. Die Ausbeute an

Bitterstoffen erhöht sich innerhalb einer Versuchsreihe somit um 35 % (1.VR) bzw. um 21% (2.VR) bei einer Temperaturerhöhung von 60 °C auf 90 °C im Whirlpool.

4.4.4.3.2 DMS-/DMS-P-Gehalt in Würze und in Bier

Die Ergebnisse der Bestimmung des freien DMS und des DMS-Precursors der Würzen und Biere der beiden Versuchsreihen sind in der Tabelle 4.40 aufgeführt.

Tab. 4.40: Gehalte an DMS-/DMS-P [$\mu\text{g/l}$] in den KM - Würzen und Bieren der 1. u. 2. Versuchsreihe

	1. VR				2.VR			
	60 °C	70 °C	80 °C	90°C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Würze								
freies DMS	83	98	122	178	23	45	32	63
DMS-Precursor	133	135	136	55	279	270	252	207
Bier								
freies DMS	119	112	120	115	51	68	63	50

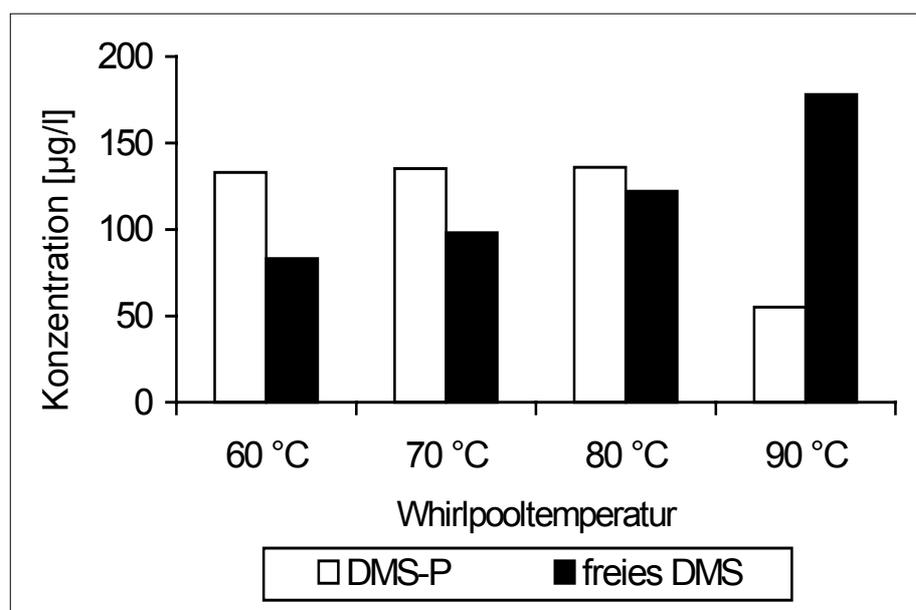


Abb. 4.34: freies DMS und DMS-P in der Anstellwürze der 1. VR

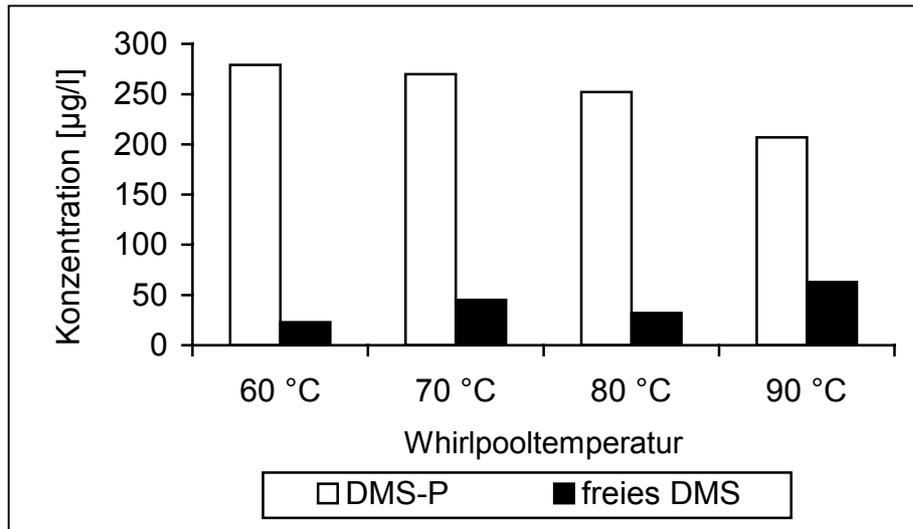


Abb. 4.35: freies DMS und DMS-P in der Anstellwürze der 2.VR

Entsprechend der Arrheniuskinetik¹⁰⁷ fällt die Umwandlung von DMP-Precursor zu DMS bei tieferen Whirlpooltemperaturen in den Würzen geringer aus. Beide Versuchsreihen verzeichnen einen Anstieg des freien DMS-Gehaltes.

Im Verlauf der weiteren Bierherstellung ist eine weitere Metabolisierung des DMS-Precursors nur noch in geringem Umfang zu erwarten. Die Analysenwerte des freien DMS in Bier (siehe Tab. 4.40) lassen keine Tendenz ableiten. Die vergleichsweise höheren DMS- und DMS-P-Gehalte der 1.VR sind auf einen höheren DMS-Gehalt des Malzes der Sorte SCARLETT zurückzuführen¹⁰⁸.

4.4.4.3.3 Bieraromastoffe

Aus den Ergebnissen der Bieraromastoffe kann man deutliche Unterschiede zwischen den Versuchen ablesen. Die Analysenergebnisse der Bieraromastoffe sind im Anhang in Tabelle AH 21 eingetragen.

Eine eindeutige Abnahme an Bieraromastoffen kann man, wie in Tabelle 4.41 aufgeführt, nur bei Linalool feststellen. Infolge der schwankenden Verläufe der Konzentrationen der übrigen Aromastoffe von Versuch 60 °C bis 90 °C kann keine Tendenz abgeleitet werden.

¹⁰⁷ Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. 2. korr. Nachdruck der 1. Auflage, Weinheim u.a. 1990, 14

¹⁰⁸ persönliche Mitteilung: Sacher, B. (Leiter des Malzlabors des Lehrstuhls f. Tech. d. Brauerei I)

Tab. 4.41: Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] ausgewählter Bieraromastoffe der 2.VR

Aromastoff	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Ethylacetat	18168	18976	21622	20893
Iso-Buttersäure	305	304	235	266
Buttersäure	379	426	390	304
Hexansäure	2001	1830	1788	1693
2-Phenylethanol	15192	17532	15106	13314
4-Vinylguajakol	175	186	153	164
Phenyllessigsäure	345	341	295	292
Linalool	117	115	110	104

Der Linaloolgehalt im Bier (Methode ENV⁺ / GC-MS Kap.3.1.2.2) der 2.VR fällt bei der höchsten Whirlpooltemperatur (90 °C) um 12,5 % niedriger aus im Vergleich zum Bier 60 °C. Die Konzentration an Linalool konnte in der 1.VR aufgrund von Koelutionen (Methode C18 / GC-FID Kap. 3.1.2.1) nicht ausgewertet werden.

Ein Teil der Biere der 2.VR wurde „natürlich“ bei Raumtemperatur (22 °C) 5 Monate gelagert. Von diesen Bierproben wurde der Linaloolgehalt bestimmt. Aus Abbildung 4.36 kann man erkennen, daß die Abnahme an Linalool im Bier maximal 40 % im Verlauf der 5-monatigen Lagerung beträgt, die Unterschiede zwischen den Bieren jedoch gering ausfallen.

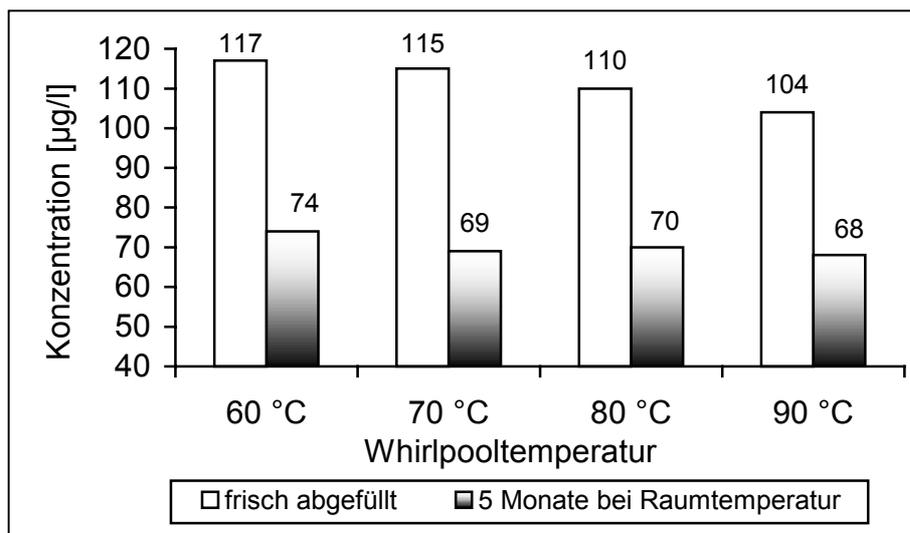


Abb. 4.36: Linalool im Bier der 2. VR frisch abgefüllt und nach 5 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur

4.4.4.3.4 Alterungsindikatoren

In den nachfolgenden Abbildungen 4.37 und 4.38 sind die Summen der Alterungsindikatoren der beiden Versuchsreihen abgebildet. Die Analyseergebnisse der einzelnen Indikatoren werden detailliert im Tabellenanhang AH 22 bis AH 23 aufgeführt.

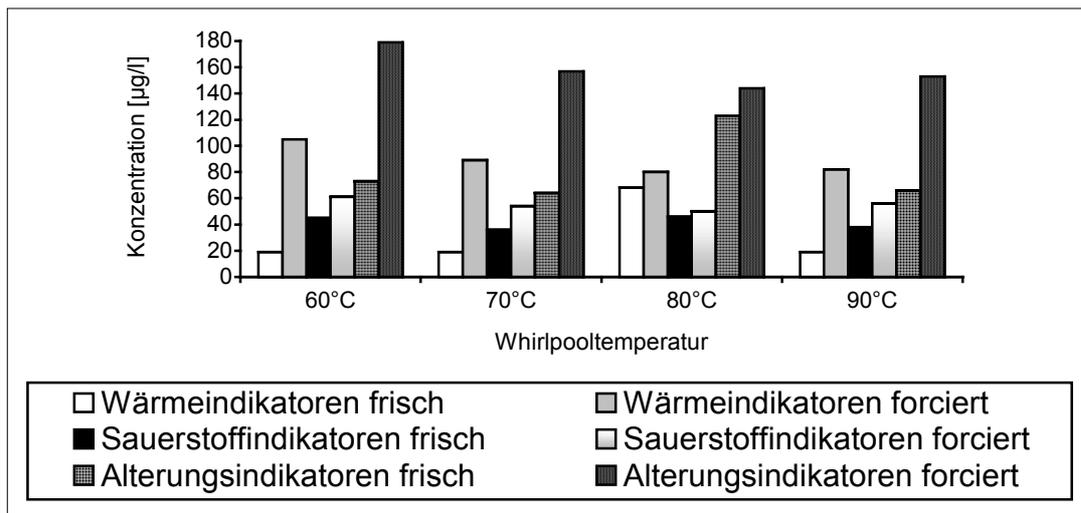


Abb. 4.37: Alterungsindikatoren des frischen und forciert gealterten Bieres der 1.VR

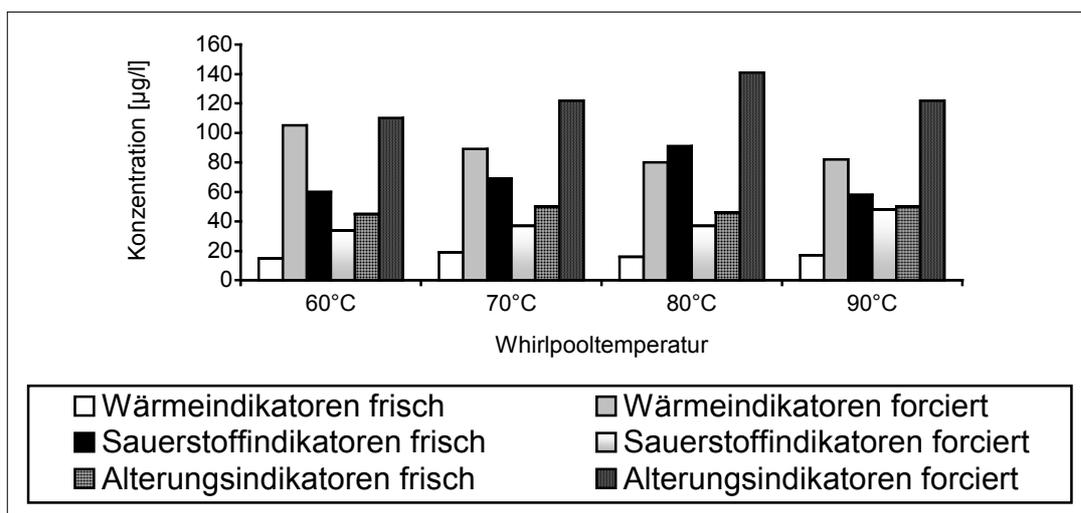


Abb. 4.38: Alterungsindikatoren des frischen und forciert gealterten Bieres der 2.VR

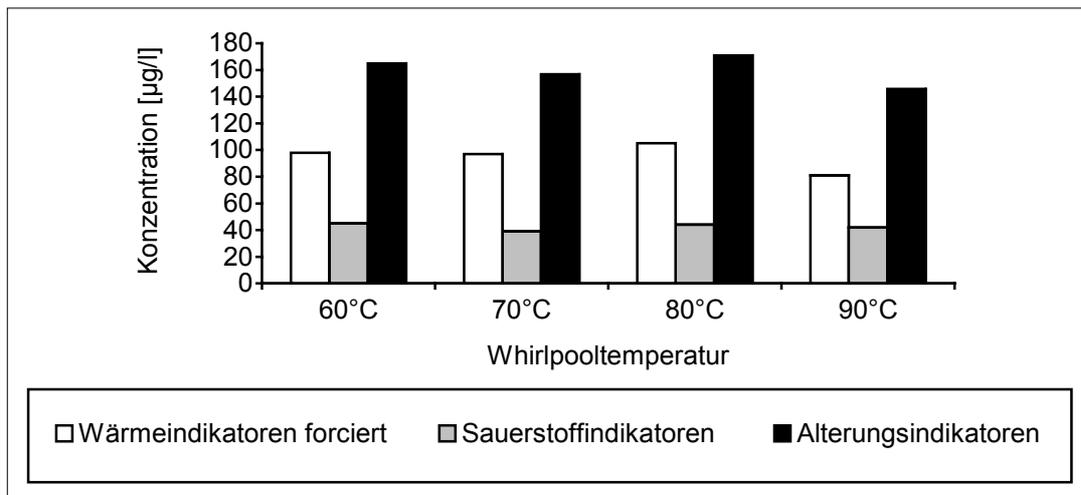


Abb. 4.39: Alterungsindikatoren eines 5 Monate bei Raumtemperatur gelagerten Bieres der 2.VR

Die Summen der Alterungsindikatoren zeigen keine signifikanten Unterschiede. In beiden Versuchsreihen kann eine Erhöhung der Wärmeindikatoren im forciert gealterten Bier bei den Bieren 60 °C festgestellt werden. Aber aus den Sauerstoffindikatoren und Alterungsindikatoren der beiden Reihen ist keine Tendenz abzuleiten.

Biere der 2.VR wurden 5 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Die Summen der Alterungsindikatoren der Biere sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Auch bei dieser „natürlich“ herbeigeführten Lagerung der Biere kann kein signifikanter Unterschied zwischen den Versuchen erkannt werden.

Die Whirlpooltemperatur hat somit keinen wesentlichen Einfluß auf die Summen der Alterungsindikatoren des Bieres.

4.4.4.4 Endogene Antioxidative Aktivität von Bier

Die Beurteilung der zu erwartenden Geschmacksstabilität mittels Lag-Time-Bestimmung der Biere führte zu keinem deutlichen Unterschied der Biere 60 °C und 90 °C (aus der 2.VR).

Tab. 4.42: Lag-Time der Biere zum Versuch Whirlpooltemperatur

Versuch	Lag-Time [min.]
60 °C	25
90 °C	27

4.4.4.5 Sensorische Analysen

4.4.4.5.1 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere

Die Auswertungen der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere der beiden Versuchsreihen sind in Tabelle 4.43 eingetragen.

Tab. 4.43: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

	1. VR				2. VR			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
DLG	4,4	4,2	4,2	4,3	4,3	4,5	4,4	4,3
<i>Geruch</i>								
Intensität d. Hopfenaromas	3,5	3,2	2,9	3,0	3,7	3,5	3,4	3,2
Güte d. Hopfenaromas	3,8	3,6	3,5	3,5	3,9	3,9	3,8	3,7
<i>Trunk</i>								
Intensität d. Hopfenaromas	3,8	3,4	3,6	2,9	3,8	3,7	3,8	3,5
Güte d. Hopfenaromas	4,2	3,7	4,0	3,3	3,9	3,7	4,2	3,7
<i>Bittere</i>								
Intensität	3,2	3,4	3,2	3,1	3,3	3,4	3,5	3,3
Güte	fein	fein	fein	fein/ zerf.	fein	fein	fein/ hart	fein/ hart

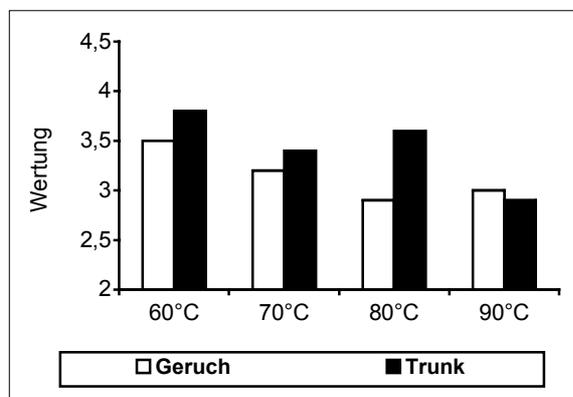


Abb. 4.40: Intensität des Hopfenaromas der 1.VR

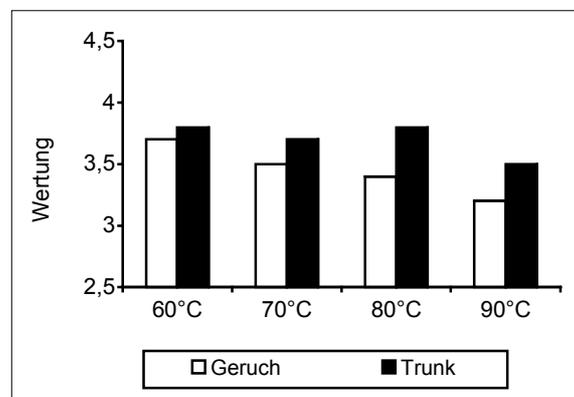


Abb. 4.41: Intensität des Hopfenaromas der 2.VR

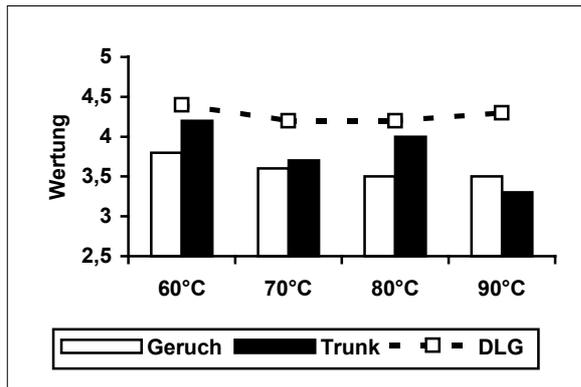


Abb. 4.42: Güte des Hopfenaromas
der 1.VR

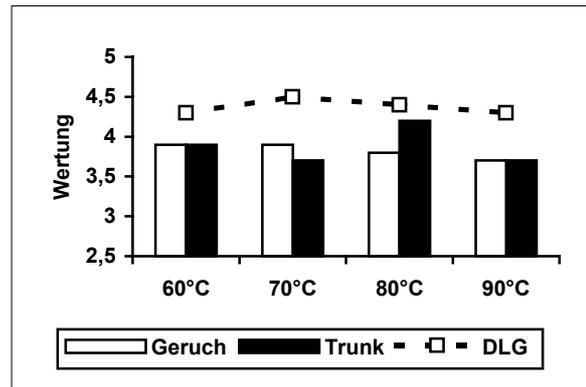


Abb. 4.43: Güte des Hopfenaromas
der 2.VR

Die Absenkung der Whirlpooltemperatur wirkt sich sensorisch positiv auf das Hopfenaroma im Bier aus. Die Intensität des Hopfenaromas steigt im Geruch wie auch im Trunk bei niedrigeren Temperaturen an.

Dabei ist zu erkennen, daß sich diese Tendenz bei der 1.VR deutlicher abzeichnet, wie bei der 2.VR. Der Grund liegt in der höheren 2.Hopfungabe bei der 2.VR. Aromastoffe wie Linalool liegen in einer Konzentration weit über ihrem Schwellenwert vor. Der Verkoster hat in diesem Fall Schwierigkeiten, eine weitere Steigerung der Aromaintensität differenziert anzugeben.

Die Güte des Hopfenaromas wies die gleichen Präferenzen wie die Intensität auf. Hier wirkte sich eine Absenkung der Temperatur im Whirlpool positiv auf den Geruch wie auch auf den Trunk des Hopfenaromas im Bier aus. Die Ergebnisse sind bei der 1.VR wiederum ausgeprägter wie bei der 2.VR. Der Grund für die bessere Unterscheidung der Versuchsbiere der 1.VR dürfte in der kleineren 2. Hopfungabe liegen. Bei der 2.VR wirkte das Hopfenaroma teilweise überladen und fast parfümiert. Eine Differenzierung der Versuchsbiere wurde dadurch erschwert.

Die Intensität der Bittere lag bei allen Bieren der beiden Versuchsreihen auf gleichem Niveau, auch wenn die Analyse der Bitterstoffe auf Unterschiede im Gehalt an Iso- α -Säuren im Bier hindeutet. Die Güte der Bittere wurde bei den Bieren mit abgesenkter Whirlpooltemperatur als angenehmer eingestuft. Bei den Bieren 80 °C u. 90 °C (2.VR) wurde die Bittere zwischen fein und hart beschrieben.

Die Biere wurden im Geruch und im Trunk durchwegs mit blumig beschrieben. Bei niedrigen Temperaturen wird häufiger eine fruchtige Note festgestellt.

4.4.4.5.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung (nach Eichhorn) der Biere aus den beiden Versuchsreihen sind in Tabelle 4.44 eingetragen.

Tab. 4.44: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	1. VR				2. VR			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
<i>frisch</i>								
gew. Note	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Akzeptanz [%]	100	100	100	100	100	100	100	100
<i>forciert</i>								
gew. Note	1,4	1,5	1,5	2,0	1,4	1,5	1,4	1,4
Akzeptanz [%]	84	78	76	42	86	76	86	86
<i>5 Monate bei Raumtemperatur gelagert</i>								
gew. Note					1,8	1,7	1,5	1,8
Akzeptanz [%]					58	68	80	58

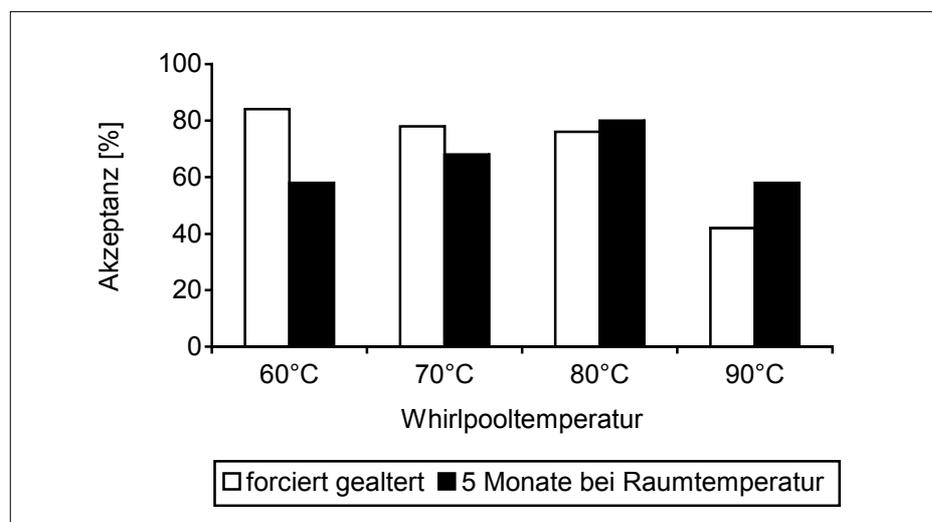


Abb. 4.44: Akzeptanz der forciert gealterten Biere (1. VR) und der 5 Monate bei Raumtemperatur gelagerten Biere (2. VR)

Aus der Analyse der Alterungsindikatoren (siehe Kapitel 4.4.4.3.4) kann keine Auswirkung der Absenkung der Whirlpooltemperatur auf die Geschmacksstabilität der Biere abgelesen werden.

Die sensorische Bewertung der forciert gealterten Biere mittels Alterungsverkostung nach Eichhorn ließ nur bei den Bieren der 1.VR die Tendenz erkennen, daß sich niedrigere Temperaturen positiv auf die Geschmacksstabilität auswirken. Die Biere der 2.VR lagen aufgrund höherer 2.Hopfengabe annähernd auf gleichem Niveau.

Die geringere thermische Belastung der Würzen reduziert die Ausdampfverluste wichtiger Hopfenaromastoffe wie Linalool. Dies führt zu einem angenehmeren Hopfenaroma im Bier, welches auch im gealterten Zustand stabil bleibt. Aufgrund dieser Stabilität wurden die Alterungsnoten der Biere der 1.VR u. 2.VR sensorisch „maskiert“.

Die Biere mit einer natürlichen Lagerung von 5 Monaten bei Raumtemperatur (22 °C) wiesen ebenfalls - bedingt durch die hohe 2.Hopfengabe - eine sehr hohe Geschmacksstabilität auf. Im Bier 80 °C konnte fast keine Alterung festgestellt werden. Die Versuche mit der niedrigsten (60 °C) und der höchsten Whirlpooltemperatur (90°C) schnitten am schlechtesten ab.

4.4.4.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Der Whirlpool wird dazu verwendet, den Heißtrub aus der Würze abzuscheiden. Bislang hat man versucht, durch Isolierung die Temperatur so hoch wie möglich zu halten. Diese Vorgehensweise erscheint unter den Aspekten einer weiterführenden Isomerisierung von Alphasäure sinnvoll. Gleichzeitig muß jedoch bedacht werden, daß hohe Temperaturen zum einen ein höheres Maß an thermischer Belastung für die Würze darstellen und zum anderen leicht flüchtige Hopfenölkomponenten ausdampfen.

In zwei Versuchsreihen wurde untersucht, wie sich durch eine gezielte Temperaturabsenkung der Würze im Whirlpool das Hopfenaroma im Bier beeinflussen läßt. Dabei wurden über einen temperierbaren Doppelmantel Temperaturen von 60 °C, 70 °C, 80 °C und 90 °C im Whirlpool eingestellt. Die Hopfengabe wurde in zwei Teilgaben mit 90 mg α -Säure/l AW (I.Gabe) und 30 mg α -Säure/l AW (1.VR) bzw. 55 mg α -Säure/l AW (2.VR) als zweite Gabe aufgeteilt.

Eine *Absenkung der Whirlpooltemperatur* wirkt sich wie folgt aus:

- Die Menge an Kühltrub in der Anstellwürze wird geringer. Der entscheidende Schritt für eine höhere Trubabtrennung liegt zwischen den Temperaturen von 80 °C und 90 °C.
- Die Heißtrubabscheidung nimmt zu. Die Heißtrubbelastung fällt bis auf ¼ der Trubmenge von 90 °C auf 60 °C.
- Die Funktion des Whirlpools ist auch bei der niedrigsten Temperatur von 60 °C voll gegeben. Der Abstand zum Auslauf war in beiden Versuchsreihen ausreichend. Somit kann die Heißtrubabscheidung über den Whirlpool ohne Einschränkung durchgeführt werden.
- Die Thiobarbitursäurezahl läßt keine Unterschiede erkennen. Die TBZ ist nur beim Versuch 90 °C der 1.VR um 20 % erhöht.
- Die Isomerisierung der Alphasäure fällt geringer aus. Deshalb nimmt der Gehalt an Iso- α -Säure in den Würzen und Bieren ab. Die Konzentration an Iso- α -Säure im Bier verringert sich folgedessen um 35 % (1.VR) und um 21 % (2.VR).
- Entsprechend der Arrheniuskinetik fällt die Umwandlung von DMS-P zu DMS geringer aus. Der Gehalt an freiem DMS in Würze nimmt ab. Der DMS-P-Gehalt steigt im Gegenzug an. Im Bier sind keine nennenswerten Unterschiede festzustellen.
- Der Linaloolgehalt als Indikator für das Hopfenaroma im Bier erfährt eine Zunahme um 12,5 %. Im Verlauf der Alterung nimmt die Konzentration an Linalool im Bier um bis zu 40 % ab.
- Die Summen der Alterungsindikatoren lassen keine signifikanten Unterschiede erkennen. Lediglich bei den forciert gealterten Bieren der Versuche 60 °C beider Versuchsreihen kann eine Erhöhung der Wärmeindikatoren festgestellt werden. Die Analyse der Sauerstoffindikatoren und der Alterungsindikatoren weisen keine eindeutige Tendenz auf.
- Bei natürlicher Lagerung unter Raumtemperatur (22 °C) kann kein signifikanter Unterschied der Wärmeindikatoren abgelesen werden.

- Die Messung der Lag-Time führt hier ebenso, wie die Bestimmung der Alterungsindikatoren, zu keiner nennenswerten Aussage über die Geschmacksstabilität der Biere.
- Die sensorische Bewertung mittels spezifischem Verkostungsschema zeigt eine Zunahme der Intensität und Güte des Hopfenaromas im Geruch wie auch im Trunk. Die Beschreibung des Hopfenaromas wechselt von blumig auf citrusartig - fruchtig bei tieferen Whirlpooltemperaturen.
- Die Bittere wird trotz geringerem Gehalt an Iso- α -Säuren nicht schwächer eingestuft. Die Güte nimmt zu. Die Biere mit höheren Temperaturen werden mit einer feinen, zu hart tendierenden Bittere eingestuft. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die Biere 60 °C und 70 °C mit einem angenehmen, feinen und harmonischen Bittereindruck aus.
- Die Alterungsverkostung nach Eichhorn läßt bei der 1.VR eine Zunahme der Geschmacksstabilität erkennen. Die geringere Ausdampfung führt dazu, daß mehr Hopfenaromastoffe bis in den forciert gealterten Zustand im Bier erhalten werden können. Auf diese Weise erfolgt eine Maskierung von Alterungsnoten.
- Biere, die über einen Zeitraum von 5 Monaten bei Raumtemperatur (22 °C) gelagert wurden (2.VR), weisen - bedingt durch die höhere 2.Hopfungabe - eine sehr hohe Geschmacksstabilität auf. Im Bier 80 °C kann fast keine Alterung festgestellt werden. Die Versuche 70 °C und 60 °C lassen eine Abnahme der Akzeptanz erkennen.

Die *Whirlpooltemperatur* kann also bewußt zur Steuerung des Hopfenaromas des Bieres eingesetzt werden. Hohe Temperaturen führen zu einer besseren Isomerisierung der Alphasäure verbunden mit etwas weniger Hopfenaroma im Bier. Niedrigere Temperaturen führen zu einer Verstärkung des Hopfenaromas des Bieres aber gleichzeitig zu einer schlechteren Ausbeute an Bitterstoffen.

4.4.5 Zeitfenster

In Kapitel 4.4.3 konnte nachgewiesen werden, daß der Zeitpunkt der Hopfengabe entscheidend für das Hopfenaroma im Bier ist. Die Linaloolkonzentration eignet sich als Indikator zur Kontrolle des Produktionsprozesses.

Es fehlte bislang die genaue Kenntnis des Verlaufes an Linalool während des Würzekochens und zu verschiedenen Zeitpunkten des Produktionsprozesses.

Aus diesem Grund sollte ein Sud durchgeführt werden, bei dem Proben während des gesamten Würze- und Bierbereitungsprozesses entnommen wurden. Auf diese Weise sollte die Basis für eine Stufenkontrolle des Linaloolgehaltes in Würze und Bier geschaffen werden.

4.4.5.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Ein Sud wurde mit Pilsner Malz (Fa. Weyermann) durchgeführt. Die Daten zur Malzanalyse sind im Anhang in Tabelle AH 7 zu finden. Die Hopfengabe ist in Tabelle 4.45 aufgeführt. Als Hopfen wurde Hallertauer Hersbrucker Typ 45 mit 6,5 % α -Säure und einem Linaloolgehalt von 33,0 $\mu\text{g/g}$ verwendet. Die Gesamtkochzeit betrug 75 min.

Tab. 4.45: Hopfengabe für den Versuch Zeitfenster

	Dosagemenge	Zeitpunkt der Gabe
1.Gabe	90 mg- α -Säure/l AW $\hat{=}$ 45,7 μg Linalool/l AW	Kochbeginn
2.Gabe	30 mg- α -Säure/l AW $\hat{=}$ 15,2 μg Linalool/l AW	Whirlpool

Die Zeitpunkte und Bezeichnungen der Probenahmen für die Aromastoffanalysen zu diesem Versuch werden in der folgenden Tabelle 4.46 erklärt.

Tab. 4.46: Probenahmen für den Versuch Zeitfenster

Probennummer	Zeitpunkt der Probenahme
1	5 min. nach Kochbeginn (KB)
2	15 min. nach KB
3	30 min. nach KB

4	40 min. nach KB
5	50 min. nach KB
6	Ausschlagen
7	Mitte Whirlpoolrast
8	Kühlmitte (= Anstellwürze)
9	Ende Hauptgärung
10	Ende Lagerung
11	Frisch abgefülltes Bier
12	Bier 2 Wochen nach dem Abfüllen
13	Bier 4 Wochen nach dem Abfüllen

4.4.5.2 Chemisch-technische Analysen der Würze und des Bieres

Würze

Die Würzprobe wurde bei der Mitte der Kühlzeit am Auslauf des Plattenkühlers genommen und bis zur Analyse bei -20 °C eingefroren. Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen sind in Tabelle 4.47 eingetragen.

Tab. 4.47: Chemisch-technische Analysen der Würze

Stw. [GG.-%]	12,45
Farbe	8,7
pH	5,62
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	91
Bittereinheiten [BU]	54
Ges.-Polyph. [mg/l]*	237
Anthocyanogene [mg/l]*	78
Tannoide [mg PVP/l]*	136
TBZ	28

* bezogen auf 12 GG.-%

Die Temperatur im Whirlpool fiel von 88,6 °C zu Beginn der Rast bis auf 79,5 °C zu Ende des Kühlvorgangs ab. Somit sind die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen mit den Werten aus Kapitel 4.4.4 Versuch 80 °C und 90 °C vergleichbar.

Bier

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Bieranalysen werden in nachfolgender Tabelle 4.48 aufgelistet.

Tab. 4.48: Chemisch-technische Analysen der Biere

Extrakt [GG.-%]	12,68
Alkohol [Vol.-%]	5,63
Farbe	6,3
pH	4,76
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	74
Bittereinheiten [BU]	30
Ges.-Polyph. [mg/l]*	200
Anthocyanogene [mg/l]*	59
Tanninoide [mg PVP/l]*	45
TBZ	20

* bezogen auf 12 GG.-%

Die Werte aus den chemisch-technischen Bieranalysen orientieren sich wie die Würze an den Ergebnissen der 2.VR aus Kapitel 4.4.4.

Die Ausbeute an Bitterstoffen fällt bei diesem Versuch jedoch höher aus. Die Menge an Anthocyanogenen und Tannoiden liegt unter denen des Bieres 80 °C (2.VR ; Versuch Whirlpooltemperatur). Vergleicht man die TBZ aus den beiden Bieren, so fällt diese bei dem Bier Zeitfenster um 25 % geringer aus.

4.4.4.3 Chromatographische Analysen

4.4.4.3.1 HPLC-Bitterstoffanalysen

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalyse der Würze und des Bieres sind in der nachfolgenden Tabelle 4.49 aufgelistet.

Tab. 4.49: HPLC-Bitterstoffanalyse [mg/l] der Würze und des Bieres

	<i>Würze</i>	<i>Bier</i>
Iso- α -Säure	36,3	29,2
α -Säure	32,2	4,0

Die Isomerisierung der Alphasäure ist mit dem Versuch 90 °C 2.VR aus Kapitel 4.4.4 zu vergleichen.

4.4.5.3.2 Linalool in Würze und in Bier

Die Konzentration von Linalool in Würze (Methode ENV⁺ / GC-MS Kap. 3.1.2.3) und Bier (Methode ENV⁺ / GC-MS Kap. 3.1.2.2) wird in Tabelle 4.50 aufgezeigt.

Tab. 4.50: Konzentration [$\mu\text{g/l}$] von Linalool in Würze und in Bier

Probennummer	Würze	Probennummer	Bier
1	55,5	9	39,7
2	44,3	10	34,3
3	32,0	11	36,1
4	23,6	12	46,3
5	12,0	13	32,6
6	2,6		
7	27,8		
8	26,9		

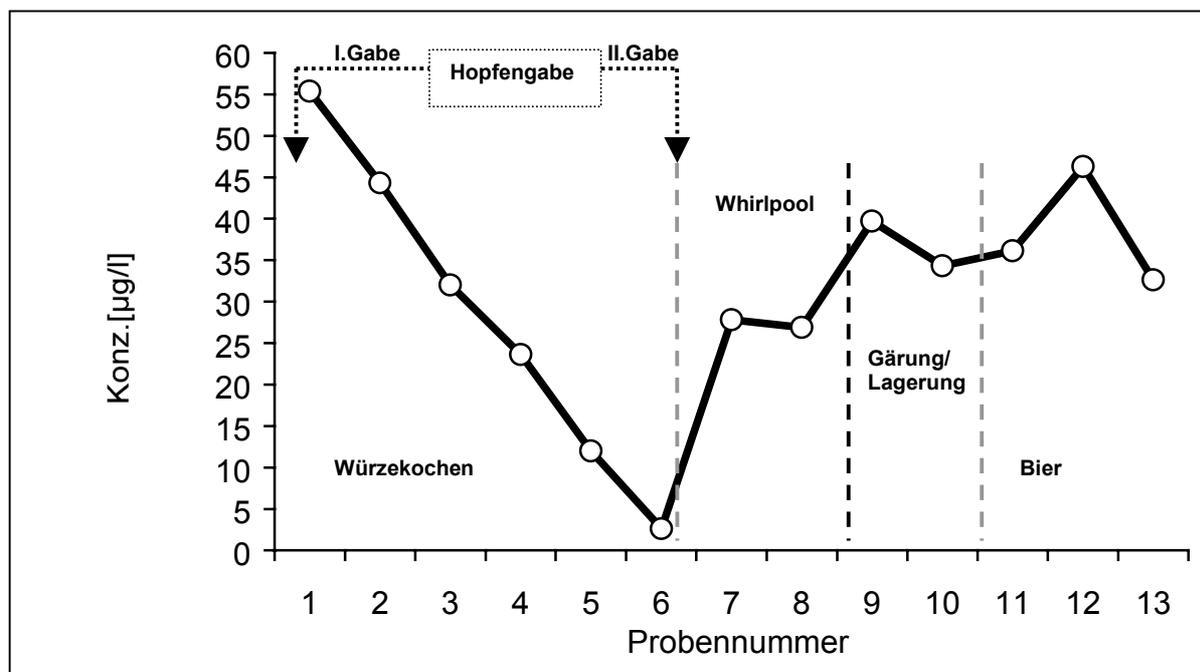


Abb. 4.45: Verlauf von Linalool in Würze und in Bier

Aus Abbildung 4.45 kann die Abnahme des Linaloolgehaltes während des Würzekochens verfolgt werden. Dabei nimmt die zu 5 Minuten nach Kochbeginn vorhandene Konzentration von 55,5 µg/l bis auf 2,6 µg/l bei Kochende (Ausschlagen) ab. Das bedeutet, daß 95 % des durch die frühe Hopfengabe eingebrachten Linalools während des Kochprozesses verloren gehen. Würde diese Konzentration im fertigen Bier vorliegen, so könnte man kein blumiges Hopfenaroma im Bier wahrnehmen, da der in Bier ermittelte Schwellenwert von Linalool bei 5 µg/l liegt (siehe Kapitel 4.2.1).

Die 2. Hopfengabe in den Whirlpool mit 15,2 µg Linalool/l AW bewirkt einen Linaloolanstieg von 2,6 µg/l auf 27,8 µg/l. Während der Whirlpoolrast verändert sich diese Konzentration dann auch nicht mehr. Somit dient die 2.Hopfengabe in den Whirlpool als „Aromagabe“, die ausschließlich dazu verwendet wird, die leicht flüchtigen Hopfenölverbindungen wie Linalool in Lösung zu bringen, aber nicht mehr auszudampfen.

Gegen Ende der Hauptgärung nimmt die Konzentration auf 39,7 µg/l zu und fällt nach beendeter Lagerung wieder auf 34,3 µg/l ab. Die Zunahme der Linaloolkonzentration während der Gärung könnte auf eine Freisetzung glycosidisch gebundenen Linalools zurückzuführen sein. **GOLDSTEIN et al.**¹⁰⁹ berichten von der Eigenschaft des Enzymsystems der Hefe, glycosidisch gebundene flüchtige Verbindungen, die zu einem hopfenaromatischen Bier führen, freizusetzen. Sie wiesen unter den freigesetzten glycosidisch gebundenen Aromastoffen unter anderem auch Linalool nach.

In frisch abgefülltem Bier wird ein Linaloolgehalt von 36,1 µg/l gemessen, der in 2 Wochen altem Bier auf 46,3 µg/l zunimmt und in 4 Wochen altem Bier wiederum auf 32,6 µg/l abnimmt.

4.4.5.3.3 Chirale Verteilung von Linalool in Würze und im Bier

Die chirale Verteilung von Linalool in Würze und Bier wird in der nachfolgenden Tabelle 4.51 gezeigt.

¹⁰⁹ Goldstein,H.; Ting, P.L.; Schulze, W.,G.; Lusk, L.T.; Young, V.D.: International Application published under the patent cooperation treaty. International Publication Number: WO 98/44087. 1998

Tab. 4.51: Chirale Verteilung (Anteile in %) von Linalool in Würze und Bier

Probennummer	(-)-Linalool	(+)-Linalool	
1	93,1	6,9	
3	92,7	7,3	
5	91,0	9,0	
7	93,2	6,8	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
9	93,0	7,0	
10	93,4	6,6	
11	92,0	8,0	

Während des gesamten Vorgangs des Würzekochens ist das Verhältnis von R-(-)-Linalool zu S-(+)-Linalool mit ca. 93 % zu annähernd 7 % eindeutig auf der Seite von R-(-)-Linalool zu finden. Der Anstieg auf 9 % der S-(+)-Form ist eher als Analysenfehler zu interpretieren.

Dieses Verhältnis wird auch durch die Gärung und Lagerung nicht mehr verändert. Der Anteil von R-(-)-Linalool vom Zeitpunkt des Schlauchens bis hin zum abgefüllten Bier verringert sich von 93 % auf 92 %. Es sind somit nur minimale Veränderungen, die im Bereich des Analysenfehlers liegen, in der Enantiomerenverteilung des Linalool während des Würzekochens und der Gärung/Lagerung feststellbar.

Das Enantiomerenverhältnis von Linalool im Hopfen (siehe auch Kapitel 4.5.1.2.2.4) bleibt auch bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen annähernd konstant bei einem Anteil von 94 % an R-(-)-Linalool.

Meßergebnisse, die mit einem GC-FID-System und keiner chiralen Säule durchgeführt worden sind, enthalten somit zwischen 93 % bis 94 % R-(-)-Linalool, welches um den Faktor 80 (verglichen mit den Schwellenwerten in Luft¹¹⁰) aromawirksamer ist, wie die S-(+)-Form von Linalool.

4.4.5.3.4 Bieraromastoffe

Das Verhalten einzelner Aromastoffe während des Brauprozesses sollte über die Analyse der Bieraromastoffe geklärt werden. In Tabelle 4.52 sind die Ergebnisse dieser Werte eingetragen.

¹¹⁰ Rychlik, M.; Schieberle, P.; Grosch, W.: Compilation of Odor Thresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants. DFA TU München

Tab. 4.52: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] zum Versuch Zeitfenster

Proben-Nr.:	9	10	11	12	13
Buttersäureethylester	62	130	131	117	84
Hexansäureethylester	268	259	238	207	144
Octansäureethylester	216	176	105	231	131

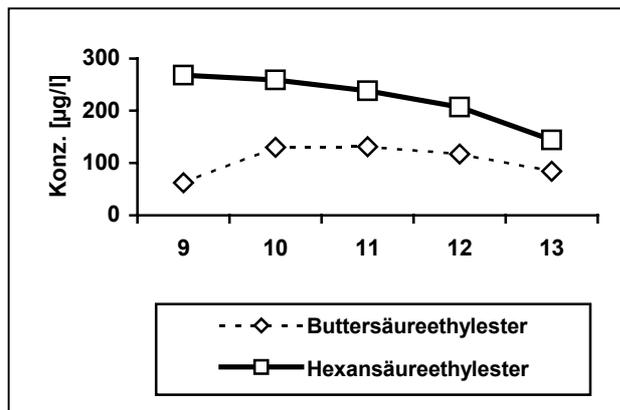


Abb. 4.46: Verlauf von Bieraromastoffen

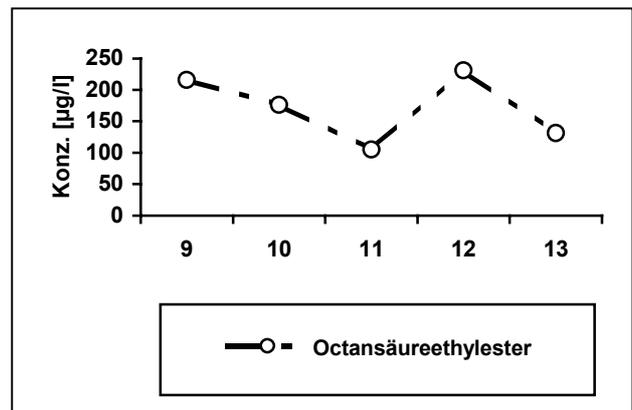


Abb. 4.47: Verlauf von Bieraromastoffen

Es handelt sich hier um Verbindungen, die zu einem fruchtigen Aroma im Bier führen. Die Konzentrationen nehmen jedoch gleichermaßen nach dem Zeitpunkt des Abfüllens ab. Die meisten Biere dieser Versuchsreihe wurden unmittelbar nach dem Abfüllen verkostet. Das heißt, daß spätestens nach 2 Wochen die spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere abgeschlossen war. Die Abnahme dieser „Fruchteter“ könnte mit dazu beitragen, daß sensorisch betrachtet ein citrusartiger oder fruchtiger Geschmackseindruck im Laufe der Bieralterung verschwindet.

Die Konzentrationen an Octansäureethylester, Hexansäureethylester und Buttersäureethylester im 4 Wochen alten Bier sind mit denen eines mit Reinzuchthefer hergestellten Bieres vergleichbar. In der nachfolgenden Tabelle 4.53 werden diese Verbindungen eines ungehopften Bieres, das mit Erntehefe aus einem Pilsbier stammt, aufgeführt. Im Vergleich dazu werden die Daten eines mit Reinzuchthefer hergestellten Bieres gegenübergestellt. Die Technologie und die verwendeten Rohstoffe zur Bierbereitung der beiden Sude wurde gleichgehalten.

Tab. 4.53: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] in ungehopften Bieren angestellt mit Reinzuchthefer und Erntehefe

	Pilsbier-Hefe	Reinzucht-Hefe
Buttersäureethylester	140	160
Hexansäureethylester	170	180
Octansäureethylester	240	230

Die Ergebnisse aus diesen beiden Bieren, welche ohne Hopfen hergestellt wurden, deuten darauf hin, daß die „Fruchtster“ nicht aus dem Hopfen kommen können, sondern während der Gärung und Lagerung gebildet werden.

4.4.5.4 Spezifische Verkostung hopfenaromatischer Biere

Die sensorische Bewertung des Bieres mittels des spezifischen Verkostungsschemas führte zu einem ähnlichen Ergebnis, wie bei den Bieren mit Whirlpooltemperaturabsenkung (siehe auch Kap. 4.4.4). Die Ergebnisse der Verkostung sind in Tabelle 4.54 eingetragen.

Tab. 4.54: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

DLG	4,4
<i>Geruch</i>	
Intensität d. Hopfenaromas	3,4
Güte d. Hopfenaromas	3,7
<i>Trunk</i>	
Intensität d. Hopfenaromas	3,7
Güte d. Hopfenaromas	4,1
<i>Bittere</i>	
Intensität	3,4
Güte	fein/hart

Der Eindruck des Geruchs und des Trunkes wird mit blumig, leicht citrusartig angegeben. Die Güte und die Intensität des Hopfenaromas liegt auf hohem Niveau. Es hat sich auch in der Praxis gezeigt, daß Biere mit einem Linaloolgehalt von über 20 $\mu\text{g/l}$ ein deutliches

Hopfenaroma aufweisen^{111,112}. Die Bittere wird mittel bis stark eingestuft. Die Güte der Bittere ist fein mit einer Tendenz zu hart.

4.4.5.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Diese Versuchsanstellung sollte dazu dienen, eine Stufenkontrolle für die Linaloolkonzentration während des Bierbereitungsprozesses zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten Würze- und Bierproben genommen und auf deren Gehalt an Linalool analysiert.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt darstellen:

- ☉ Die Ausbeute an Iso- α -Säure liegt bei 24,3 %. Die 1. Hopfengabe trägt mit 94,9 % zur Einstellung der Bittere des Bieres bei. Durch die späte 2.Gabe werden noch 5,1 % der eingesetzten Alphasäure isomerisiert.

- ☉ Während der Würzekochung ist eine stetige Abnahme an Linalool zu verzeichnen. Der Gehalt nimmt, beginnend 5 min. nach Kochbeginn, von 55,5 $\mu\text{g/l}$ auf 2,6 $\mu\text{g/l}$ beim Ausschlagen ab. Durch die 2.Hopfengabe in den Whirlpool kann eine Steigerung der Linaloolkonzentration auf 26,9 $\mu\text{g/l}$ in der Anstellwürze erreicht werden. Bei beendeter Hauptgärung wird ein Gehalt von 39,7 $\mu\text{g/l}$ gemessen. Diese Zunahme des Linaloolgehaltes nach der Gärung deutet auf eine Freisetzung glycosidisch gebundenen Linalools durch das Enzymsystem der Hefe hin. Diese Konzentration verringert sich bis zum Ende der Lagerung auf 34,3 $\mu\text{g/l}$ im unfiltrierten Bier. Das frisch abgefüllte Bier weist eine Konzentration von 36,1 $\mu\text{g/l}$ und die 2 Wochen alte Bierprobe 46,3 $\mu\text{g/l}$ auf. Bei der Analyse des 4 Wochen alten Bieres kann man einen Linaloolgehalt von 32,6 $\mu\text{g/l}$ feststellen. Durch die 2. Hopfengabe, die einer Linaloolkonzentration von 15,2 $\mu\text{g/l}$ AW entspricht, kann somit ein Linaloolgehalt von 32,6 $\mu\text{g/l}$ im 4 Wochen alten Bier erreicht werden. Diese Konzentration im Bier ist geeignet, ein deutliches Hopfenaroma im Bier zu erzeugen (Schwellenwert von Linalool in Bier 5 $\mu\text{g/l}$; siehe Kap. 4.2.1).

¹¹¹ Sakuma, S.; Hayashi, S.; Kobayashi, K.: ASBC Journal, 1991, Vol.49 (1), 1-3

¹¹² Thum, B., Back, W.: Proceedings of the 27th EBC Congress, Cannes 1999, 45-52

- Die Enantiomerenverteilung von Linalool in Würze beträgt durchschnittlich 93 % R-(-)-Linalool und 7 % S-(+)-Linalool. Dieses Verhältnis bleibt während des Würzekochens unverändert. Vom Zeitpunkt der Gärung bis zum abgefüllten Bier bleibt dieses Verhältnis ebenso konstant. Die im Hopfen gemessene Enantiomerenverteilung unterscheidet sich von dem im Bier gemessenen Verhältnis nur im Bereich des Analysenfehlers. Der Anteil des R-(-)-Linalool beträgt 94 % im Hopfen und 93 % im abgefüllten Bier.

- Die Gehalte einiger Bieraromastoffe, die zu einem fruchtigen Aroma im Bier führen, nehmen nach dem Zeitpunkt des Abfüllens auf die gleiche Konzentration ab, wie sie in ungehopften Bieren nachzuweisen ist.

- Das frisch abgefüllte Bier hat im Geruch und im Trunk ein blumiges, leicht citrusartiges Hopfenaroma. Die Intensität und die Güte des Hopfenaromas werden hoch bewertet. Die Bittere des Bieres wird aufgrund seiner Konzentration von 29,2 mg/l Iso- α -Säure in seiner Intensität als mittel bis stark eingestuft. Die Güte der Bittere ist fein mit einer Tendenz zu hart. In Übereinstimmung mit dem im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Schwellenwert von Linalool weisen die Biere mit einem Gehalt über 20 μ g/l ein deutliches Hopfenaroma auf.

4.5 VARIATION DES ROHSTOFFES HOPFEN

4.5.1 Hopfenernte

Über die Zusammensetzung des Hopfenaromas und dessen Beeinflussung durch die Trocknungstemperatur wurden Arbeiten von **FORSTER**¹¹³ und **ZEISIG**¹¹⁴ durchgeführt.

Forster stellte keine signifikanten Unterschiede zwischen verschiedenen Trocknungstemperaturen – bei gleichzeitiger Erhöhung der Luftgeschwindigkeit mit steigender Trocknungstemperatur – in der Konzentration der Hopfenöle und bei der sensorischen Bewertung der daraus hergestellten Biere fest. Er bestätigte damit die von Zeisig zu einem früheren Zeitpunkt erbrachten Erkenntnisse.

Bei konstanter Luftgeschwindigkeit und gleichzeitig steigender Trocknungstemperatur würde nach den Erkenntnissen von Zeisig eine Schädigung verschiedener Qualitätsmerkmale des Hopfens eintreten. Dieser Ansatz wurde von ihm aufgrund einer anderen Zielsetzung seiner Arbeit nicht weiter verfolgt.

An diesem Punkt sollte eine Versuchsreihe¹¹⁵ anknüpfen und zu weiteren Erkenntnissen auf dem Gebiet Hopfenaroma im Bier führen. So wurden unterschiedliche Trocknungstemperaturen bei gleichbleibender Luftgeschwindigkeit eingesetzt. Ziel war es, eine bewußte Schädigung des Hopfens zu erreichen, um daraus analytische Parameter zur Qualitätskontrolle abzuleiten. Gleichzeitig wurde der sensorische Eindruck über das spezifische Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere differenziert.

Der Versuch wurde dahingehend erweitert, daß grüner (ungetrockneter) Hopfen, eine Charge, die zu einem späteren Zeitpunkt geerntet wurde, und übertrockneter Hopfen in Brauversuchen eingesetzt wurden. Desweiteren sollte untersucht werden, ob höhere Temperaturen beim Pelletieren zu einer Schädigung des Hopfens und des Hopfenaromas im Bier führen.

¹¹³ Forster, A.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1972

¹¹⁴ Zeisig, H.-D.: TU München, Freising, Dissertation 1970

¹¹⁵ Herrmann, M.: TU München, Diplomarbeit, 2000

4.5.1.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Für die Brauversuche mußten Hopfenprodukte hergestellt werden. Die Durchführung der Trocknungsversuche und der Aufbau der Hopfendarre sind in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben. Zur Überprüfung und Bestätigung der Ergebnisse wurden die im Praxisbereich liegenden Versuche mit 60 °C u. 70 °C Trocknungstemperatur in der Versuchsbrauerei St. Johann unter gleichen technologischen Bedingungen wie in der Pilotbrauanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I wiederholt.

Eine Übersicht zu den einzelnen Versuchen gibt die folgende Tabelle 4.55.

Tab. 4.55: Übersicht zu den technologischen Versuchen zur Hopfenernte

Bezeichnung	Beschreibung
Grün	ungetrockneter Hopfen
50 °C	Trocknungstemperatur 50 °C
60 °C	Trocknungstemperatur 60 °C
70 °C	Trocknungstemperatur 70 °C
80 °C	Trocknungstemperatur 80 °C
80 °C/5%	Trocknungstemperatur 80 °C und Übertrocknung
60 NT	erhöhte Matrizentemperatur
60 SE	späte Hopfenernte (7 Tage später)

Sämtliche Hopfenproben für diesen Versuch wurden aus einem Hopfengarten entnommen. Dabei handelte es sich um die Sorte Hallertauer Hersbrucker. Von allen Versuchen wurden Pellets Typ 90 hergestellt. Die Pelletierung erfolgte auf einer Pilotpresse bei der Fa. HHV in Au. Auf dieser Anlage wurde auch der Versuch mit erhöhter Presstemperatur durchgeführt.

Die Gesamthopfendosage betrug 145 mg α -Säure/l AW. Die Aufteilung der Gaben wird in Tabelle 4.56 gezeigt. Die Gesamtkochzeit aller Versuche betrug 75 min.

Tab. 4.56: Aufteilung der Hopfengabe beim Versuch Hopfenernte

	I.Gabe	II.Gabe
Dosagezeitpunkt	Kochbeginn	Whirlpool
Menge	90 mg α -Säure/l AW	55 mg α -Säure/l AW

Für die Brauversuche wurde Pilsner Malz (Fa. Weyermann) verwendet. Die Daten der Malzanalyse sind im Anhang in Tabelle AH 7 eingetragen.

4.5.1.2 Hopfenanalysen

4.5.1.2.1 Chemisch-technische Analysen

Der Konduktometerwert (siehe Tabelle 4.57) weist eine fallende Tendenz für die Trocknungsversuche 60 °C, 70 °C und 80 °C auf. Die Trocknungstemperatur von 50 °C hat, vermutlich aufgrund von Verlusten während der deutlich längeren Trocknungszeit, einen geringeren Konduktometerwert. Ein späterer Erntezeitpunkt wirkt sich auf den Konduktometerwert ebenfalls reduzierend aus.

Lange Trocknungszeiten wirken sich ebenso wie hohe Temperaturen in stärkerem Maße negativ auf die Konduktometerwerte aus. Die durch hohe Temperaturen hervorgerufenen Verluste bei der Heißluftgeschwindigkeit von 0,45 m/s fallen gering aus. Dieses Ergebnis findet seine Bestätigung in Zeisigs Untersuchungen¹¹⁶.

Tab. 4.57: Wassergehalte, Konduktometerwerte und Pelletiertemperatur der Hopfenprodukte beim Versuch Hopfenernte

Versuch	EBC 7.2 H ₂ O [%]	EBC 7.5 KW [% lfr.]	KW [% wfr.]	Pelletiertemperatur [°C]
50 °C	8,1	2,7	2,9	54,8
60 °C	7,7	3,4	3,7	56,7
70 °C	8,2	3,2	3,5	54,3
80 °C	8,4	3,0	3,3	55,8
60 SE	6,7	2,8	3,0	61,0
60 NT	5,1	3,4	3,6	65,6
80 °C/5%	7,7	3,1	3,4	57,4

¹¹⁶ Zeisig, H.D.: TU München, Freising, Dissertation 1970

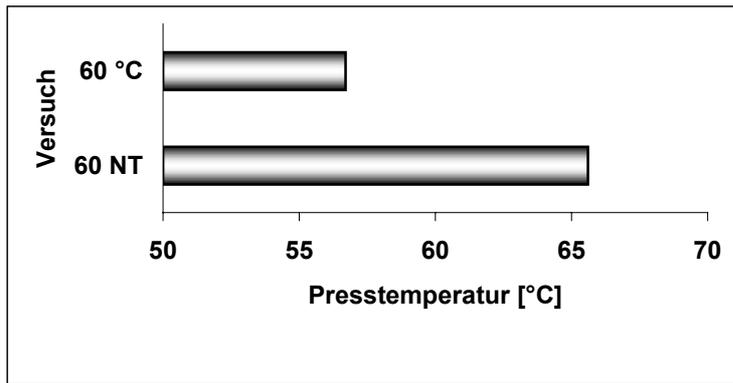


Abb. 4.48: Presstemperaturen am Matrizenausgang

Aus Tabelle 4.57 können die Wassergehalte der Hopfenprodukte abgelesen werden. Die geringeren Werte bei den Versuchen 60 °C und 60 SE können mit kürzeren Konditionierzeiten begründet werden. Zwischen 50 °C, 70 °C und 80 °C sind annähernd die gleichen Wassergehalte gemessen worden.

Der Versuch 60 NT wurde nachgetrocknet, um beim Pressen eine höhere Temperatur zu erreichen. Ebenso sollte der Wassergehalt beim Versuch 80 °C/5% bewußt durch eine Übertrocknung des Trockengutes abgesenkt werden. Das Ziel, den Wassergehalt wesentlich zu senken, konnte trotz intensiverer Trocknung nicht erreicht werden.

Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Presstemperatur kann aus Abbildung 4.48 abgelesen werden. Die Absenkung des Wassergehaltes um 2,6 % führt zu einem Temperaturanstieg von 8,9 K am Matrizenausgang.

Der ungetrocknete Hopfen (Grün) wurde in die Hopfenanalysen nicht mit einbezogen. Es wurde ein α -Säuregehalt von 2 % lfr. bei einem Wassergehalt von 80 % angenommen (=Erfahrungswert).

4.5.1.2.2 Chromatographische Analysen

4.5.1.2.2.1 HPLC-Bitterstoffanalysen

Zur genaueren Kontrolle der Bitterstoffe wurden die Hopfenmuster einer HPLC-Bitterstoffanalyse unterzogen. Die Analysenergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4.58 eingetragen.

Tab. 4.58: HPLC-Bitterstoffanalyse der Hopfenproben zum Versuch Hopfenernte

Versuch	α -Säuren [%]	relative Anteile [%]			β -Säuren [%]	relative Anteile [%]		
		Co-	N-	Ad-		Co-	N-	Ad-
50 °C	2,8	15,0	60,3	24,7	7,8	38,9	46,6	14,5
60 °C	3,6	21,9	56,1	22,0	6,8	38,6	47,1	14,3
70 °C	3,4	20,9	59,7	19,4	6,7	38,4	47,4	14,3
80 °C	2,6	14,9	70,3	14,8	6,6	38,3	46,8	14,9
60 NT	3,3	19,9	65,4	14,7	7,0	38,8	47,0	14,3
60 SE	2,6	14,8	70,8	14,4	7,3	38,9	46,3	14,8
80 °C/5%	3,0	17,8	68,0	14,2	7,1	38,2	47,5	14,3

Die spezifische Bestimmungsmethode der Bitterstoffe mittels der HPLC läßt eine genauere Aussage über die tatsächlichen Verluste an α -Säuren zwischen den einzelnen Versuchen zu.

Die in der Hallertau übliche, und von den Hopfenveredlern vorgeschriebene Trocknungstemperatur von 60 °C, führt zum höchsten Alphasäuregehalt in den Hopfenproben.

Eine Erhöhung der Lufttemperatur auf 80 °C beim Trocknen und ein späterer Erntezeitpunkt wirken sich in einer Verringerung der Alphasäure um 38 % gegenüber Versuch 60 °C aus.

Die längere Trocknungszeit beim Versuch 50 °C führt wie schon bei der Analyse des Konduktometerwertes zu einer deutlichen Abnahme an Alphasäure um 29 %.

Eine höhere Presstemperatur führt zu einer leichten Abnahme an Alphasäure um 10 %, bei der Hopfenprobe mit bewußter Übertrocknung, 80 °C/5%, dagegen um 20 %.

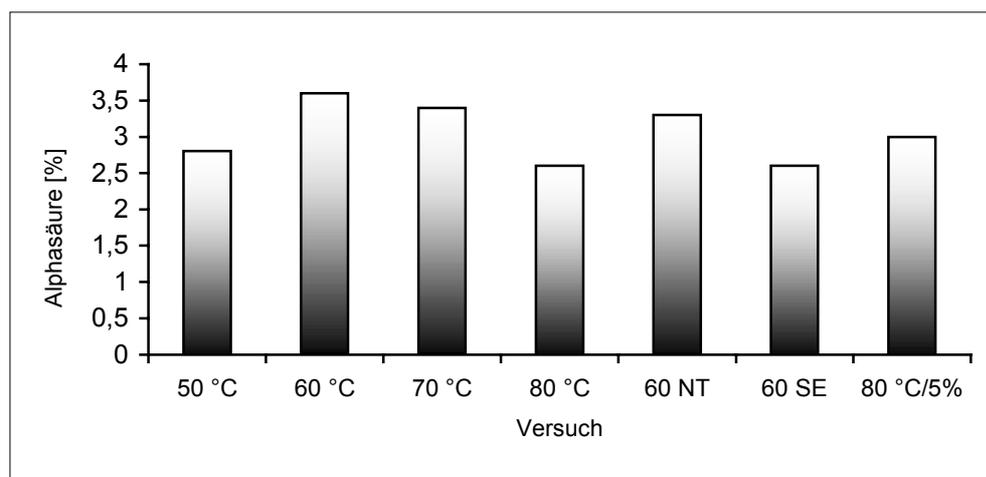


Abb. 4.49: Alphasäuregehalte der Hopfenproben zum Versuch Hopfenernte

Aus der prozentualen Verteilung von co-/n- und ad-Humulon kann keine Tendenz abgeleitet werden. Das gleiche gilt für die Menge an β -Säure in den Hopfenmustern, die quasi durch die unterschiedliche Behandlung unverändert bleibt.

4.5.1.2.2 Hopfenölbestimmung

Bei der Auswertung der Daten zur Bestimmung der Hopfenölkomponenten mittels GC-FID (Kap. 3.1.2.12) wurde Myrcen als Leitsubstanz für leicht flüchtige Verbindungen ausgewählt. Auf die anderen Verbindungen aus dieser Analysenmethode wird an dieser Stelle nicht genauer eingegangen, da in einer aktuellen Arbeit von STEINHAUS¹¹⁷ Myrcen und Linalool als Leitsubstanzen für das Aroma im Hopfen postuliert werden. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß in hopfenaromatischen Bieren zu wenig Myrcen vorliegt, um ein Hopfenaroma hervorzurufen¹¹⁸. Der Gehalt von Linalool im Hopfen wird separat im nachfolgenden Kapitel 4.5.1.2.2.3 diskutiert.

Tab. 4.59: Myrcengehalt [mg/100 g lfr.] in den Hopfenproben zum Versuch Hopfenernte

Versuch	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%
Myrcen	409	372	332	316	353	344	358

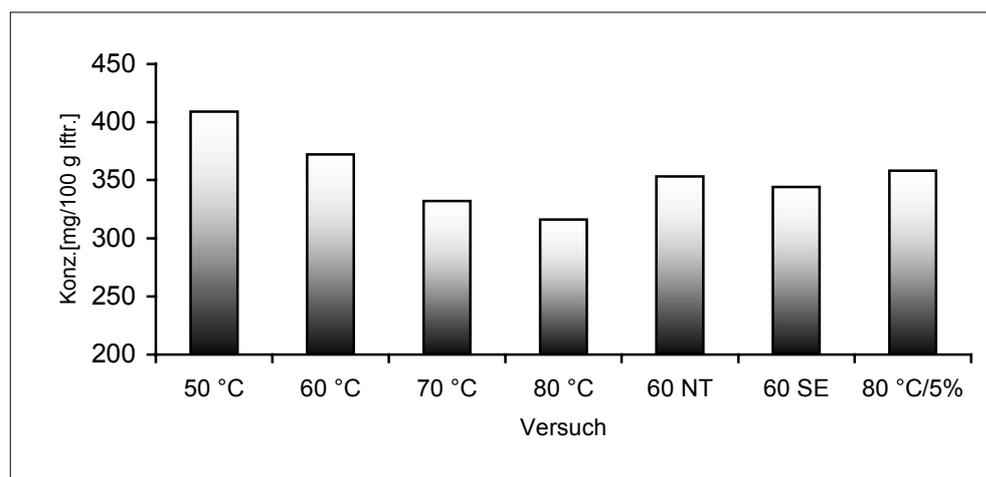


Abb. 4.50: Myrcengehalt im Hopfen beim Versuch Hopfenernte

¹¹⁷ Steinhaus, M.; Schieberle, P.: J. Agric. and Food Chem., 1999. In Druck

¹¹⁸ Fritsch, H.: TU München, Dissertation in Vorbereitung, 2000/2001

Mit steigenden Temperaturen fällt der Gehalt an Myrcen in den Hopfenmustern der Versuchsreihe um 29 %. Bei Anwendung eines späteren Erntezeitpunktes werden ebenso, wie bei höheren Pelletiertemperaturen nur geringe Myrcenverluste festgestellt.

Die Hopfencharge aus Versuch 80 °C/5% weicht von dieser Tendenz ab. Obwohl eine bewußte Übertrocknung des Hopfens durchgeführt wurde, liegt die Konzentration an Myrcen knapp unter denen aus Versuchen 50 °C und 60 °C.

4.5.1.2.2.3 Linalool im Hopfen

Die Ergebnisse der Linaloolbestimmung in Hopfen mittels Festphasenextraktion und GC-FID (Methode THUM; Kap. 3.1.2.12) sind in der folgenden Tabelle 4.60 angezeigt.

Tab. 4.60: Linaloolgehalt [$\mu\text{g/g}$] im Hopfen zu den Versuchen Hopfenernte

Versuch	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%
Linalool	34,8	30,3	31,5	30,4	26,9	29,3	28,0

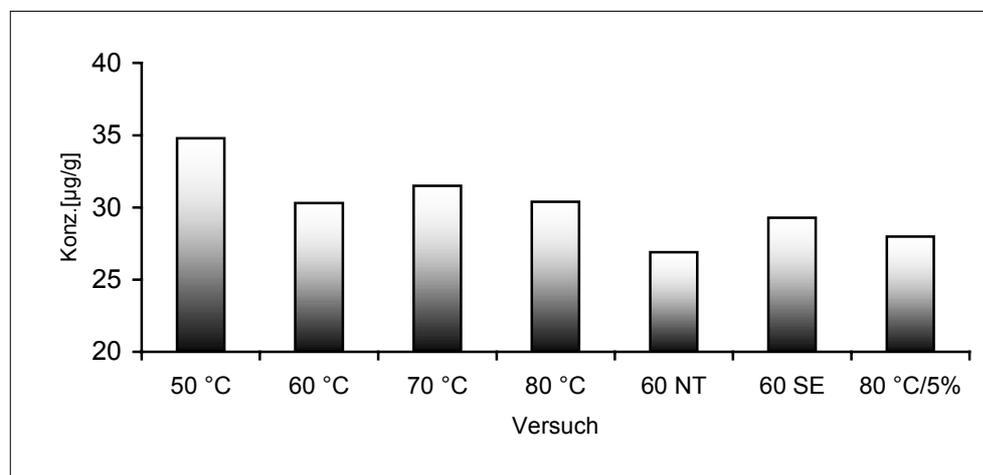


Abb. 4.51: Linaloolgehalt im Hopfen

Der Gehalt an Linalool im Hopfen wird nicht so deutlich wie der des Myrcen durch die Trocknungstemperatur beeinflusst. Neue Erkenntnisse von **GOLDSTEIN**¹¹⁹ deuten darauf hin, daß Linalool im Hopfen auch in glycosidisch gebundener Form vorliegt. Möglicherweise sind

¹¹⁹ Goldstein et al.: Proceedings of the 27th EBC Congress 1999, 53-62

bei Temperaturen um 70 °C bis 80 °C noch Glucosidasen bis zu einem bestimmten Wassergehalt aktiv, und führen so indirekt zu einem Anstieg des Linaloolgehaltes im Hopfen.

Die höchste Linaloolkonzentration im Hopfenprodukt ist bei der niedrigsten Trocknungstemperatur von 50 °C zu finden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Arbeit von **FORSTER**¹²⁰. Der größte Verlust an Linalool findet dagegen beim Verarbeiten unter höheren Presstemperaturen wie bei Versuch 60 NT statt. Hier ist eine Abnahme von 29 % festzustellen.

Der spätere Erntezeitpunkt (60 SE) wirkt sich, wie die Übertrocknung des Hopfens in Versuch 80 °C/5%, nur geringfügig verringernd auf die Menge an Linalool im Hopfen aus.

4.5.1.2.2.4 Chirale Verteilung von Linalool im Hopfen

Anhand dieser Analyse sollte die Frage geklärt werden, ob sich durch die unterschiedlichen Behandlungen während und nach der Hopfenernte die Enantiomerenverteilung von Linalool im Hopfen ändert. Die Auswertungen der Analysen sind in der Tabelle 4.61 wiederzufinden.

Tab. 4.61: Enantiomerenverteilung [%] von Linalool im Hopfen

Versuch	R-(-)-Linalool	S-(+)-Linalool
50 °C	94,2	5,8
60 °C	94,0	6,0
70 °C	94,3	5,7
80 °C	94,1	5,9
60 NT	94,0	6,0
60 SE	94,1	5,9
80 °C/5%	94,0	6,0

Durch die verschiedenen Einflüsse wie Trocknungstemperatur, Erntezeitpunkt oder Presstemperatur bleibt die Enantiomerenverteilung von Linalool im Hopfenprodukt unverändert. Der Anteil von R-(-)-Linalool beträgt dabei 94 % gegenüber S-(+)-Linalool mit 6 %. Somit können die Messwerte aus Tabelle 4.60 um 6 % nach unten auf die Konzentration des aromawirksameren R-(-)-Linalool korrigiert werden.

¹²⁰ Forster, A.: TU München-Weihenstephan, Dissertation, 1972, 50-84

4.5.1.2.2.5 Polyphenole im Hopfen

Die chromatographisch mittels HPLC-DAD bestimmten Polyphenole sind als Summen in der Tabelle 4.62 aufgeführt.

Tab. 4.62: Gesamtpolyphenole im Hopfen [mg/100g]

Versuch	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%
Gesamtpolyphenole	1649	1475	1372	1257	1372	1273	1638

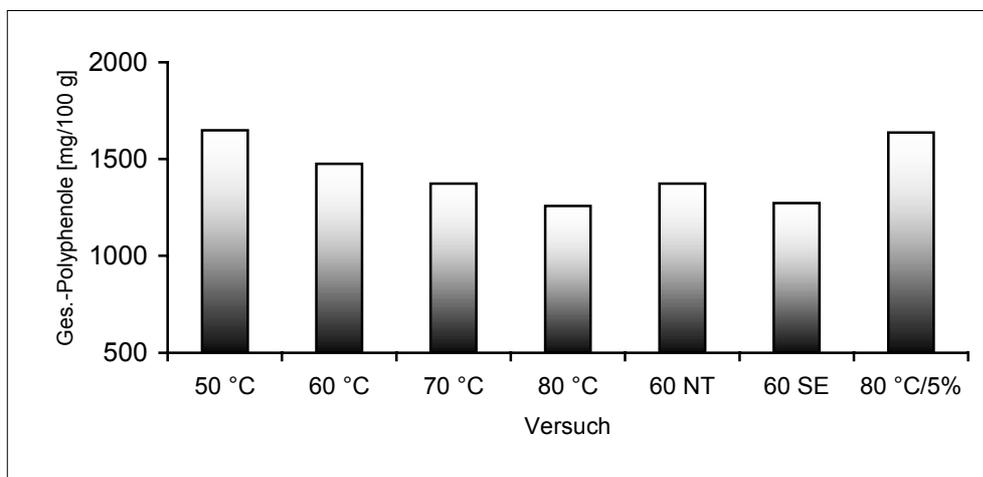


Abb. 4.52: Gesamtpolyphenole in Hopfenpellets

Die genaue technologische Bedeutung einzelner Polyphenole aus dem Hopfen konnte bislang noch nicht eindeutig geklärt werden. Deswegen wurden die Summen der quantifizierten Polyphenole jedes einzelnen Versuches verglichen.

Die Menge an Gesamtpolyphenolen in den Hopfenpellets ist bei der niedrigsten Trocknungstemperatur von 50 °C am höchsten. Durch eine Erhöhung der Temperatur bis auf 80 °C nimmt die Menge an Polyphenolen ab. Eine erhöhte Presstemperatur wirkt sich gering auf die Polyphenole des Hopfens aus. Die Ernte des Hopfens zu einem späterem Zeitpunkt ist im Bezug auf die Schädigung der Polyphenole einer Trocknung bei 80 °C gleichzusetzen.

Die Werte des Versuches mit 80°C/5% sind nicht erklärbar. Da der Versuch 80 °C eine um 30 % geringere Summe an Polyphenolen aufweist, müßte aufgrund längerer thermischer Belastung beim Hopfen 80 °C/5% eine weitere Schädigung an Polyphenolen auftreten.

4.5.1.3 Würze- und Bieranalysen

4.5.1.3.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Anstellwürzen (Kühlmitte) und der Biere sind in Tabelle 4.63 und Tabelle 4.64 wiedergegeben.

Würzen

Tab. 4.63: Chemisch-technische Analysen der Würzen

	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%	Grün
Stw. [GG.-%]	11,8	11,4	11,2	11,8	11,6	11,6	11,6	11,7
Farbe (photometr.) [EBC]	8,0	8,0	8,0	9,0	11,0	9,0	9,0	8,0
pH	5,97	5,75	5,69	5,78	5,74	5,85	5,82	5,83
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	93	94	95	93	95	96	93	94
Bittereinheiten [BU]	40	40	37	36	39	43	45	21
Ges.-Polyph. [mg/l]*	355	304	297	284	289	312	310	238
Anthocyanogene [mg/l]*	120	106	107	82	83	103	102	79
Tanninoide [mg PVP/l]*	97	121	123	121	122	158	149	98
TBZ	23	22,5	21,7	24	24,5	23,5	24,5	22,8

* bezogen auf 12 GG.-%

Fortsetzung Tabelle 4.63: Chemisch-technische Analysen der Würzen aus St.Johann

	60 °C St.Johann	70 °C St.Johann
Stw. [GG.-%]	12,9	13,3
Farbe (photometr.) [EBC]	8,5	8,5
pH	5,58	5,52
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	104	100
Bittereinheiten [BU]	43	39
Ges.-Polyph. [mg/l]*	294	284
Anthocyanogene [mg/l]*	111	110
Tanninoide [mg PVP/l]*	118	114
TBZ	35,3	36,2

* bezogen auf 12 GG.-%

Das Interesse der chemisch-technischen Analysen der Anstellwürzen liegt besonders darin, Erkenntnisse zu erhalten, ob die unterschiedlichen Trocknungsbedingungen Einfluß haben auf die Polyphenole, Anthocyanogene und die Tanninoide.

Der Versuch Grün ist nur beschränkt aussagekräftig, weil eine genaue Hopfendosage nicht möglich war. Die Werte der Bitterstoffanalyse bestätigen dies.

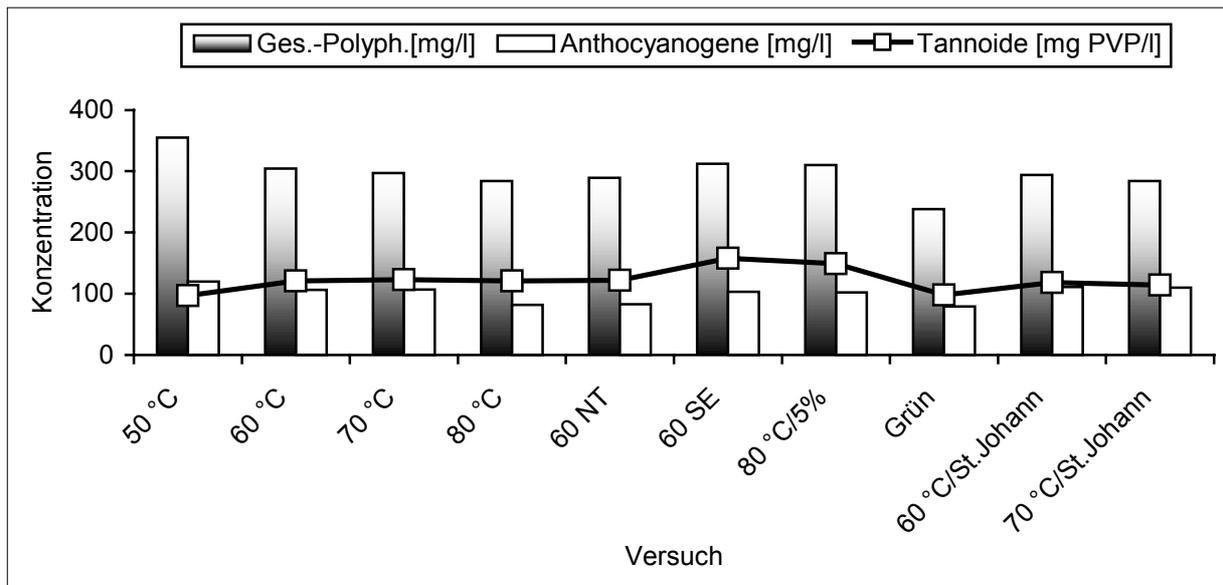


Abb. 4.53: Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tannoinde in den Anstellwürzen

Der Gesamtpolyphenolgehalt in Würze weist die gleiche Tendenz wie schon bei den Hopfenpellets auf. Die Menge an Polyphenolen sinkt mit steigender Hopfentrocknungstemperatur (siehe Abb. 4.53). Der Versuch 60 SE zeichnet sich durch eine höhere Polyphenolkonzentration aus als Versuch 60 °C und 60 NT. Der Verlauf der Gesamtpolyphenole in den Anstellwürzen weist, abgesehen vom Versuch 50 °C, keine eindeutigen Abweichungen unter den Würzen auf.

Die Anthocyanogene lassen ein ähnliches Verhalten wie die Gesamtpolyphenole erkennen. Versuch 50 °C bildet ein Maximum bei 120 mg/l. Durch eine Temperaturerhöhung der Trocknungsluft auf 80 °C fällt der Gehalt an Anthocyanogenen in der Würze bis auf 82 mg/l ab.

Bei der Betrachtung der Tannoidgehalte in den Würzen erkennt man die höchsten Konzentrationen bei den Versuchen 60 SE und 80 °C/5%. Der Versuch 50 °C hat die niedrigste Menge an Tannoiden.

Es muß bei diesen Analysenwerten jedoch berücksichtigt werden, daß die Hopfengabe nach dem Konduktometerwert der Hopfenpellets dosiert wurde. Aus Kapitel 4.5.1.2.1 kann ersehen werden, daß die Konduktometerwerte um bis zu 26 % voneinander abweichen. Dadurch waren höhere Gaben an Hopfenpellets notwendig, um auf die gleiche Menge dosierter Alphasäure zu kommen. Bezieht man diese Betrachtung mit in die Ergebnisse ein, so nivellieren sich die Werte untereinander.

Biere

Tab. 4.64: Chemisch-technische Analysen der Biere

	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%	Grün
Extrakt [GG.-%]	12,2	12,1	12,7	12,1	11,8	11,9	11,6	12,0
Alkohol [Vol.-%]	5,45	5,41	5,78	5,28	5,14	5,13	4,97	5,39
Farbe (photometr.) [EBC]	6,0	5,1	5,1	5,9	5,8	5,4	6,3	4,9
pH	4,89	5,10	5,00	5,01	4,98	4,77	4,73	4,85
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	71	76	68	72	68	65	65	67
Bittereinheiten [BU]	19	19	19	19	11	11	12	11
Ges.-Polyph. [mg/l]*	249 [#]	229 [#]	218 [#]	191 [#]	227 [#]	233 [#]	232 [#]	159
Anthocyanogene [mg/l]*	85	53	58	59	64	81	63	40
Tannoide [mg PVP/l]*	89	41	40	26	39	76	46	18
TBZ	18,9	17,0	18,6	17,5	18,0	18,1	18,2	17,8
Schaum R&C	115	95	101	108	103	100	106	106

* bezogen auf 12 GG.-%

korrigiert auf 3,1 % Konduktometerwert

Fortsetzung Tab. 4.64: Chemisch-technische Analysen der Biere aus St.Johann

	60 °C St.Johann	70 °C St.Johann
Extrakt [GG.-%]	12,5	12,6
Alkohol [Vol.-%]	5,58	5,52
Farbe (photometr.) [EBC]	5,1	4,92
pH	4,95	4,91
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	94	89
Bittereinheiten [BU]	25	24
Ges.-Polyph. [mg/l]*	185 [#]	187 [#]
Anthocyanogene [mg/l]*	82	87
Tannoide [mg PVP/l]*	81	90
TBZ	28,4	28,2
Schaum R&C	115	95

* bezogen auf 12 GG.-%

korrigiert auf 3,1 % Konduktometerwert

Die Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tannoide in den Bieren lehnen sich im Verlauf ihrer Konzentrationen an die schon bei den Anstellwürzen gezeigten Tendenzen an. Beim Bier 50 °C ist der höchste Gehalt dieser drei Stoffgruppen feststellbar. Damit ergibt sich eine abnehmende Tendenz bei steigenden Trocknungstemperaturen. Bezieht man jedoch die bei den Würzen schon angesprochene Betrachtung der höheren Hopfengabe bei Versuch 50 °C und 60 SE mit in die Ergebnisse ein, so gleichen sich die Gesamtpolyphenolwerte von Bier 60 SE denen von Versuch 60 °C an. Die pH-Werte der Biere sind unnatürlich hoch. Eine höhere TBZ der Biere aus St. Johann ist mit der Verwendung einer anderen Malzcharge und längeren Kühl- und Standzeiten im Whirlpool erklärbar.

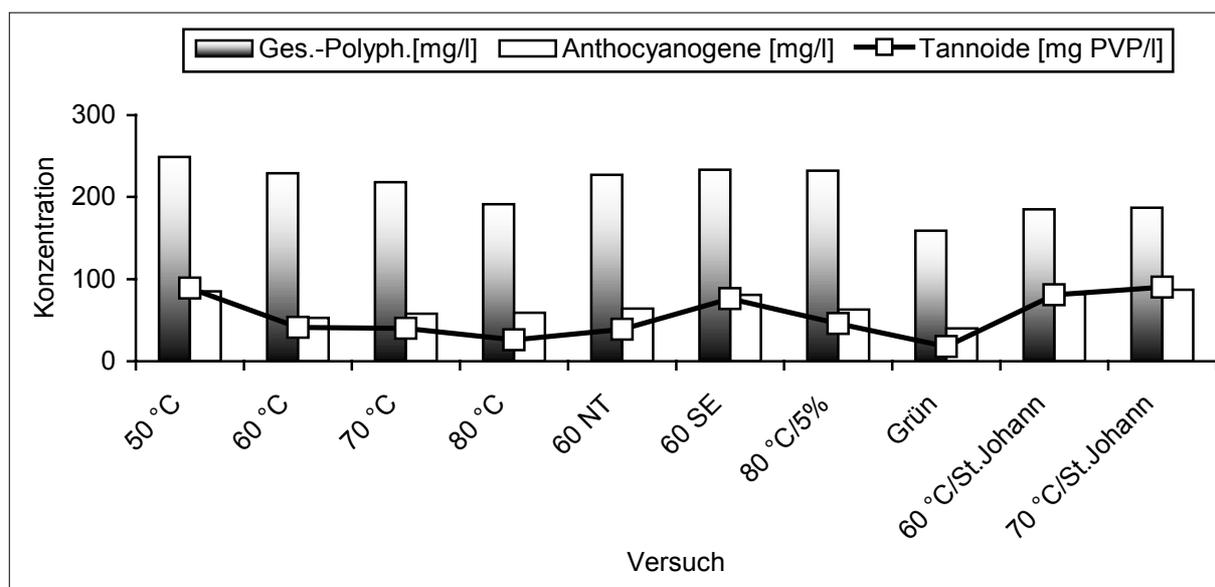


Abb. 4.54: Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tannoinde in den Bieren

4.5.1.3.2 Chromatographische Analysen

4.5.1.3.2.1 HPLC - Bitterstoffanalysen

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalyse der Würzen und Biere sind in der nachfolgenden Tabelle 4.65 aufgelistet.

Tab. 4.65: HPLC-Bitterstoffanalyse [mg/l] der Würzen und Biere zum Versuch Hopfenernte

	Weihenstephan								St.Johann	
	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60SE	80 °C/5%	Grün	60°C	70 °C
Würze										
Iso- α -Säure	23,6	21,0	18,4	17,8	25,3	16,6	22,4	12,2	28,0	26,5
α -Säure	30,3	20,2	25,4	22,5	19,9	24,0	30,9	11,7	30,3	26,4
Bier										
Iso- α -Säure	17,2	18,2	17,9	16,8	18,1	20,5	21,4	12,2	22,8	21,2
α -Säure	0,7	0,7	1,0	1,7	2,7	4,1	1,7	4,6	2,4	2,0

Die Konzentration an Iso- α -Säuren in der Würze ist bei den Versuchen 50 °C und 60 NT am größten. Die unterschiedlichen Mengen bei den Anstellwürzen gleichen sich bis zum Bier aus.

So kann zwischen Bieren 50 °C, 60 °C, 70 °C und 80 °C kein signifikanter Unterschied in der Iso- α -Säurekonzentration erkannt werden. Bei den Versuchen 60 SE und 80 °C/5% ist dagegen eine Zunahme festzustellen.

Die in St.Johann als Vergleich hergestellten Biere zeigen keine deutlichen Abweichung im Gehalt an Iso- α -Säuren. Der Versuch 60 °C liegt mit 1,6 mg/l Alphasäure über dem Wert beim Bier 70 °C.

Der Versuch Grün ist nur bedingt vergleichbar. Die Hopfendosage konnte aufgrund fehlender Analysenwerte des Grünhopfens nur abgeschätzt werden. Deshalb soll an dieser Stelle auf eine Interpretation der Ausbeute an Iso- α -Säure verzichtet werden.

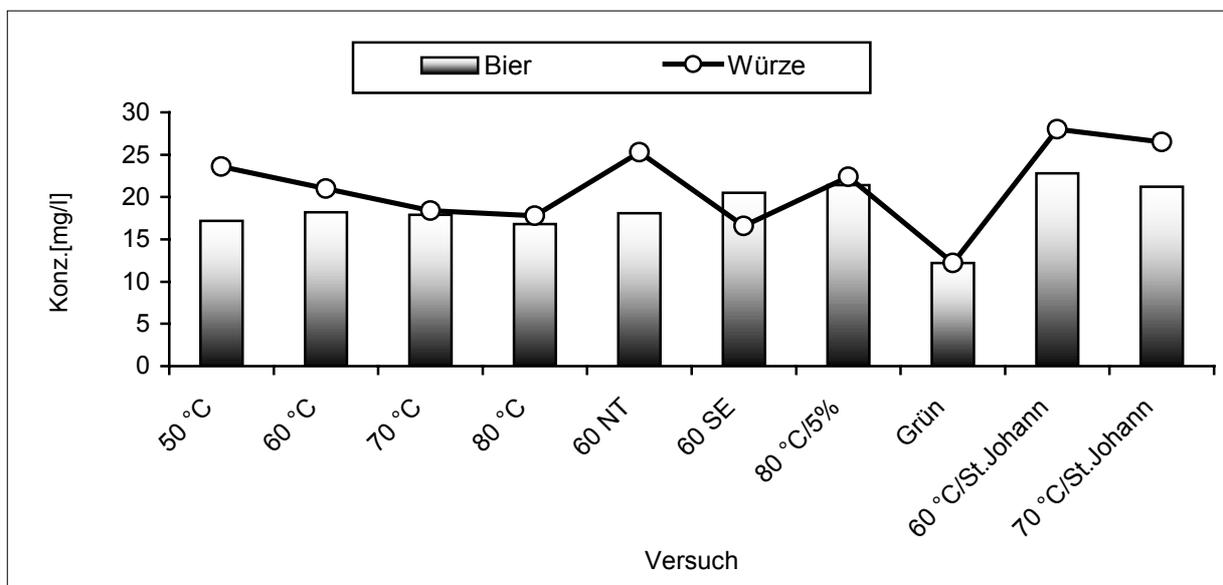


Abb. 4.55: Iso- α -Säuren in Würze und im Bier

4.5.1.3.2 Linalool im Bier

Die Konzentration von Linalool im Bier wurde mit der Methode Bieraromastoffe mittels Festphasenextraktion / GC-MS (Kap. 3.1.2.2) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analyse gehen aus Tabelle 4.66 hervor.

Aus Gründen der Praxisnähe wurde die Hopfengabe dieser Versuchsreihe nach α -Säure dosiert. Um jedoch die Auswirkungen nachvollziehen zu können, die die Versuchsanstellung

auf vergleichbare Mengen an Hopfen (Massenanteil) hatte, wird eine auf den mittleren Gehalt an α -Säure korrigierte Tabelle berechnet.

Tab. 4.66: Linaloolgehalt [$\mu\text{g/l}$] im Bier beim Versuch Hopfenernte

Versuch	Weihenstephan								St. Johann	
	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%	Grün	60 °C	70 °C
Linalool	106,2	58,6	82,1	57,7	35,9	88,5	81,3	25,7	68,8	80,3
Linalool*	92,9	64,6	85,1	56,1	39,6	80,3	81,7	---	75,5	82,9

*korrigiert auf 3,1 % Konduktometerwert

--- kein Bezug aufgrund fehlender Hopfenanalyse möglich

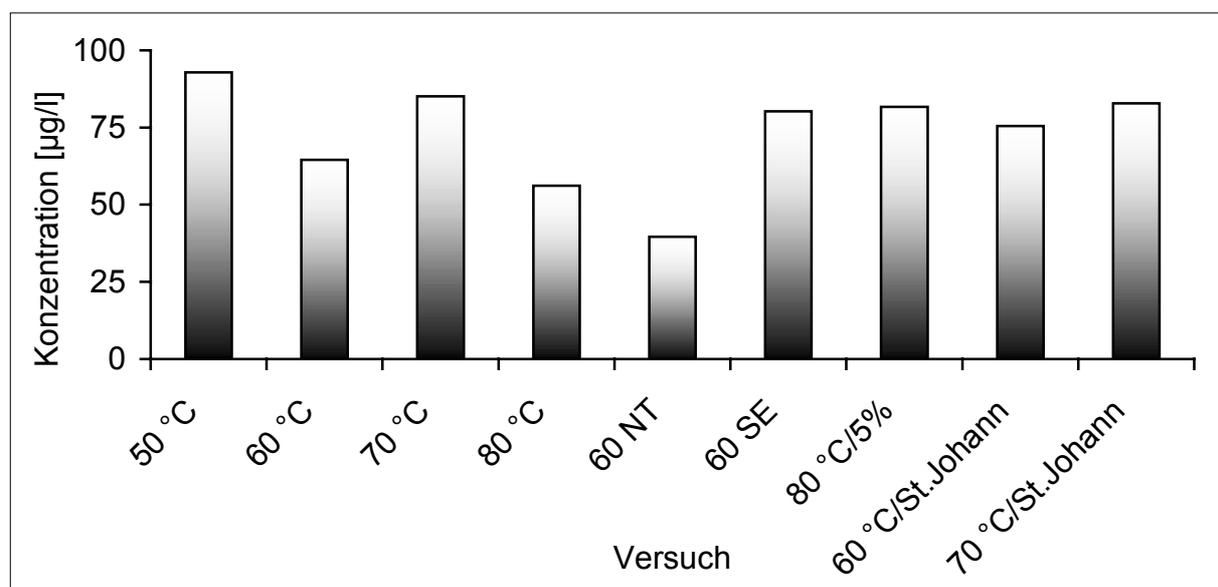


Abb. 4.56: Linaloolgehalt (korrigiert auf 3,1 % KW) im Bier

Aus dem Linaloolgehalt im Bier kann eine ähnliche Tendenz wie beim Hopfen abgeleitet werden. Der Versuch 50 °C hat eine Konzentration von 92,9 $\mu\text{g/l}$ Linalool im Bier. Somit müßte im Bier ein deutlich ausgeprägtes Hopfenaroma wahrzunehmen sein (siehe Ergebnisse zur spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere in Kapitel 4.5.1.5.1).

Die erhöhte Presstemperatur beim Pelletieren wirkt sich verringernd auf die Menge an Linalool im Hopfen (Kapitel 4.5.1.2.2.3) und im Bier aus.

Die Linaloolkonzentration steigt von 60 °C auf 70 °C an und fällt bei 80 °C wieder ab. Der Verlauf ist damit dem des Hopfens vergleichbar.

Die Zunahme an Linalool im Bier 60 SE könnte darauf hindeuten, daß bedingt durch die höhere Menge an Hopfenprodukt (und damit mehr Blattmaterial) glycosidisch gebundenes Linalool freigesetzt wurde.

Der Anstieg der Linaloolkonzentration im Bier 80 °C/5% ist, wie schon bei der Diskussion der Polyphenole im Hopfen und im Bier, nicht erklärbar. Da der Versuch 80 °C eine um 40 %

erniedrigte Konzentration aufweist, wäre hier aufgrund längerer thermischer Behandlung eine deutlichere Reduzierung von Aromastoffen zu erwarten.

Das Bier Grün liegt mit seinem Linaloolgehalt von 25,7 µg/l immer noch deutlich über dem Schwellenwert von 5 µg/l.

4.5.1.3.2.3 Alterungsindikatoren

In den nachfolgenden Abbildungen 4.57 und 4.58 sind die Summen der Alterungsindikatoren der Versuchsreihe abgebildet. Die Analysenergebnisse der einzelnen Indikatoren werden detailliert im Tabellenanhang AH 26 bis AH 27 aufgeführt.

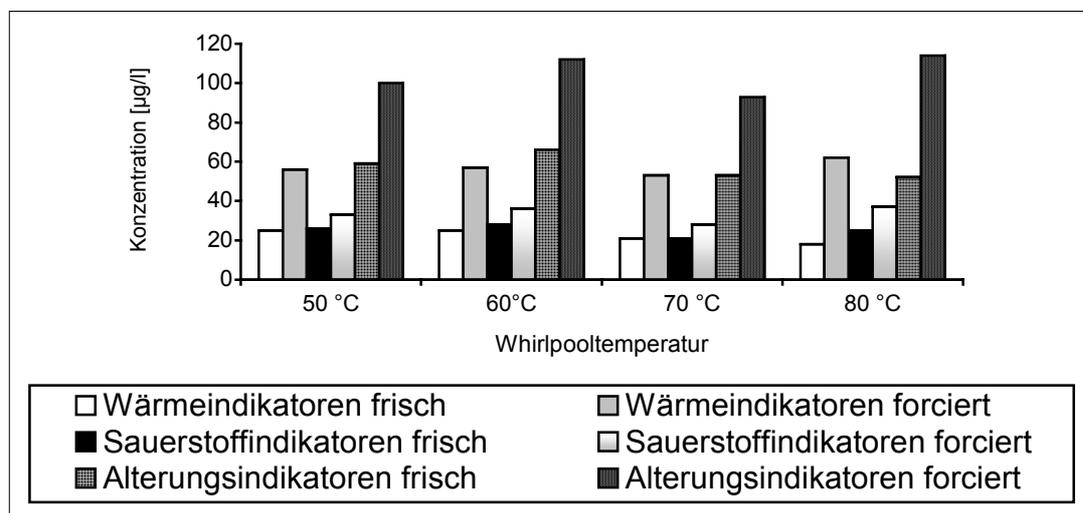


Abb. 4.57: Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere

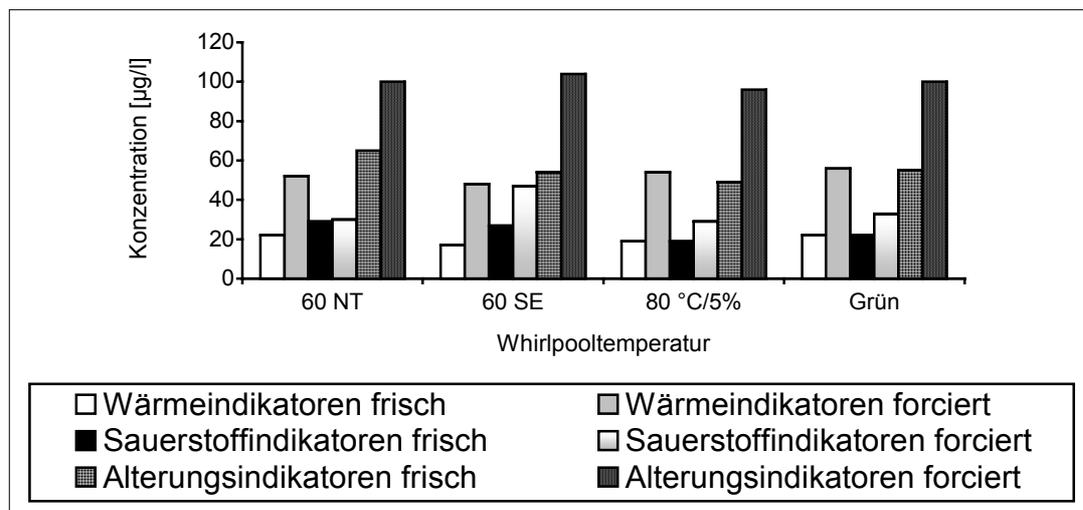


Abb. 4.58: Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere

Aus der Analyse der Alterungsindikatoren läßt sich keine Tendenz ableiten. Angesichts der Schwankungen, die durch Abweichungen bei der Bierbereitung, Abfüllung, forcierten Alterung und der Analyse entstehen, können die geringfügigen Unterschiede vernachlässigt werden.

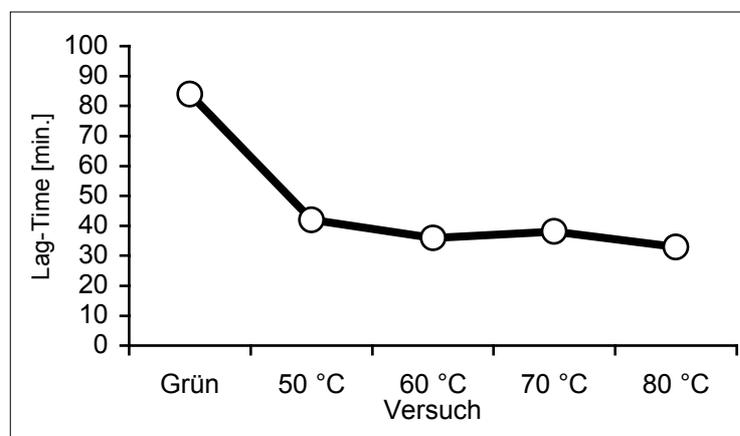
4.5.1.4 Endogene Antioxidative Aktivität von Bier

Von ausgewählten Bieren dieser Versuchsreihe wurde die Lag-Time mittels ESR-Spektroskopie bestimmt. Es sollte der Einfluß der Hopfentrocknungstemperatur auf die endogene antioxidative Aktivität des Bieres untersucht werden. So wurden die Biere 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C und Grün analysiert.

In Tabelle 4.67 sind die Ergebnisse der Lag-Time der Versuchsbiere aufgeführt.

Tab. 4.67: Lag-Time ausgewählter Biere zum Versuch Hopfenernte

Versuch	Lag-Time [min.]
50 °C	42
60 °C	36
70 °C	38
80 °C	33
Grün	84



Die Lag-Time im Bier erfährt durch das Trocknen des Hopfens eine Abnahme um mehr als 50 %.

Die Erhöhung der Temperatur von 50 °C auf 80 °C reduziert die Lag-Time um weitere 27 %.

Abb. 4.59: Lag-Time im Bier beim Versuch Hopfenernte

4.5.1.5 Sensorische Analysen

4.5.1.5.1 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere

Die Auswertungen der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere der Versuchsreihe sind im Anhang in Tabelle AH 28 eingetragen.

Die große Anzahl an Bierproben in dieser Versuchsreihe erforderte eine Verkostung in mehreren Gruppen. Dies ermöglichte einen gezielten Vergleich von bestimmten Versuchen. Eine Dreiecksverkostung konnte aufgrund unzureichenden Probenvolumens nicht durchgeführt werden. Die Einteilung der Gruppen wird in der folgenden Tabelle 4.68 dargestellt.

Tab. 4.68: Einteilung der Verkostungsgruppen zur spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

	Versuchsbiere
Gruppe I	50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, Grün
Gruppe II	60 °C, 70 °C, 60 NT, 60 SE, 80 °C/5%
Gruppe III	60 °C, 70 °C, 60 NT, 60 SE

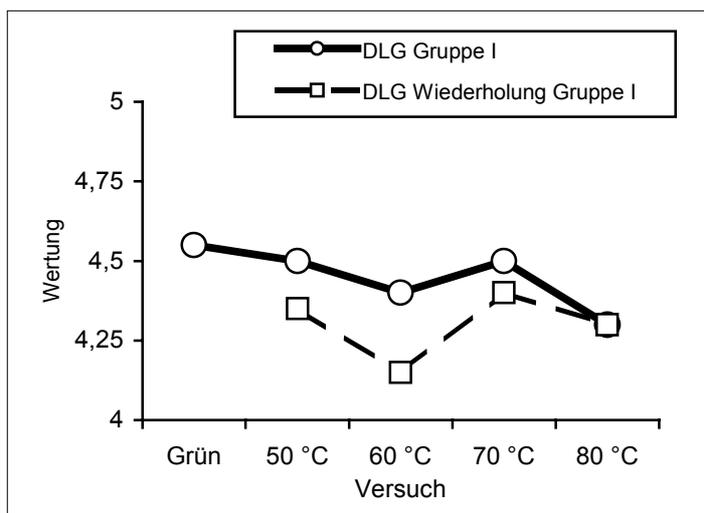


Abb. 4.60: DLG-Verkostung der Gruppe I

Die Gesamtnoten der DLG-Verkostung der ersten Gruppe zeigt, daß die höchste Trocknungstemperatur von 80 °C zu einer sensorischen Abwertung des Bieres führt. Die in der Praxis übliche Temperatur von 60 °C bewirkt in zwei Verkostungen ein schlechteres Abschneiden der Biere.

Das Bier 70 °C weist in beiden Verkostungen sehr gute Resultate auf. Bei der Wiederholungsverkostung erzielt es das beste Ergebnis.

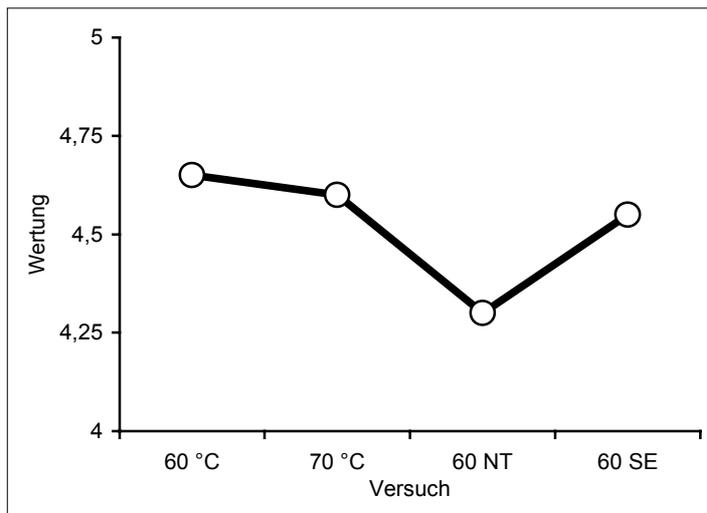


Abb. 4.61: DLG-Verkostung der Gruppe III

Ein späterer Erntezeitpunkt wirkt sich auf die DLG-Note des Bieres kaum erkennbar aus. Die um ca. 9 K höhere Temperatur im Presskanal beim Pelletieren des Hopfens führt zu einer Abwertung des Bieres 60 NT. Vor allem die Güte der Bittere dieses Bieres wird als hart und mit einer Tendenz zu einer nachhängenden Bittere beschrieben.

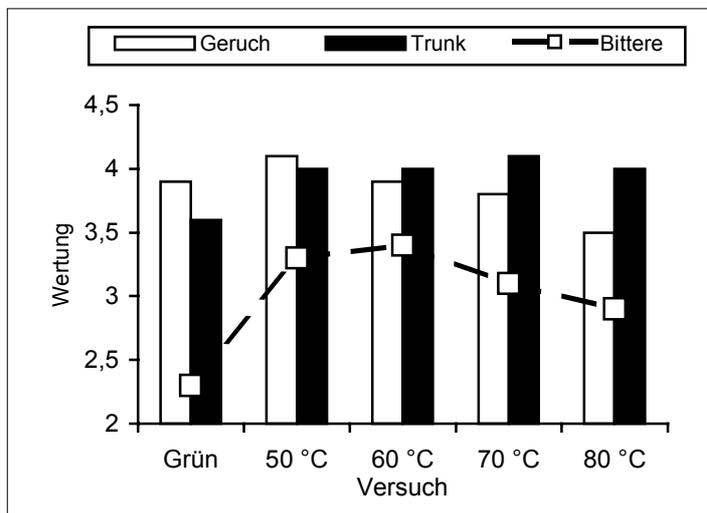


Abb. 4.62: Intensität des Hopfenaromas der Gruppe I

Die Intensität des Hopfenaromas im Geruch fällt durch eine höhere Trocknungstemperatur ab. Im Trunk sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Die Intensität der Bittere wird bei den Bieren 70 °C und 80 °C schwächer wahrgenommen. Das Bier Grün hat trotz geringerer Hopfengabe eine hohe Intensität des Hopfenaromas.

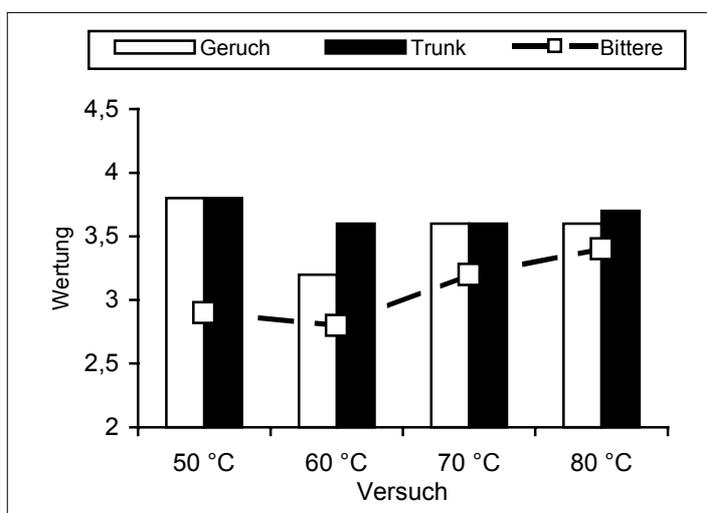


Abb. 4.63: Intensität des Hopfenaromas bei den Bieren der Gruppe I (Wiederholung der Verkostung)

Bei der Wiederholungsverkostung der Biere in Gruppe I kann man erkennen, daß die Intensität des Bieres 60 °C wiederum schwächer ausfällt als die Vergleichsbiere 50 °C, 70 °C und 80 °C. Die Intensität der Bittere wird bei dieser Verkostung in einer steigenden Tendenz von Bier 60 °C bis zu 80 °C beschrieben.

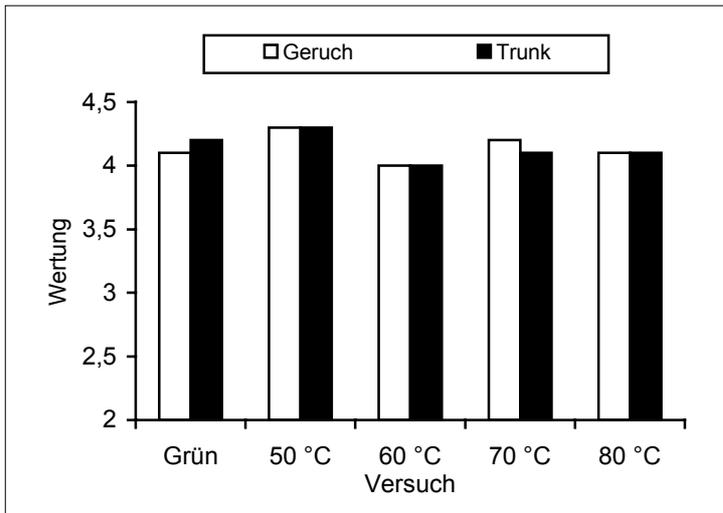


Abb. 4.64: Güte des Hopfenaromas bei der Gruppe I

Die Güte des Hopfenaromas fällt beim Bier 60 °C etwas schlechter aus. Der Trocknungsversuch mit 50 °C führt zum Bier mit der höchsten Güte des Hopfenaromas. Auch das Bier mit ungetrocknetem Hopfen erhält eine sehr gute Bewertung in der Güte des Hopfenaromas.

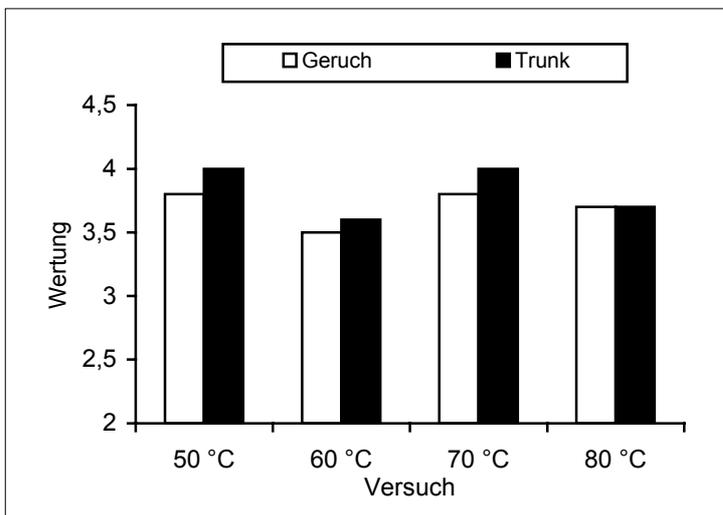


Abb. 4.65: Güte des Hopfenaromas bei den Bieren der Gruppe I (Wiederholungsverkostung)

Die Wiederholungsverkostung der Gruppe I führt bei der Bewertung der Güte des Hopfenaromas zum gleichen Ergebnis wie schon in der ersten Verkostung. Der Versuch 60 °C erhält die schlechteste Bewertung.

Der Geschmackseindruck wird mehrfach als unangenehm süßlich oder honigartig beschrieben.

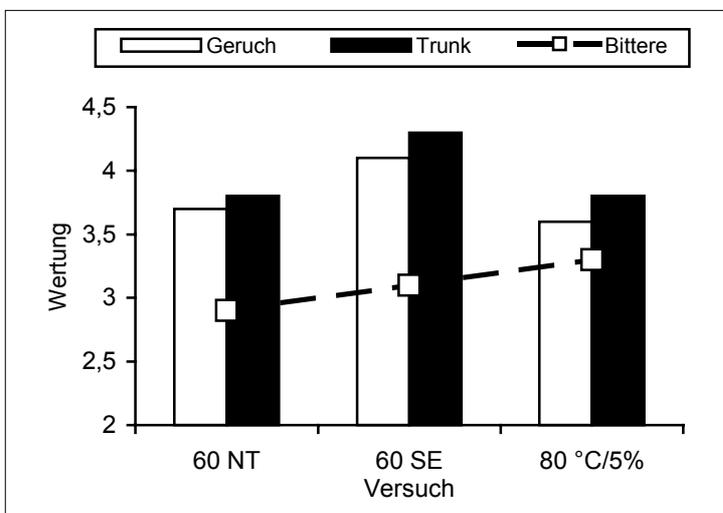


Abb. 4.66: Intensität des Hopfenaromas bei der Gruppe II

Der Verlauf der Intensität des Hopfenaromas dieser Gruppe II verhält sich wie der Gehalt an Linalool in den Hopfenpellets dieser Versuche (siehe Abb. 4.51). Die höhere Presstemperatur und die intensivere Trocknung haben einen negativen Einfluß auf die Intensität und Güte des Hopfenaromas im Bier.

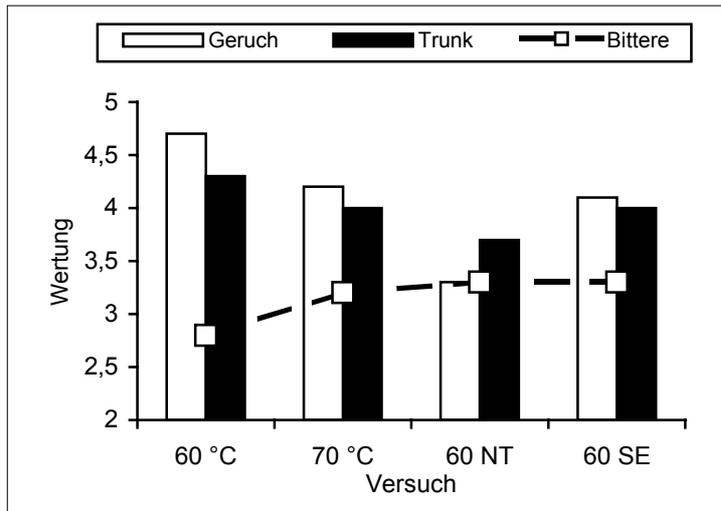


Abb. 4.67: Intensität des Hopfenaromas bei der Gruppe III

Das Bier 60 SE kann in der Bewertung der Intensität des Hopfenaromas mit den Versuchsbieren 60 °C und 70 °C verglichen werden. Bier 60 NT fällt auch in dieser Gruppenverkostung in seiner Bewertung deutlich ab.

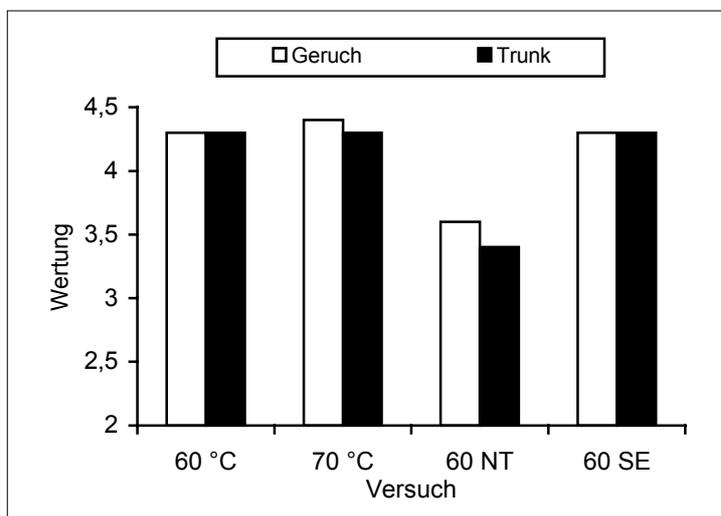


Abb. 4.68: Güte des Hopfenaromas bei der Gruppe III

Zwischen den Bieren 60 °C, 70 °C und 60 SE ist kein Unterschied in der Güte des Hopfenaromas erkennbar.

Die höhere Temperatur beim Pelletieren (Versuch 60 NT) wirkt sich deutlich negativ auf die Güte des Hopfenaromas im Bier aus.

Das Hopfenaroma des Bieres mit ungetrockneten Hopfen wird als sehr angenehm, mild und blumig bis fruchtig empfunden. Die fruchtige Note bleibt auch bis ins Bier erhalten, das mit 50 °C getrocknetem Hopfen hergestellt wurde. Im Bier 60 °C, 70 °C und 80 °C dominiert die blumige Note den Geruchs- und Geschmackseindruck.

Die Bittere wird bei den Bieren intensiverer Trocknung (80 °C/5%), höherer Presstemperatur (60 NT) und bei 80 °C Trocknungstemperatur als hart und nachhängend beschrieben.

Zur Überprüfung des Ergebnisses wurden in der Forschungsbrauerei St. Johann zwei Biere mit den Hopfenpellets 60 °C und 70 °C bei sonst gleicher Technologie hergestellt. Die Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere sind im Anhang in Tabelle AH 28 aufgeführt.

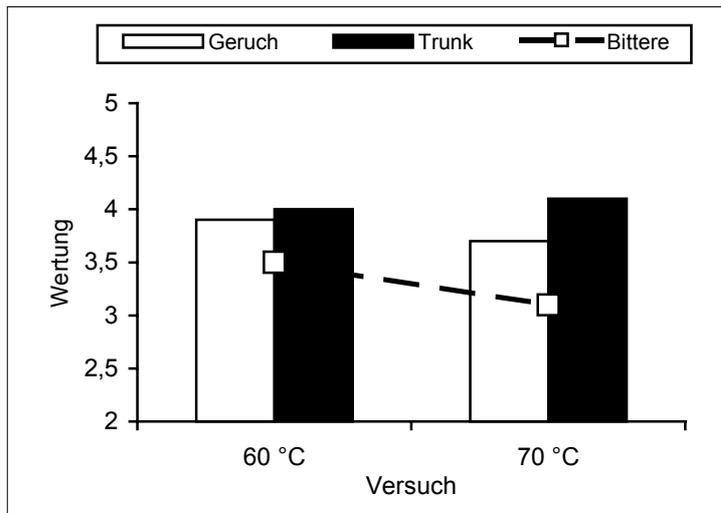


Abb. 4.69: Intensität des Hopfenaromas der Biere St.Johann

Die in St. Johann hergestellten Biere zeigen geringere Unterschiede als die Vergleichsbiere aus Weihenstephan. Die Bittere wird etwas intensiver bei Versuch 60 °C wahrgenommen. Im Trunk wird das Hopfenaroma des Bieres 70 °C tendenziell etwas höher bewertet.

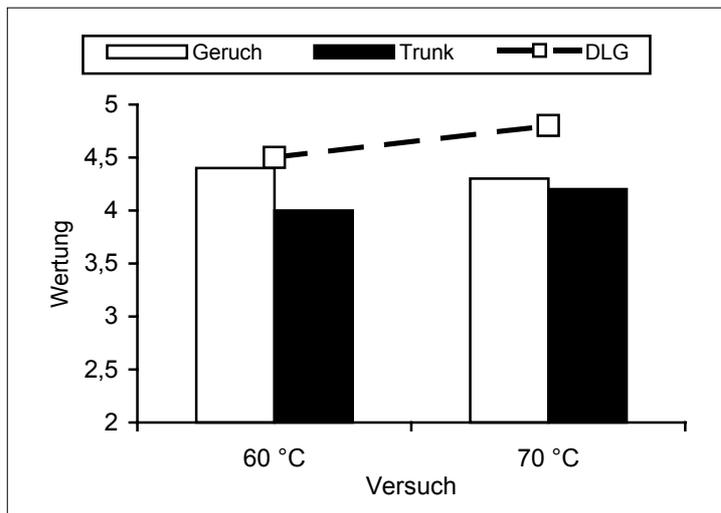


Abb. 4.70: Güte des Hopfenaromas der Biere St.Johann

Die DLG-Gesamtnote fällt bei Bier 70 °C mit 4,8 gegenüber 4,5 beim Bier 60 °C aus. Die bessere Bewertung des 70 °C - Versuches liegt an der angenehmeren Bittere. Bei Versuchsbier 60 °C wird die Bittere zwischen fein und hart eingestuft.

So kann abschließend gefolgert werden, daß die Trocknungstemperatur von 70 °C gegenüber 60 °C leichte qualitative Vorteile im Bezug auf das Hopfenaroma im Bier bringt.

Dabei muß jedoch bedacht werden, daß es sich bei dem untersuchten Hopfenmuster um Aromahopfen handelt. Eine Behandlung von Bitterhopfen mit höheren Trocknungstemperaturen hätte höhere Verluste an Alphasäure zur Folge (siehe Tabelle 4.56) und wäre somit unwirtschaftlich¹²¹.

¹²¹ Forster, A.: Brauwelt, Nr. 18, 2000, 698-703

4.5.1.5.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn der Versuchsbiere sind in Tabelle 4.69 eingetragen.

Tab. 4.69: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

	Weihenstephan								St. Johann	
	Grün	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%	60 °C	70 °C
<i>frisch</i>										
gew. Note	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Akzeptanz [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<i>forciert</i>										
gew. Note	1,3	2,0	2,1	1,7	1,7	2,2	1,9	1,6	1,7	1,5
Akzeptanz [%]	92	56	48	72	68	46	64	76	75	83

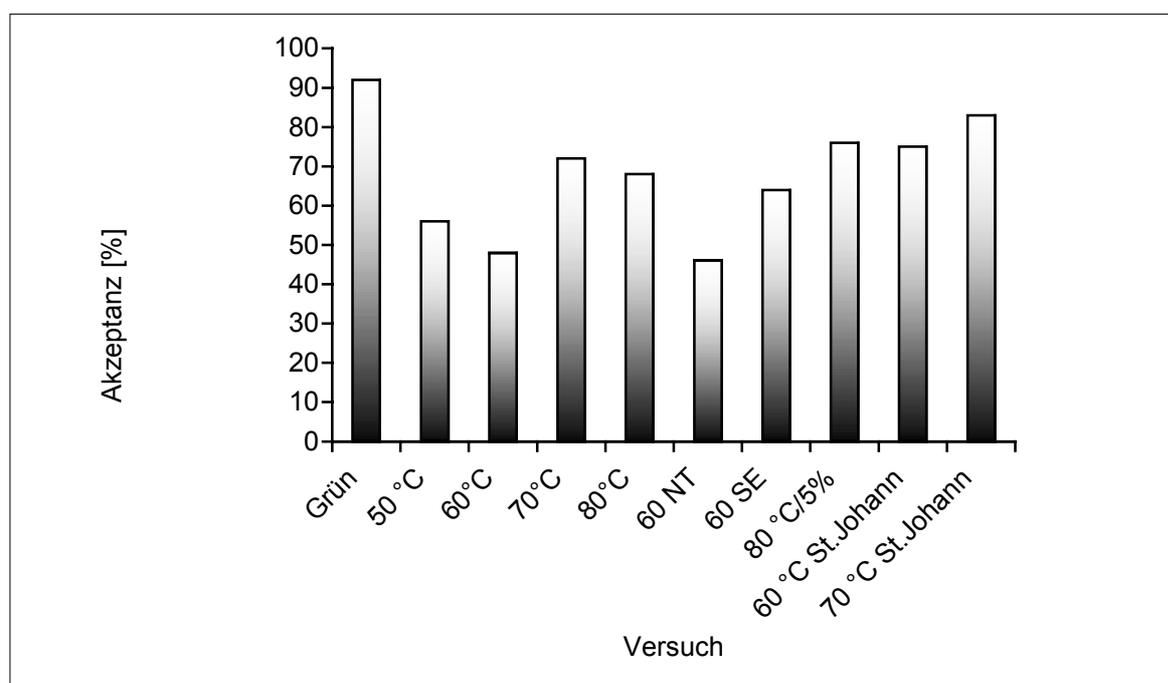


Abb. 4.71: Akzeptanz der forciert gealterten Biere

Das Bier mit ungetrocknetem Hopfen hat die beste Akzeptanz. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der hohen Lag-Time des Bieres (siehe Kapitel 4.5.1.4).

Die Trocknungstemperatur von 60 °C und die erhöhte Presstemperatur (60 NT) führen zu einer Verschlechterung der Geschmacksstabilität des Bieres. Die Auswertung der Alterungsindikatoren läßt allerdings keine deutlichen Abweichungen in den Analysenwerten erkennen (siehe auch Kapitel 4.5.1.3.2.3).

Von Bier 60 °C auf 70 °C ist eine deutliche Zunahme der Akzeptanz der forciert gealterten Biere festzustellen, die zwar in den Bieren aus St. Johann ihre Bestätigung findet, aber nicht mehr so groß ausfällt.

Die von ZEISIG¹²² vermutete Schädigung des Hopfens bei einer Erhöhung der Trocknungstemperatur unter Beibehaltung der Luftgeschwindigkeit, wie in dieser Versuchsanstellung verwendet, kann in Bezug auf die Geschmackstabilität der Biere 80 °C und 80 °C/5% nicht bestätigt werden.

Ein späterer Erntezeitpunkt des Hopfens (60 SE) wirkt sich nicht negativ auf die Akzeptanz forciert gealterter Biere aus.

4.5.1.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Auswirkungen verschiedener Parameter während bzw. nach der Hopfenernte auf den Hopfen und das resultierende Hopfenaroma im Bier sollten untersucht werden. Dazu wurden in einer Praxisdarre Hopfenchargen der Sorte Hallertauer Hersbrucker unter verschiedenen Bedingungen getrocknet und zu Pellets weiterverarbeitet. Die so hergestellten Pellets Typ 90 wurden in Brauversuchen eingesetzt.

Die *Versuchsparameter* lassen sich wie folgt darstellen:

- ★ Grüner (ungetrockneter) Hopfen
- ★ 50 °C Trocknungstemperatur
- ★ 60 °C Trocknungstemperatur
- ★ 70 °C Trocknungstemperatur
- ★ 80 °C Trocknungstemperatur
- ★ 60 °C Trocknungstemperatur und höherer Presstemperatur beim Pelletieren
- ★ 60 °C Trocknungstemperatur und 7 Tage späterer Erntezeitpunkt
- ★ 80 °C Trocknungstemperatur mit Übertrocknung

¹²² Zeisig, H.-D.: TU München, Freising, Dissertation 1970

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden die Brauversuche mit Hopfenmustern aus 60 °C und 70 °C Trocknungstemperaturen in der Forschungsbrauerei St. Johann parallel durchgeführt.

Ziel der Untersuchungen war es, anhand ausgewählter analytischer und sensorischer Parameter eine mögliche Schädigung wertgebender Inhaltsstoffe des Hopfens zu verfolgen. Auch die im fertigen Bier resultierende Geschmacksstabilität wurde in die Untersuchungen mit einbezogen. Gleichzeitig sollte der sensorische Eindruck der Versuchsbiere über das spezifische Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere differenziert werden.

Die Trocknungsbedingungen in der Hopfendarre wurden über ein computergesteuertes Meßdatenerfassungssystem aufgezeichnet und ausgewertet.

Die Auswirkungen auf den **HOPFEN** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ☛ Eine Temperaturerhöhung auf 80 °C führt zu Verlusten von 38 % an Alphasäure im Vergleich zu 60 °C. Eine Trocknung mit einer niedrigeren Temperatur von 50 °C führt dagegen zu einer Verringerung von 29 %. Eine um 9 K höhere Presstemperatur läßt die Konzentration an Alphasäure um 10 % und die bewußte Übertrocknung bei 80 °C um 20 % geringer als bei Versuch 60 °C ausfallen .
- ☛ Die Verteilung des Co-, N- und Ad-Humulon ändert sich durch die verschiedenen Behandlungen nicht.
- ☛ Myrcen und Linalool werden von STEINHAUS als Leitsubstanzen für das Hopfenaroma postuliert. Aus diesem Grund sollte bei der Analyse der Hopfenaromastoffe besonderes Interesse auf diese beiden Verbindungen gelegt werden. Myrcen eignet sich als Indikator für leicht flüchtige Substanzen, spielt aber für das Hopfenaroma von Bier im Normalfall keine Rolle (Dissertation FRITSCH). Durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur reduziert sich der Myrcengehalt um bis zu 29 %. Bei Anwendung eines späteren Erntezeitpunktes werden ebenso wie bei höheren Pelletiertemperaturen nur geringe Myrcenverluste festgestellt.
- ☛ Zur Bestimmung der Linaloolkonzentration wurde eine von THUM parallel entwickelte Analysenmethode verwendet. Es handelt sich hierbei um eine Kombination von

Festphasenextraktion und GC-FID. Die höchste Konzentration an Linalool wurde mit 34,8 µg/g im Hopfen der niedrigsten Trocknungstemperatur (50 °C) gemessen. Die Temperaturen 60 °C, 70 °C und 80 °C zeigen bei der Linaloolkonzentration einen anderen Verlauf wie beim Myrcengehalt. Die Temperatur von 70 °C führt zu einer Zunahme an Linalool im Hopfen im Vergleich zu 60 °C. GOLDSTEIN weist in einer Arbeit auf glycosidisch gebundenes Linalool hin. Möglicherweise sind bei Temperaturen im Bereich von 70 °C bis 80 °C Glucosidasen bis zu einem bestimmten Wassergehalt aktiv, und führen so indirekt zu einem Anstieg des Linaloolgehaltes im Hopfen. Die stärksten Verluste an Linalool treten durch eine Falschbehandlung des Hopfens beim Pelletieren auf. Der Gehalt reduziert sich dabei um 29 %. Ein späterer Erntezeitpunkt wirkt sich wie die Übertrocknung bei 80 °C nur geringfügig verringernd auf die Menge an Linalool im Hopfen aus.

- Durch die verschiedenen Einflüsse wie Trocknungstemperatur, Erntezeitpunkt oder Presstemperatur bleibt die Enantiomerenverteilung von Linalool im Hopfenprodukt unverändert. Die Anteile von R-(-)-Linalool betragen 94 % gegenüber S-(+)-Linalool mit 6 %.
- Die Polyphenole im Hopfen wurden mittels HPLC-DAD bestimmt. Höhere Trocknungstemperaturen schädigen die Polyphenole und führen zu einer Abnahme. Bei Verwendung höherer Pelletiertemperaturen kann nur ein geringer Unterschied zur normalen Behandlung des Hopfens erkannt werden. Das Ernten zu einem späteren Zeitpunkt ist dem Trocknen mit der höchsten Temperatur von 80 °C gleichzusetzen und zeigt die größten Polyphenolverluste.

Die Ergebnisse der **WÜRZE- und BIERANALYSEN** können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die Erhöhung der Trocknungstemperatur von 50 °C auf 80 °C hat eine Abnahme der Gesamtpolyphenole in der Würze und im Bier zur Folge. Höhere Presstemperaturen und eine bewußte Übertrocknung des Hopfens führen in Würze und im Bier ebenso wie ein späterer Erntezeitpunkt zu keinen Unterschieden im Gesamtpolyphenolgehalt im Vergleich zu Versuch 60 °C.

- Die in den Würzen vorhandenen höheren Iso- α -Säuregehalte bei den Versuchen 50 °C und 60 NT gleichen sich bis zu den Bieren den anderen Versuchen an. Bei den Bieren mit später geerntetem (60 SE) und übertrocknetem Hopfen (80 °C/5%) ist dagegen eine Zunahme an Iso- α -Säure gegenüber den anderen Bieren feststellbar. Das Bier 60 °C St. Johann weist eine um 7,5 % höhere Alphasäurekonzentration auf als Bier 70 °C.

- Die Konzentration an Linalool im Bier wurde über eine Kombination aus Festphasenextraktion und GC-MS bestimmt. Dabei zeigt sich eine ähnliche Tendenz wie beim Hopfen. Das Bier mit dem Hopfen der niedrigsten Trocknungstemperatur von 50 °C hat die höchste Linaloolkonzentration von 92,9 $\mu\text{g/l}$. Die erhöhte Presstemperatur beim Pelletieren wirkt sich verringernd auf die Menge an Linalool im Bier aus. Im Gegensatz dazu steigt sie von 60 °C auf 70 °C an und fällt bei 80 °C wieder ab.
Die Zunahme an Linalool im Bier 60 SE im Vergleich zu Bier 60 °C könnte darauf hindeuten, daß glycosidisch gebundenes Linalool freigesetzt wurde. Zum einen mußte aufgrund einer geringeren α -Säuremenge im Hopfenprodukt eine höhere Hopfengabe (mehr Blattmaterial) dosiert werden, andererseits könnten auch physiologische Vorgänge des Hopfens dafür verantwortlich sein.
Das Bier mit ungetrocknetem Hopfen liegt mit seinem Linaloolgehalt von 25,7 $\mu\text{g/l}$ immer noch deutlich über dem Schwellenwert von 5 $\mu\text{g/l}$.

- Aus der Analyse der Alterungsindikatoren läßt sich keine Tendenz ableiten. Die Schwankungen liegen im Bereich der Fehlergrenzen im Verlauf der Bierbereitung, Abfüllung und forcierten Alterung bis zur Analyse und können somit vernachlässigt werden.

- Die endogene antioxidative Aktivität von Bier ist bei dem Versuchssud mit ungetrocknetem Hopfen am besten. Die Lag-Time verringert sich durch den Trocknungsprozess des Hopfens um 50 %. Vergleicht man die Temperaturen von 50 °C bis 80 °C, so kann - verursacht durch die höheren Temperaturen - eine weitere Abnahme der Lag-Time um 27 % gemessen werden.

- Die Verkostung der Biere wurde wegen des großen Probenumfangs in mehrere Gruppen unterteilt. So ist es möglich, bestimmte Versuche direkt miteinander zu vergleichen. Beim Vergleich der Versuchsbiere mit unterschiedlichen Temperaturen wird der Versuch mit

50 °C knapp vor dem 70 °C Versuch bevorzugt. Die in der Praxis übliche Temperatur von 60 °C liegt in der Bewertung des Hopfenaromas qualitativ unter dem Versuchsbier 70 °C. Auch ein direkter Vergleich des Versuchsansatzes 60 °C und 70 °C in der Forschungsbrauerei St. Johann deutet auf ein leicht besseres Hopfenaroma im Bier hin. Ausschlaggebend in der Gesamtbewertung ist hier eine Abwertung der Bittere des 60 °C Bieres, die etwas hart erscheint.

Ein späterer Erntezeitpunkt des Hopfens hat auf das Hopfenaroma im Bier keine negativen Auswirkungen. Das Bier 60 SE liegt in der Intensität und Güte des Hopfenaromas auf dem sehr hohen Niveau des Bieres 70 °C.

Sensorisch negativ hat sich die Erhöhung der Presstemperatur und die Übertrocknung bei 80 °C auf das Hopfenaroma im Bier ausgewirkt. Die Biere fallen nicht nur durch eine harte, nachhängende Bittere, sondern auch durch ein schwächer ausgeprägtes Hopfenaroma auf. Das mit ungetrocknetem Hopfen hergestellte Bier erhält trotz seiner geringeren Hopfengabe sehr hohe Bewertungen des Hopfenaromas, welches als angenehm blumig bis fruchtig beschrieben wird. Die fruchtige Note ist auch bei der Bewertung des Bieres 50 °C zu finden. In den Bieren 60 °C bis 80 °C dominiert die blumige Note den Geruchs- und Geschmackseindruck.

- ➔ Die Geschmacksstabilität des Bieres mit grünem Hopfen ist am höchsten. Die Trocknungstemperatur von 50 °C, 60 °C und die höhere Presstemperatur wirken sich negativ auf die Akzeptanz der forciert gealterten Biere aus. Von Bier 60 °C auf 70 °C ist eine deutliche Zunahme der Geschmacksstabilität zu erkennen, die sich in den Bieren aus St. Johann zwar bestätigt, aber nicht mehr so deutlich ausfällt. Der spätere Erntezeitpunkt wirkt sich positiv auf die Akzeptanz des gealterten Bieres aus.

Die von Zeisig vermutete Schädigung des Hopfens bei einer Erhöhung der Trocknungstemperatur unter Beibehaltung der Luftgeschwindigkeit, wie sie in dieser Versuchsanstellung verwendet wurde, kann in Bezug auf die Geschmacksstabilität der Biere 80 °C und 80 °C/5% nicht bestätigt werden.

So kann abschließend gefolgert werden, daß für *Aromahopfen* die Trocknungstemperatur von 70 °C gegenüber 60 °C leichte qualitative Vorteile im Bezug auf das Hopfenaroma im Bier zeigt.

4.5.2 Hopfensorten und Anbaugebiete

4.5.2.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Das Angebot an Aromahopfsorten ist sehr umfangreich. Der Praktiker wählt beim Einkauf den Aromahopfen nach unterschiedlichen Gesichtspunkten aus. So spielen Eigenschaften wie Aromaqualität, Alphasäuregehalt, Co-Humulongehalt, Anbaugebiet, Preis und spezielle chemische Charakteristika wie z.B. die Zusammensetzung und Menge der Polyphenole im Hopfen eine wichtige Rolle für die Wahl einer bestimmten Sorte.

Zur genauen Charakterisierung der Aromaqualität einer Hopfensorte und des zu erwartenden Hopfenaromas im Bier fehlen bislang noch geeignete Parameter. Aus diesem Grund wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der verschiedene Aromahopfen beim Brauprozess eingesetzt wurden. Von zwei Aromasorten wurde der Einfluß des Anbaugebietes untersucht. Hierzu wurden Aromahopfen aus drei verschiedenen Hopfenbaugebieten ausgewählt.

Aus den Daten der Hopfenanalysen und der sensorischen wie auch analytischen Bewertung des Hopfenaromas in den Bieren sollten neue Erkenntnisse zur genaueren Charakterisierung von Aromahopfsorten gewonnen werden.

In der nachfolgenden Tabelle 4.70 werden die verschiedenen Hopfensorten dieser Versuchsreihe beschrieben.

Tab. 4.70: Übersicht zum Versuch Hopfensorten und Anbaugebiete

Versuch	Hopfensorte	Anbaugebiet	Hopfenprodukt
Sorte 1	Hallertauer	Hallertau	Pellets Typ 90
Sorte 2	Hallertauer	Tettnang	Pellets Typ 45
Sorte 3	Hallertauer	Spalt	Pellets Typ 45
Sorte 4	Hersbrucker	Hersbruck	Pellets Typ 45
Sorte 5	Hersbrucker	Hallertau	Pellets Typ 45
Sorte 6	Hersbrucker	Spalt	Pellets Typ 45
Sorte 7	Tettnanger	Tettnang	Pellets Typ 45
Sorte 8	Steirer Golding	Slowenien u. Steiermark	Pellets Typ 45
Sorte 9	Spalter Select	Hallertau	Pellets Typ 45

Die Hopfengabe wurde mit 140 mg α -Säure/l AW in 2 Teilgaben dosiert. In der Tabelle 4.71 wird die Aufteilung der Hopfengabe aufgezeigt. Die Gesamtkochzeit betrug 75 min.

Tab. 4.71: Aufteilung der Hopfengabe beim Versuch Hopfensorte und Anbauggebiete

	Zeitpunkt der Gabe	Menge der Gabe
I. Gabe	Kochbeginn	90 mg α -Säure/l AW
II. Gabe	Whirlpool	50 mg α -Säure/l AW

Die Whirlpooltemperatur wurde bei dieser Versuchsreihe auf 70 °C während der 40 min. dauernden Rast eingestellt.

Für die 9 Sude wurde eine einheitliche Charge Pilsner Malz der Fa. Weyermann verwendet. Die Daten der Malzanalyse sind im Tabellenanhang AH 7 eingetragen.

4.5.2.2 Hopfenanalysen

4.5.2.2.1 Chemisch-technische Analysen

Die Konduktometerwerte der eingesetzten Hopfenproben sind in der Tabelle 4.72 aufgeführt.

Tab. 4.72: Konduktometerwerte [%] der Hopfenproben beim Versuch Hopfensorten und Anbauggebiete

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
KW	4,4	7,9	8,0	6,0	6,0	8,0	7,5	11,0	10,0

Die Konduktometerwerte der Hopfenmuster schwanken von 4,4 % bis 11,0 %. Diese Schwankungen im Alphasäuregehalt sind sorten- und produktbedingt.

4.5.2.2.2 Chromatographische Analysen

4.5.2.2.2.1 Linalool im Hopfen

Die Linaloolkonzentration in den Hopfenproben wurde mittels Festphasenextraktion/GC-FID ermittelt (Methode THUM; Kap. 3.1.2.12). Die Ergebnisse dieser Analyse werden in Tabelle 4.73 gezeigt.

Tab. 4.73: Linaloolkonzentration [$\mu\text{g/g}$] im Hopfen zum Versuch Hopfensorten und Anbaugebiete

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Linalool	24,6	38,9	23,0	35,7	32,9	24,4	21,3	86,5	46,5

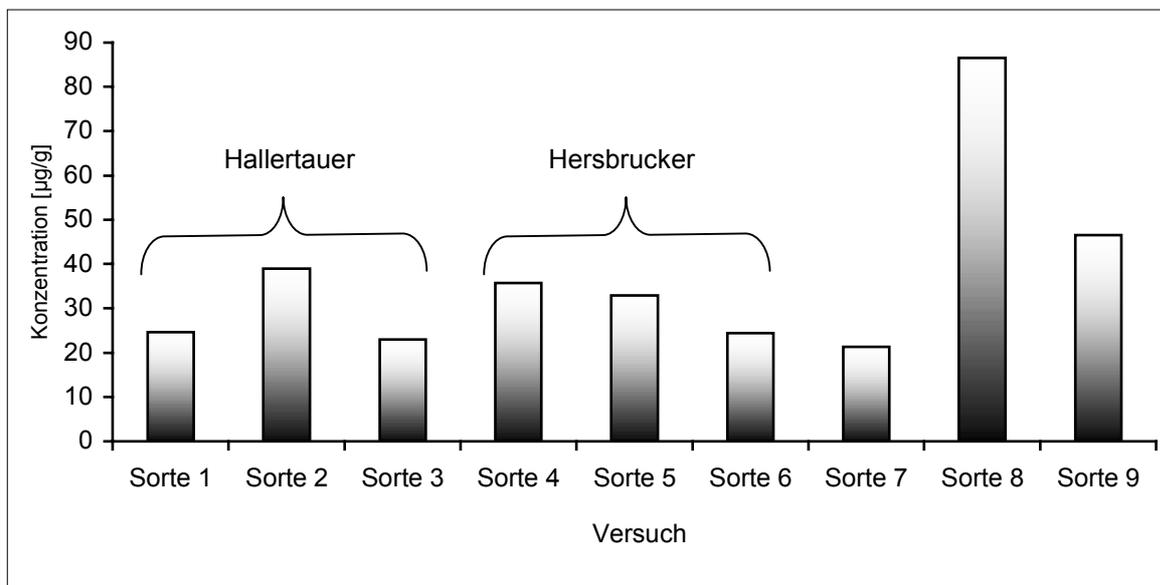


Abb. 4. 72: Linaloolgehalt im Hopfen bei Versuch Hopfensorten und Anbaugebiete

Die Sorte 8 weist mit 86,5 $\mu\text{g/g}$ die höchste Konzentration an Linalool im Hopfen auf. Dieser Wert liegt um mehr als 400 % über dem minimalen Gehalt an Linalool im Hopfen dieser Versuchsreihe. Die hohen Schwankungen der Linaloolkonzentration haben bei gleicher α -Säuredosage erhebliche sensorische Auswirkungen auf das Hopfenaroma der daraus hergestellten Biere (siehe Kap. 4.5.2.4.1). In Kap. 4.4.5 konnte gezeigt werden, daß es sinnvoller ist, späte Hopfengaben über den Gehalt an Linalool zu berechnen. Das zu erwartende Hopfenaroma im Bier 8 müßte nach bisherigen Ergebnissen also deutlich blumig ausfallen. Betrachtet man die Sorten 1 – 3 und 4 - 6, so kann man erkennen, daß auch bei

gleichen Hopfensorten aus verschiedenen Anbaugebieten deutliche Unterschiede im Gehalt an Linalool gemessen werden.

4.5.2.2.2 Chirale Verteilung von Linalool im Hopfen

Mit Hilfe dieser Analyse sollte die Frage geklärt werden, ob sich die Enantiomerenverteilung von Linalool im Hopfen innerhalb einer Sorte aus verschiedenen Anbaugebieten ändert oder ob Unterschiede bei den einzelnen Aromasorten zu erkennen sind. Die Auswertungen der Analysen sind in der Tabelle 4.74 wiederzufinden.

Tab. 4.74: Enantiomerenverteilung [%] von Linalool im Hopfen

Versuch	R-(-)-Linalool	S-(+)-Linalool	Hopfensorte
Sorte 1	92,9	7,1	Hallertauer
Sorte 2	93,0	7,0	
Sorte 3	93,4	6,6	
Sorte 4	94,1	5,9	Hersbrucker
Sorte 5	93,5	6,5	
Sorte 6	93,5	6,5	
Sorte 7	92,3	7,7	Tettnanger
Sorte 8	92,5	7,5	Steirer Golding
Sorte 9	93,5	6,5	Spalter Select

Die Enantiomerenverteilung von Linalool im Hopfen schwankt zwischen den Aromasorten von 92,3% bis 94,1 % Anteilen an R-(-)-Linalool. Die unterschiedlichen Anbaugebiete haben ebenfalls nur sehr geringen Einfluß auf die chirale Verteilung von Linalool im Hopfen.

4.5.2.3 Würze- und Bieranalysen

4.5.2.3.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Anstellwürzen (Kühlmitte) und Biere sind in Tabelle 4.75 und Tabelle 4.76 wiedergegeben.

Würzen

Tab. 4.75: Chemisch-technische Analysen der Würzen

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Stw. [GG.-%]	12,48	13,23	13,26	12,95	12,69	12,39	12,95	12,39	12,48
Farbe (photometr.) [EBC]	9,3	9,1	9,1	9,5	9,3	9,8	11,1	9,9	10,2
pH	5,81	5,74	5,77	5,76	5,74	5,80	5,51	5,76	5,73
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	96	94	93	97	97	96	96	95	94
Bittereinheiten [BU]	54	53	54	64	47	53	55	47	51
Ges.-Polyph. [mg/l]*	168	154	162	258	238	246	264	231	238
Anthocyanogene [mg/l]*	102	88	90	91	87	90	95	84	95
Tannoinde [mg PVP/l]*	175	132	147	110	95	110	120	104	115
TBZ	24,6	26,5	25,6	24,2	23,8	22,7	19,8	22,3	21,2

* bezogen auf 12 GG.-%

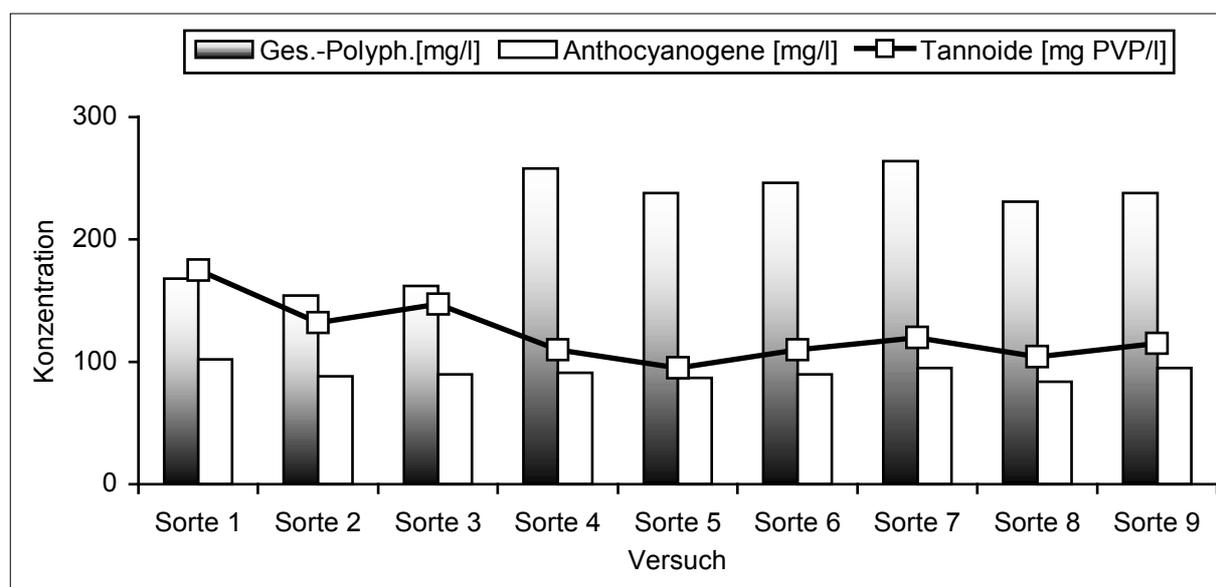


Abb. 4.73: Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tannoinde in den Anstellwürzen

Der Gesamtpolyphenolgehalt in den Anstellwürzen liegt innerhalb einer Aromasorte auf annähernd gleichen Niveau. Zwischen den Hopfensorten treten deutliche Unterschiede auf, die auch aus der Hopfendosage nach α -Säure resultieren. Sorte 1 bis 3 hat die niedrigste Konzentration an Gesamtpolyphenolen innerhalb dieser Versuchsreihe. Die Unterschiede der Sorten 4 bis 9 sind nicht so ausgeprägt.

Bei der Menge an Anthocyanogenen in den Würzen kann kein signifikanter Unterschied erkannt werden.

Die Tannoidgehalte fallen in der Würze der Sorte 1 am höchsten aus. Anstellwürzen der Hopfensorte Hallertauer in der Gruppe Sorte 1 bis 3 weisen eine höhere Tannoidkonzentration wie die Würzen der Sorten 4 bis 9 auf.

Biere

Tab. 4.76: Chemisch-technische Analysen der Biere

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Extrakt [GG.-%]	12,21	12,40	12,21	12,39	12,18	12,23	12,37	12,44	12,38
Alkohol [Vol.-%]	5,41	5,44	5,30	5,47	5,34	5,42	5,45	5,47	5,29
Farbe (photometr.) [EBC]	5,7	5,5	5,2	5,5	5,5	5,2	5,5	5,5	5,5
pH	5,04	4,88	4,8	4,88	4,81	4,86	4,86	4,92	4,89
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	75	76	72	72	74	71	72	78	77
Bittereinheiten [BU]	28	26	24	30	25	25	24	23	24
Ges.-Polyph. [mg/l]*	226	200	200	212	195	177	196	173	191
Anthocyanogene [mg/l]*	35	33	32	61	62	61	61	51	56
Tannoiden [mg PVP/l]*	30	30	36	36	41	32	36	23	30
TBZ	16,5	16,2	16,4	16,4	16,3	16,1	16,9	14,5	15,5
Schaum R&C	96	97	106	100	90	107	87	98	101

* bezogen auf 12 GG.-%

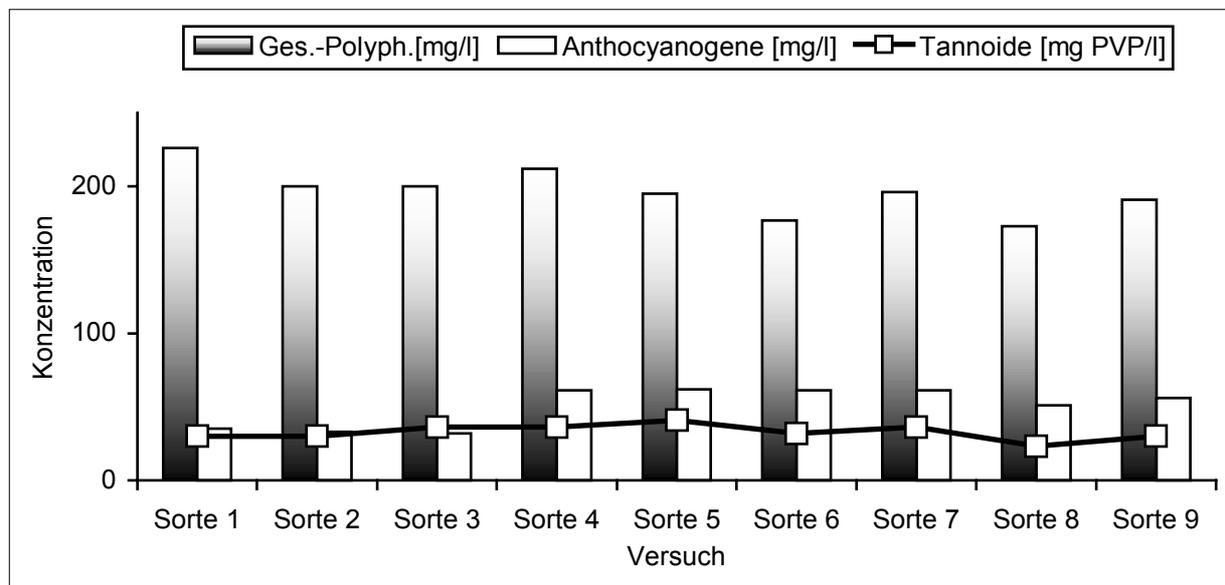


Abb. 4.74: Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tannoiden in den Bieren

Im Bier der Sorte 1 wird die höchste Gesamtpolyphenolkonzentration gefunden. Dieses Ergebnis ist zum einen auf die α -Säure bezogene Hopfendosage und zum anderen auf das

Hopfenprodukt (Typ 90) zurückzuführen. Der pH-Wert des Bieres 1 liegt unnatürlich hoch. Die Tannoidmenge der Biere zeigt keine größeren Abweichungen unter den Versuchen. Bei den Gehalten an Anthocyanogenen ist ein Abfallen der Werte in der Sorte 1 bis 3 im Vergleich zu den anderen Bieren zu erkennen. Die Biere mit der Sorte Hersbrucker haben annähernd die doppelte Menge Anthocyanogene als die Biere, die mit der Aromasorte Hallertauer gebraut wurden.

4.5.2.3.2 Chromatographische Analysen

4.5.2.3.2.1 HPLC-Bitterstoffanalysen

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalyse der Würzen und Biere sind in der nachfolgenden Tabelle 4.77 aufgelistet.

Tab. 4.77: HPLC-Bitterstoffanalyse [mg/l] der Würzen und Biere zum Versuch Hopfensorten und Anbaugebiete

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Würze									
Iso- α -Säure	31,5	30,8	33,1	34,1	26,7	36,0	36,7	32,9	34,9
α -Säure	28,7	31,3	37,3	31,4	25,8	35,5	30,0	24,6	23,7
Bier									
Iso- α -Säure	22,7	21,8	22,9	26,2	20,5	27,9	25,8	24,8	25,9
α -Säure	1,2	0,9	0,7	3,5	1,6	3,0	1,8	1,2	1,1

Obwohl die Berechnung der Hopfengabe auf die gleiche Ausbeute an Bitterstoffen ausgelegt war, kann man aus der HPLC-Bitterstoffanalyse eine Abweichung der Konzentration an Iso- α -Säuren (siehe Abb. 4.75) um bis zu 37 % in den Würzen und bis zu 36 % in den Versuchsbieren erkennen. Die relativ hohen Unterschiede dürften nicht anlagenbedingt sein, da bei der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung (Siehe Kap. 4.3) ein Variationskoeffizient von 3,9 % für Würze und 1,1 % für Bier in den Iso- α -Säurekonzentrationen ermittelt wurde. Die Biere 4 und 6 fallen durch hohe Konzentrationen an α -Säure auf.

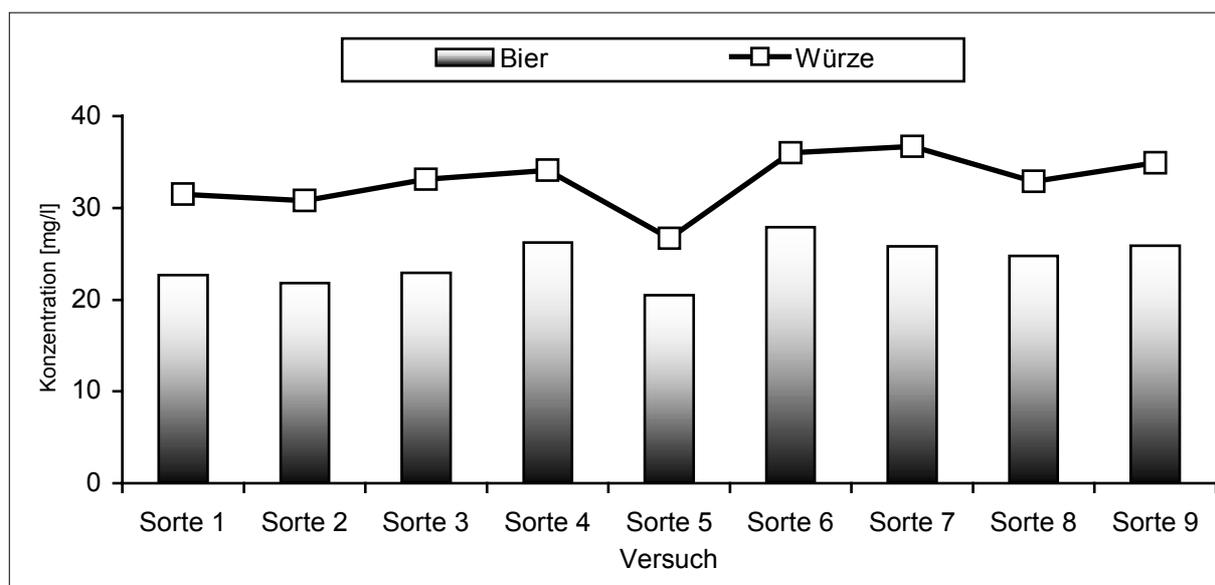


Abb. 4.75: Iso- α -Säure in den Würzen und in den Bieren

4.5.2.3.2 Bieraromastoffe

Die Ergebnisse der Analyse der Bieraromastoffe gehen aus Tabelle AH 29 hervor. Dabei ist bei den Konzentrationen der Aromastoffe Ethylacetat und Hexansäureethylester eine Schwankung, die nach momentanem Kenntnisstand auf eine ungleichmäßige Gärung zurückzuführen ist, feststellbar.

Biere der Sorte 5, 7, und 8 zeigen erhöhte Konzentrationen an Ethylacetat und Hexansäureethylester im Vergleich zu den restlichen Bieren dieser Versuchsreihe. Die beiden Ester tragen mit einem Aromawert von 2,5 (Ethylacetat) und 2,2 (Hexansäureethylester) zum fruchtigen Aroma dieser Biere bei.

Unter der Hopfensorte Hallertauer kann bei den Bieren 1 bis 3 kein eindeutiger Unterschied erkannt werden. Im Gegensatz dazu fällt bei der Aromasorte Hersbrucker das Bier 5 durch höhere Gehalte an Ethylacetat und Hexansäureethylester auf.

4.5.2.3.3 Linalool im Bier

Die Linaloolkonzentration im Bier wurde mittels Festphasenextraktion / GC-MS (Kap. 3.1.2.2) bestimmt. Die Auswertung der Analysenergebnisse sind in die nachfolgende Tabelle 4.78 eingetragen. Aus Gründen der Praxisnähe wurde die Hopfengabe dieser Versuchsreihe

nach α -Säure dosiert. Um jedoch die Auswirkungen nachvollziehen zu können, die die Versuchsanstellung auf vergleichbare Mengen an Hopfen (Massenanteil) hatte, wird eine auf den mittleren Gehalt an α -Säure korrigierte Tabelle berechnet.

Tab. 4.78: Linaloolgehalt [$\mu\text{g/l}$] im Bier der Versuchsreihe Hopfensorten und Anbauggebiete

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Linalool	48,9	57,2	38,8	75,2	45,2	38,7	36,1	123,9	49,5
Linalool*	28,1	59,1	40,6	59,0	35,5	40,5	35,4	178,3	64,8

* korrigiert auf 7,6 % Konduktometerwert

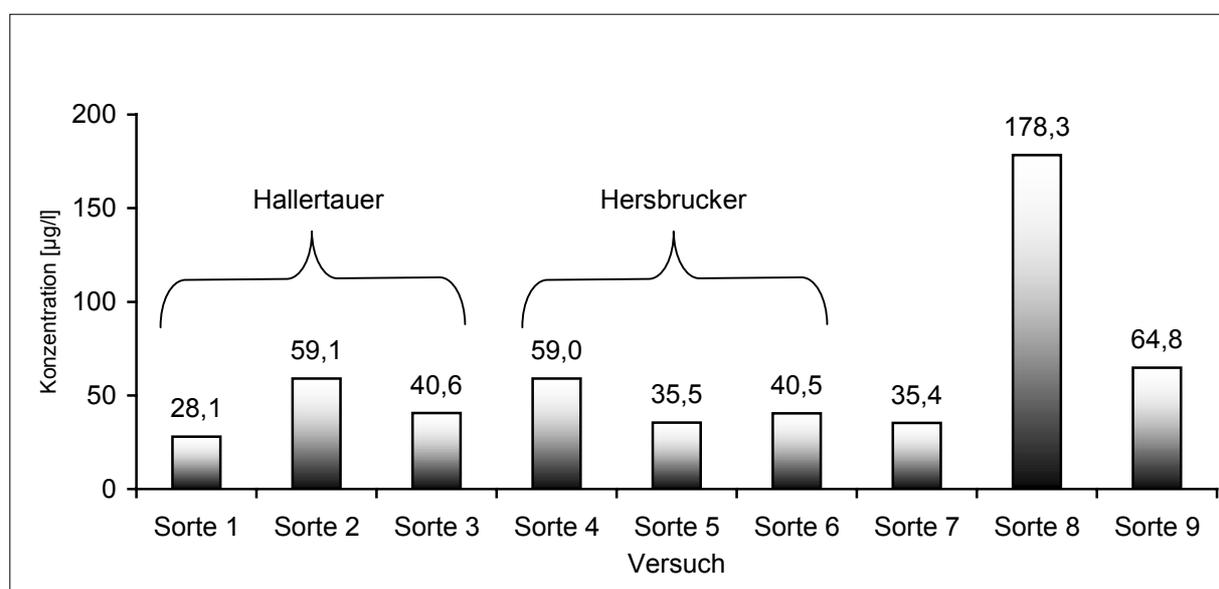


Abb. 4.76: Linaloolgehalt im Bier (korrigiert auf 7,6 % KW)

Die auf 7,6 % KW korrigierte Linaloolkonzentration im Bier korreliert ($r = 0,97$) mit den Gehalten im Hopfenprodukt. Die praxisnahe Betrachtung der Hopfendosage über die gleiche Menge an dosierter α -Säure führt zu einer Korrelation zwischen Linaloolgehalt des Hopfens und des damit hergestellten Bieres von $r = 0,92$. Die zu erwartenden Unterschiede innerhalb einer Hopfensorte wie bei Sorte 1-3 und Sorte 4-6 lassen sich somit aus der Bestimmung der Linaloolkonzentration des Hopfens bereits ableiten.

Die Sorte Steirer Golding (Sorte 8) führt zum Bier mit der höchsten Linaloolkonzentration von $178,3 \mu\text{g/l}$. Die Verwendung einer Hopfensorte aus unterschiedlichen Anbaugebieten kann zu einer Schwankung der Linaloolmenge um 110 % im Bier führen. Die Auswirkungen auf die sensorische Bewertung der Biere werden im Kapitel 4.5.2.4 näher erläutert.

4.5.2.3.2.4 Chirale Verteilung von Linalool im Bier

Die Biere dieser Versuchsreihe wurden auf deren chirale Verteilung von Linalool untersucht. Auf diese Weise sollten Erkenntnisse über den Einfluß des Anbaugebietes und verschiedene Hopfensorten auf die Enantiomerenverteilung des Linalool gewonnen werden. Die folgende Tabelle 4.79 zeigt das Ergebnis dieser Analyse.

Tab. 4.79: Enantiomerenverteilung [%] von Linalool im Bier

Versuch	R-(-)-Linalool	S-(+)-Linalool	Hopfensorte
Sorte 1	93,0	7,0	Hallertauer
Sorte 2	93,1	6,9	
Sorte 3	92,8	7,2	
Sorte 4	94,2	5,8	Hersbrucker
Sorte 5	94,2	5,8	
Sorte 6	93,4	6,6	
Sorte 7	92,3	7,7	Tettnanger
Sorte 8	93,4	6,6	Steirer Golding
Sorte 9	93,9	6,1	Spalter Select

Biere mit Hersbrucker Hopfen (Sorte 4-6) haben einen gemittelten Anteil von 93,9 % an R-(-)-Linalool. Biere gebraut mit der Aromasorte Hallertauer (Sorte 1-3) weisen im Durchschnitt einen 93 %-igen Anteil der R-(-)-Form des Linalool auf.

Das Bier Sorte 7 hat mit 92,3 % den geringsten R-(-)-Anteil an Linalool in der Versuchsreihe.

Somit kann zusammengefaßt werden, daß die Biere innerhalb einer Aromasorte annähernd die gleiche Enantiomerenverteilung aufweisen. Zwischen den verschiedenen Aromasorten sind Schwankungen von bis zu 1,9 % beider chiraler Formen des Linalool erkennbar.

4.5.2.3.2.5 Alterungsindikatoren

In den nachfolgenden Abbildungen 4.77 bis 4.79 sind die Summen der Alterungsindikatoren der Versuchsreihe abgebildet. Die Analysenergebnisse der einzelnen Indikatoren werden detailliert im Tabellenanhang AH 30 bis AH 31 aufgeführt.

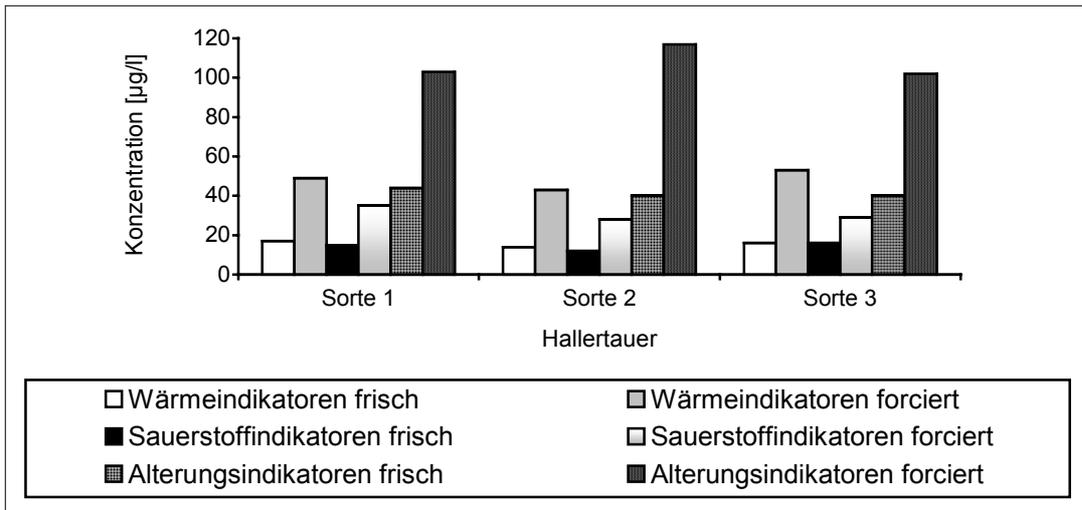


Abb. 4.77: Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere

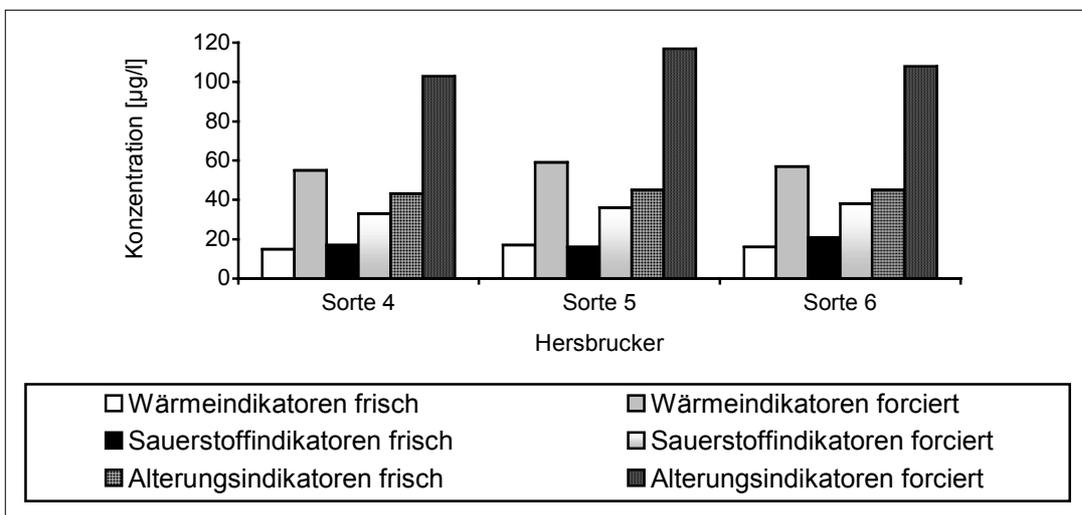


Abb. 4.78: Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere

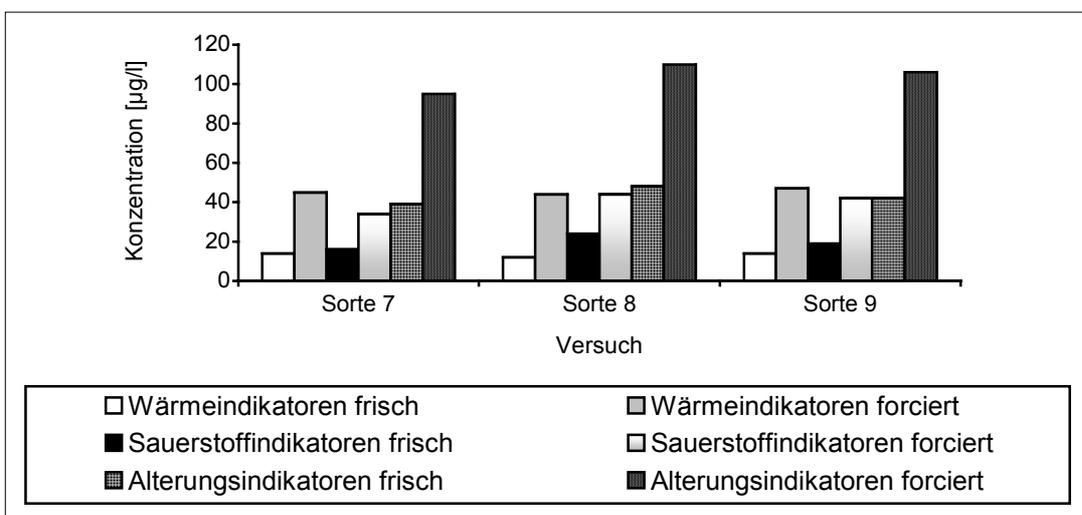


Abb. 4.79: Alterungsindikatoren der frischen und forciert gealterten Biere

Aus der Analyse der Alterungsindikatoren kann kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Versuchsbieren festgestellt werden.

4.5.2.4 Sensorische Analysen

4.5.2.4.1 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere

Die Auswertungen der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere der Versuchsreihe sind in Tabelle 4.80 eingetragen.

Tab. 4.80: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
DLG	4,6	4,5	4,4	4,6	4,6	4,7	4,4	4,6	4,6
<i>Geruch</i>									
Intensität d. Hopfenaromas	4,1	3,6	3,8	4,6	3,8	3,7	3,2	4,3	3,8
Güte d. Hopfenaromas	4,3	3,9	4,1	4,2	4,3	4,2	3,5	4,3	4,3
<i>Trunk</i>									
Intensität d. Hopfenaromas	3,8	3,9	3,7	4,2	3,9	3,9	3,7	4,2	3,8
Güte d. Hopfenaromas	4,4	4,1	4,0	4,3	4,2	4,3	3,7	4,3	4,0
<i>Bittere</i>									
Intensität	3,2	3,3	3,3	3,3	3,2	3,2	3,4	3,3	3,3
Güte	fein								

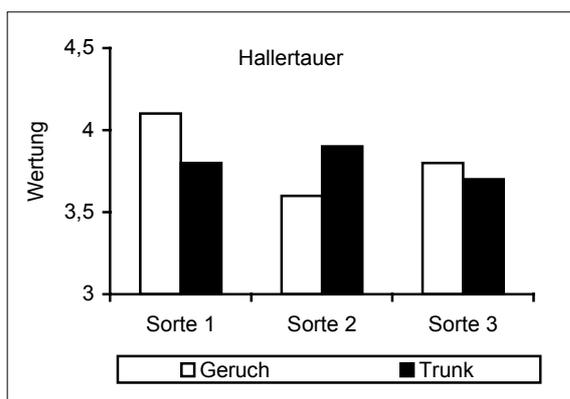


Abb. 4.80: Intensität des Hopfenaromas

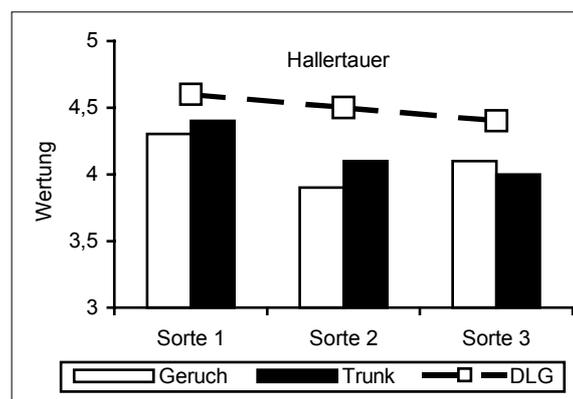


Abb. 4.81: Güte des Hopfenaromas

Aus Abbildung 4.80 kann man erkennen, daß die Intensität des Hopfenaromas im Bier bei der Sorte 1 am höchsten ausfällt. Die Güte des Hopfenaromas wird ebenfalls bei dem Bier der

Sorte 1 am besten eingestuft (siehe Abbildung 4.81).

Die Biere Sorte 1 und Sorte 3 werden blumig, fruchtig beschrieben. Sorte 2 erhält eine citrusartige, etwas blumige Beschreibung des Geruchs- und Geschmackseindrucks.

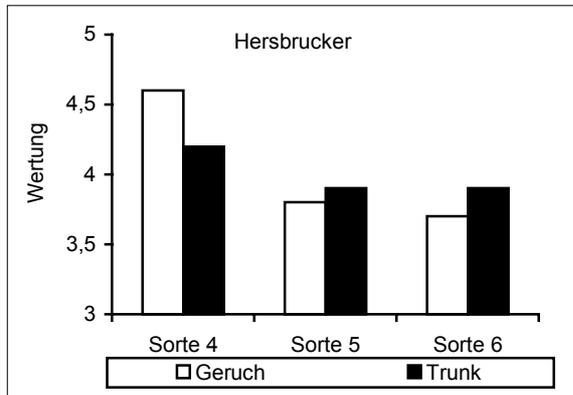


Abb. 4.82: Intensität des Hopfenaromas

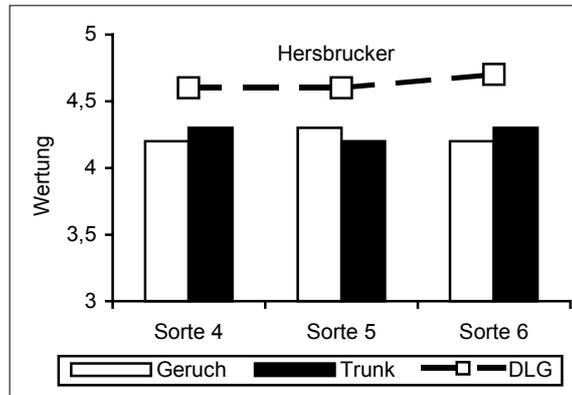


Abb. 4.83: Güte des Hopfenaromas

Der Linaloolgehalt in Bier korreliert auch bei den Sorten 4 bis 6 mit einer Voraussage der Intensität des Hopfenaromas im Bier. Damit ist es möglich, innerhalb der Sorte Hersbrucker (Sorte 4-6) das Anbauggebiet zu ermitteln, mit dem das intensivste Hopfenaroma im Bier zu erreichen ist (siehe Abbildung 4.82). Die Güte des Hopfenaromas der Biere Sorte 4-6 unterscheidet sich nicht.

Der sensorische Eindruck des Bieres 4 fällt durch eine starke fruchtige Note im Trunk und im Geruch auf. Dieses Bier wird desweiteren blumig und citrusartig beschrieben. Die Konzentrationen der „Fruchtester“ wie Ethylacetat oder Hexansäureethylester (siehe Kapitel 4.5.2.3.2.2) liegen jedoch nicht signifikant erhöht vor. Die Biere Sorte 5 und 6 weisen in der Geruchs- und Trunkbeschreibung ebenfalls fruchtige und citrusartige Noten auf.

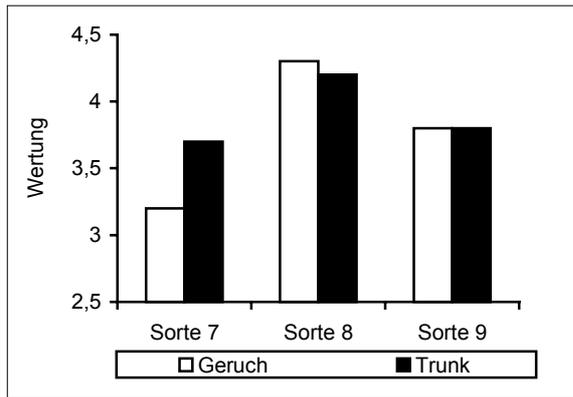


Abb. 4.84: Intensität des Hopfenaromas

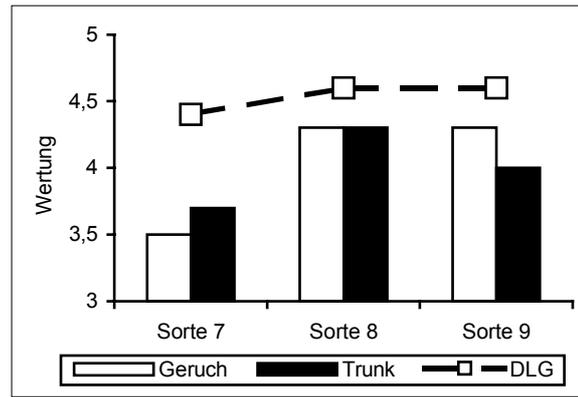


Abb. 4.85: Güte des Hopfenaromas

Die Sorte 8 hebt sich durch einen hohen Linaloolgehalt (Abb. 4.72 und Abb. 4.76) und gleichzeitig der höchsten Intensität des Hopfenaromas im Bier von den beiden Bieren Sorte 7 und 9 ab und bestätigt damit die sensorischen Ergebnisse der Diplomarbeit von GERNER¹²³. Die Güte des Bieres Sorte 8 liegt über den Sorten 7 und 9.

Der Geruchs- und Geschmackseindruck wird im Bier 8 fruchtig, blumig, pinienharzartig beschrieben. Versuch 7 wird eine etwas krautige, leicht blumige Note zugewiesen. Beim Bier 9 wird eine leicht fruchtige, citrusartige Note wahrgenommen.

So kann zusammengefaßt werden, daß über den Linaloolgehalt des Hopfens (Methode Thum) eine Berechnung der Linalooldosage möglich ist, die zu einem definierten Hopfenaroma im Bier führt. Somit kann man über den Linaloolgehalt auch die Hopfensorte aus unterschiedlichen Anbaugebieten ermitteln, die zu einem intensiveren Hopfenaroma im Bier führt.

4.5.2.4.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn der Versuchsbiere gehen aus Tabelle 4.81 hervor.

¹²³ Gerner, M.: Diplomarbeit. TU München – Weihenstephan, 1999

Tab. 4.81: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>frisch</i>									
gew. Note	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	100
Akzeptanz [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<i>forciert</i>									
gew. Note	1,8	1,6	1,6	1,5	1,5	1,1	1,2	1,2	1,4
Akzeptanz [%]	72	73	80	82	82	95	100	92	87

Die Geschmacksstabilität aller Biere dieser Versuchsreihe liegt auf einem hohen Niveau. Bedingt durch die zweigeteilte Hopfengabe werden - wie in Kapitel 5.4.3 und 5.4.4 beschrieben wurde - die typischen Alterungsnoten durch maskierende Effekte überdeckt.

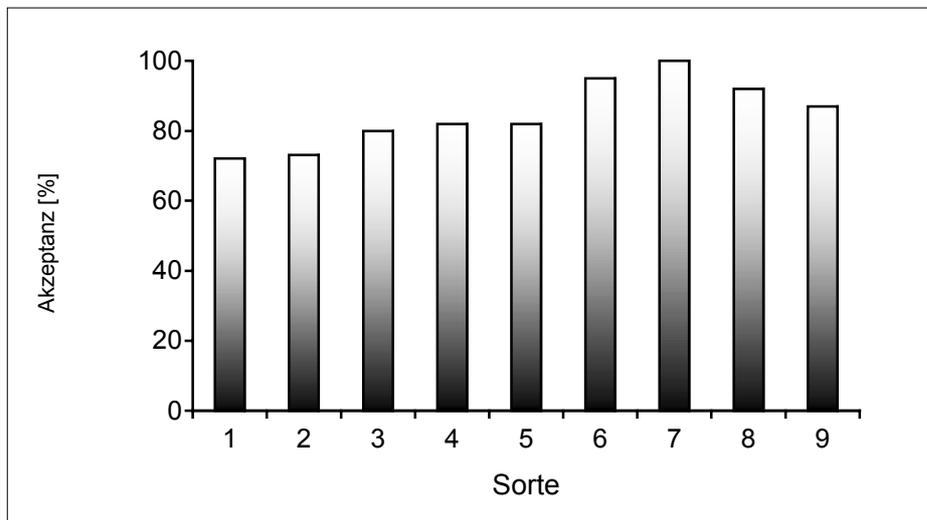


Abb. 4.86: Akzeptanz der forciert gealterten Biere

Das Bier Sorte 7 zeigt in forciertem Zustand keine Alterungserscheinungen bei der Verkostung. Mit geringem Abstand werden die Biere 6, 8 und 9 ebenfalls als sehr geschmacksstabil eingestuft. Die Biere 1 bis 3 (Sorte Hallertauer) liegen etwas unter den Bewertungen der Biere 5 bis 6 (Sorte Hersbrucker).

4.5.2.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Neun verschiedene Aromahopfensorten wurden in Brauversuchen eingesetzt. Dabei wurden zwei Sorten aus jeweils drei unterschiedlichen Anbaugebieten verwendet. Auf diese Weise sollten der Einfluß der geographischen Gegebenheiten und sortenspezifische Auswirkungen auf das Hopfenaroma im Bier näher untersucht werden.

Die untersuchten Hopfensorten und Anbaugebiete lassen sich wie folgt einteilen:

Hopfensorte	Anbaugebiet
◆ Hallertauer Hallertauer	Hallertau
◆ Tettninger Hallertauer	
◆ Spalter Hallertauer	
◆ Hersbrucker Hersbrucker	Hersbruck
◆ Hallertauer Hersbrucker	
◆ Spalter Hersbrucker	
◆ Tettninger Tettninger	Tettning
◆ Steirer Golding	Steiermark
◆ Hallertauer Spalter Select	Hallertau

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- ☞ Die Alphasäurewerte der Hopfenproben weisen Schwankungen auf, die sorten- und produktbedingt sind.
- ☞ Der Linaloolgehalt im Hopfen wurde über eine Kombination aus Festphasenextraktion und GC-FID bestimmt. Die Sorten Hallertauer und Hersbrucker zeigen unterschiedliche Konzentrationen bei verschiedenen Anbaugebieten. Die Sorten lassen sich untereinander anhand des Linaloolgehaltes deutlich differenzieren. Die Aromasorte Steirer Golding zeichnet sich durch den höchsten Gehalt an Linalool aus.
- ☞ Die Enantiomerenverteilung von Linalool im Hopfen schwankt innerhalb dieser 9 Aromasorten von 92,3 % bis 94,1 % Anteilen des R-(-)-Linalool. Die unterschiedlichen

Anbaugelände innerhalb einer Hopfensorte haben keinen signifikanten Unterschied in der chiralen Verteilung des Linalool erkennen lassen.

- Der Gesamtpolyphenolgehalt in den Anstellwürzen bleibt innerhalb einer Aromasorte annähernd unverändert. Zwischen den Hopfensorten treten deutliche Unterschiede auf. Sorte 1 bis 3 hat die niedrigste Konzentration an Gesamtpolyphenolen innerhalb dieser Versuchsreihe. Die Unterschiede der Sorten 4 bis 9 sind nicht so ausgeprägt. Bei der Menge der Anthocyanogene in den Würzen kann kein eindeutiger Unterschied erkannt werden. Die Tannoidgehalte fallen in der Würze der Sorte 1 am höchsten aus. Anstellwürzen der Hopfensorte Hallertauer in der Gruppe Sorte 1 bis 3 weisen eine höhere Tannoidkonzentration als die Würzen der Sorten 4 bis 9 auf.
- Im Bier der Sorte 1 wird, da die Hopfengabe nach α -Säure dosiert wurde und deswegen eine höhere Hopfenmenge erforderlich war, die höchste Gesamtpolyphenolkonzentration gefunden. Die Tannoidmenge der Biere zeigt keine größeren Abweichungen unter den Versuchen. Bei den Gehalten an Anthocyanogenen ist ein Abfallen der Werte in der Sorte 1 bis 3 im Vergleich zu den anderen Bieren zu erkennen. Die Biere mit der Sorte Hersbrucker haben annähernd die doppelte Menge Anthocyanogene, wie die Biere, die mit der Aromasorte Hallertauer gebraut wurden.
- Obwohl die Berechnung der Hopfengabe auf die gleiche Ausbeute an Bitterstoffen ausgelegt war, kann man aus der HPLC-Bitterstoffanalyse eine Abweichung der Konzentration an Iso- α -Säuren um bis zu 37 % in den Würzen und bis zu 36 % in den Versuchsbieren erkennen.
- Die Linaloolkonzentration im Bier korreliert ($r = 0,97$) mit dem Gehalt im Hopfen. Die Unterschiede des zu erwartenden Linaloolgehaltes im Bier innerhalb einer Hopfensorte wie bei Versuchen Sorte 1-3 und Sorte 4-6 lassen sich somit schon aus der Bestimmung der Linaloolkonzentration des Hopfens ableiten. Die Sorte Steirer Golding führt zum Bier mit der höchsten Linaloolkonzentration von 178,3 $\mu\text{g/l}$. Die Verwendung einer Hopfensorte aus unterschiedlichen Anbaugeländen kann zu einem Anstieg der Linaloolmenge um fast 110 % im Bier führen.
- Biere mit Hersbrucker Hopfen (Sorte 4-6) haben einen gemittelten Anteil von 93,9 % an

R-(-)-Linalool. Die Aromasorte Hallertauer (Sorte 1-3) führt im Durchschnitt zu einem 92,9 %-igen Anteil der R-(-)-Form des Linalools im Bier. Das Bier gebraut mit Tettninger Tettninger hat mit 92,3 % den geringsten R-(-)-Anteil an Linalool in der Versuchsreihe. Somit kann zusammengefaßt werden, daß die Biere innerhalb einer Aromasorte annähernd die gleiche Enantiomerenverteilung aufweisen. Zwischen den verschiedenen Aromasorten sind Schwankungen von bis zu 1,9 % beider chiralen Formen des Linalools erkennbar.

- Aus der Analyse der Alterungsindikatoren kann kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Versuchsbieren festgestellt werden.
- Die Intensität des Hopfenaromas im Bier der Sorte 1 fällt am höchsten unter den Bieren mit Hallertauer Hopfen aus. Bei diesem Versuch liegt die größte Linaloolgabe vor. Die Güte des Hopfenaromas wird ebenfalls bei dem Bier Sorte 1 am besten eingestuft. Die Biere Sorte 1 und Sorte 3 werden mit blumig, fruchtig beschrieben. Sorte 2 erhält eine citrusartige, etwas blumige Beschreibung des Geruchs- und Geschmackseindruckes.
- Der Linaloolgehalt im Hopfen ermöglicht auch eine Voraussage der Intensität des Hopfenaromas im Bier innerhalb der Sorte Hersbrucker. Die Güte des Hopfenaromas der Biere Sorte 4 - 6 unterscheidet sich nicht. Der sensorische Eindruck des Bieres 4 (Hersbrucker Hersbrucker) fällt durch eine starke fruchtige Note im Trunk und im Geruch auf. Dieses Bier wird desweiteren mit blumig und citrusartig beschrieben. Die Konzentrationen der „Fruchtester“ wie Ethylacetat oder Hexansäureethylester liegen jedoch unbedeutend erhöht vor, so daß die Vermutung zur deutlichen Ausbildung der „fruchtigen“ Note dieses Bieres für diese beiden Verbindungen nicht bestätigt werden kann. Die Biere Sorte 5 und 6 weisen in der Geruchs- und Trunkbeschreibung ebenfalls fruchtige und citrusartige Noten auf.
- Die Sorte 8 (Steirer Golding) hebt sich durch einen hohen Linaloolgehalt und gleichzeitig der höchsten Intensität des Hopfenaromas im Bier von den beiden Bieren Sorte 7 und 9 ab. Berechnet auf identische Hopfengaben wäre der Linaloolgehalt in Bier noch höher gewesen. Die Güte dieses Bieres liegt über der der Sorten 7 und 9. Der Geruchs- und Geschmackseindruck wird fruchtig, blumig, pinienharzartig beschrieben. Versuch 7 (Tettninger Tettninger) wird eine etwas krautige, leicht blumige Note zugewiesen. Beim

Bier 9 (Hallertauer Spalter Select) wird eine leicht fruchtige, citrusartige Note wahrgenommen.

- ☉ Alle Biere dieser Versuchsreihe zeigen eine hohe Geschmacksstabilität. Bedingt durch die zweigeteilte Hopfengabe werden - wie in vorangegangenen Kapiteln bewiesen wurde - die typischen Alterungsnoten durch maskierende Effekte überdeckt. Das Bier Sorte 7 weist in forciertem Zustand keine Alterungserscheinungen bei der Verkostung auf. Mit geringem Abstand werden die Biere 6, 8 und 9 ebenfalls als sehr geschmacksstabil eingestuft. Die Biere 1 bis 3 (Sorte Hallertauer) liegen etwas unter den Bewertungen der Biere 5 bis 6 (Sorte Hersbrucker).

4.5.3 Hopfenprodukte

Hopfen ist in Form verschiedener Produkte erhältlich. Der Technologe entscheidet beim Einkauf eines Aromahopfens nach unterschiedlichen Gesichtspunkten. So spielen Kriterien wie der Alphasäuregehalt, die Aromaqualität, das Anbauggebiet, die Hopfenölmenge, der Nitratgehalt und die Veredelung zu einem bestimmten Produkt eine Rolle für die Entscheidungsfindung beim Hopfenkauf.

In einer Versuchsanstellung sollte der Einfluß verschiedener Pellettypen auf das Hopfenaroma im Bier untersucht werden. Dazu wurden aus einer einheitlichen Hopfencharge Pellets des Typs 35 und 90 hergestellt. Zum Vergleich wurde aus dem Trebermaterial dieser Charge Pellets gepresst und in einem Brauversuch eingesetzt.

Die Versuchsanstellung sollte Aufschlüsse darüber geben, ob durch eine Steigerung des Ölanteils im eingesetzten Hopfenprodukt auch eine Zunahme in der Intensität des Hopfenaromas im Bier zu erzielen ist. Der Vergleich mit dem Trebermaterial als Zugabe beim Würzekochen dient zugleich zur Überprüfung der Theorie **GOLDSTEIN's**¹²⁴ zu den glycosidisch gebundenen Aromastoffen im Hopfen. Demnach müßte in diesem Bier auch Linalool zu messen sein. In der Diplomarbeit von **CHEVARRIA**¹²⁵ wurde in einem Bier, das mit dem Trebermaterial eines extrahierten Hopfens gehopft wurde, ein Linaloolgehalt von

¹²⁴ Goldstein et al.; Proceedings of the 27th EBC Congress 1999, 53-62

¹²⁵ Chevarria, J.V.: Diplomarbeit. TU München, 1999

8 µg/l gemessen. Dies deutet darauf hin, daß Linalool nicht nur im Hopfenöl lokalisiert ist, sondern auch im Blattanteil des Hopfens vorkommt.

4.5.3.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

In der folgenden Tabelle 4.82 sind die Parameter für die Versuchsbiere aufgeführt.

Tab. 4.82: Übersicht zum Versuch Hopfenprodukte

Versuch	Beschreibung	Hopfensorte
Treber	Pellets aus Hopfentreber	Hallertauer Hersbrucker
Typ 90	Pellets Typ 90	Hallertauer Hersbrucker
Typ 35	Pellets Typ 35	Hallertauer Hersbrucker

Die Gesamtkochzeit für diese Sude betrug 75 min. Die Hopfendosage für die Versuche wird in Tabelle 4.83 dargestellt.

Tab. 4.83: Aufteilung der Hopfengabe zum Versuch Hopfenprodukte

Versuch	Gesamthopfengabe [mg α-Säure/l AW]	I. Gabe [mg α-Säure/l AW]	II. Gabe [mg α-Säure/l AW]
Treber*	26	17,4	8,6
Zeitpunkt		Kochbeginn	Whirlpool
Typ 35	120	80,4	39,6
Zeitpunkt		Kochbeginn	Whirlpool
Typ 90	120	80,4	39,6
Zeitpunkt		Kochbeginn	Whirlpool

* die Hopfengabe entspricht dem Blattanteil eines Pellets Typ 70

Die Hopfendosage wurde nach dem Konduktometerwert der Hopfenmuster berechnet. Eine Einstellung der Hopfendosage über den mittels HPLC ermittelten Alphasäuregehalt wäre zwar spezifischer gewesen, aber über die Dosierung nach KW sollte eine Gleichbehandlung aller Versuchssude dieser Dissertation gewährleistet werden.

Für die Versuche wurde eine einheitliche Charge Pilsner Malz der Fa. Weyermann verwendet. Die Daten zur Malzanalyse sind im Tabellenanhang AH 7 zu finden.

Die Whirlpooltemperatur wurde während der Rast und der gesamten Kühlzeit dieser Versuche konstant bei 85 °C gehalten.

4.5.3.2 Hopfenanalysen

4.5.3.2.1 Chemisch-technische Analysen

Die Konduktometerwerte und die Ölmengen (volumetrisch) der eingesetzten Hopfenpellets sind in der Tabelle 4.84 aufgeführt.

Tab. 4.84: Konduktometerwerte und Ölmenge der Hopfenpellets zum Versuch Hopfenprodukte

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
KW [%]	0,7	2,1	5,5
Ölmenge [ml/100 g]	0,30	0,60	1,60

Die Konduktometerwerte der untersuchten Hopfenmuster steigen produktbedingt mit abnehmenden Blattanteil an.

Die bestimmte Ölmenge verhält sich wie die KW der Hopfenpellets. Mit abnehmendem Blattanteil ist eine höhere Ölmenge der Proben festzustellen. Damit wurde das zur Herstellung der Pelletstypen vorgegebene Ziel zu einer Steigerung des Ölgehaltes in den verschiedenen Typen eingehalten.

4.5.3.2.2 Chromatographische Analysen

4.5.3.2.2.1 HPLC-Bitterstoffbestimmung

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffbestimmung der Versuchshopfen werden in der nachfolgenden Tabelle 4.85 gezeigt.

Tab. 4.85: HPLC-Bitterstoffanalyse der Hopfenproben zum Versuch Hopfenprodukte

Versuch	α -Säuren [%]	relative Anteile [%]			β -Säuren [%]	relative Anteile [%]		
		Co-	N-	Ad-		Co-	N-	Ad-
Treber	0,3	13,0	73,7	13,3	1,1	35,5	50,3	14,2
Typ 90	1,8	15,3	70,5	14,2	5,8	37,8	47,6	14,6
Typ 35	6,0	19,2	65,7	15,1	15,2	38,5	47,6	13,9

Aus den Werten der α -Säuregehalte der Hopfenmuster kann die gleiche Tendenz wie bei der Bestimmung der Konduktometerwerte abgelesen werden.

Auf die Abweichungen, die bei der Bestimmung der Alphasäuregehalte in den Hopfenproben über die konduktometrische oder die chromatographische Methode auftreten, soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Zu diesem Thema liegen bereits einige wissenschaftliche Publikationen vor.

4.5.3.2.2.2 Linalool im Hopfen

Die Auswertungen der Linaloolbestimmung im Hopfen mittels Festphasenextraktion/ GC-FID (Methode Thum; Kap. 3.1.2.12) werden in der nachfolgenden Tabelle 4.86 aufgezeigt.

Tab. 4.86: Linaloolgehalt [$\mu\text{g/g}$] im Hopfen zum Versuch Hopfenprodukte

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
Linalool	4,8	26,5	31,6

Der Linaloolgehalt in den Pellets steigt von 4,8 $\mu\text{g/g}$ beim Hopfentreber bis hin auf 31,6 $\mu\text{g/g}$ bei den Pellets Typ 35.

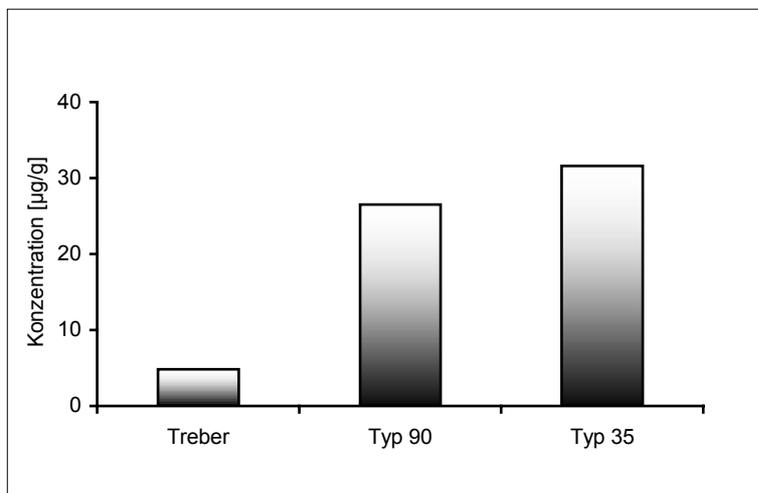


Abb. 4.87: Linaloolkonzentration im Hopfen

Legt man das Augenmerk nur auf die Menge an Hopfenöl und die Alphasäure, könnte man vermuten, daß Pellets Typ 35 das intensivste Hopfenaroma im Bier dieser Versuchsreihe erzeugen müßte. Im Gehalt an Linalool unterscheiden sich jedoch Typ 35 und Typ 90 in weitaus geringerem Ausmaß. Die geringere Konzentration an α -Säure im Hopfenprodukt Typ 90 erfordert eine höhere Hopfenmenge um die gleiche Menge an α -Säure zu dosieren. Die Ergebnisse der Verkostung dieser Biere werden in Kapitel 4.5.3.6.1 näher erläutert.

4.5.3.2.2.3 Chirale Verteilung von Linalool im Hopfen

Die Enantiomerenverteilung von Linalool ist in der Tabelle 4.87 eingetragen.

Tab. 4.87: Enantiomerenverteilung [%] von Linalool im Hopfen zum Versuch Hopfenprodukte

Versuch	R-(-)-Linalool	S-(+)-Linalool
Treber	92,4	7,6
Typ 90	93,9	6,1
Typ 35	93,6	6,4

Der Anteil des R-(-)-Linalool liegt in den Pellets Typ Treber um mehr als 1 % unter den Werten wie bei den Typen 35 und 90. Dieses Ergebnis deutet auf eine Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses beim Linalool hin. Betrachtet man jedoch die Werte Treber und Typ 90, so weichen diese relativ weit voneinander ab. Typ 90 enthält jedoch nur unwesentlich weniger Blattanteil wie die Pellets Treber. Folgedessen kann man keine eindeutige Aussage zur Verschiebung der Enantiomerenverteilung des Linalool in den verschiedenen Hopfenproben treffen.

4.5.3.3 Würze- und Bieranalysen

4.5.3.3.1 Chemisch-technische Analysen

Die Ergebnisse der chemisch-technischen Analysen der Würzen zu Kühlmitte und der Biere sind in Tabelle 4.88 und 4.89 eingetragen.

Würzen

Tab. 4.88: Chemisch-technische Analysen der Würzen

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
Stw. [GG.-%]	12,22	11,32	12,37
Farbe (photometr.) [EBC]	8,2	9,0	8,9
pH	5,70	5,71	5,66
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	94	96	93
Bittereinheiten [BU]	10	34	40
Ges.-Polyph. [mg/l]*	280	332	250
Anthocyanogene [mg/l]*	106	127	78
Tannoide [mg PVP/l]*	179	>200	129
TBZ	25,4	24,1	26,4

*bezogen auf 12 GG.-%

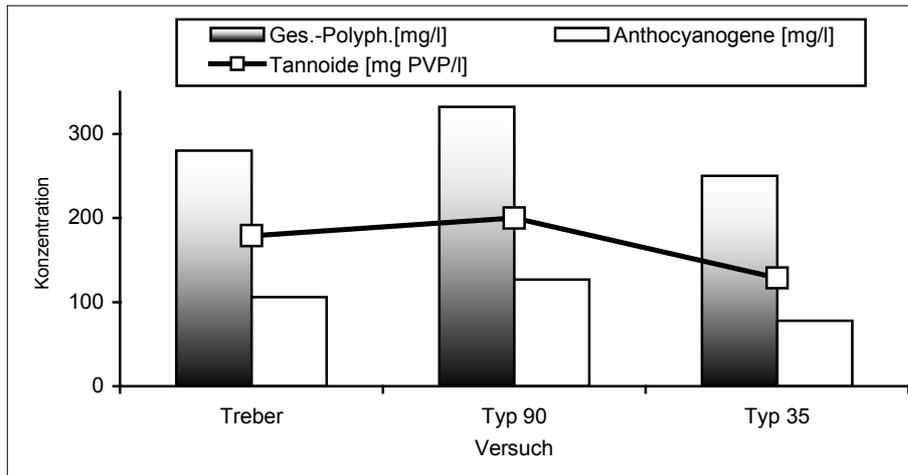


Abb. 4.88: Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tanninoide in den Anstellwürzen

Die Werte der Würze Typ 35 der unterschiedlichen Polyphenolfractionen liegen unter den Gehalten der Würzen Treber und Typ 90.

Biere

Tab. 4.89: Chemisch-technische Analysen der Biere

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
Extrakt [GG.-%]	12,31	11,98	12,61
Alkohol [Vol.-%]	5,47	5,35	5,52
Farbe (photometr.) [EBC]	5,2	5,5	5,4
pH	4,86	4,80	4,78
Gesamtstickstoff [mg/100ml]*	96	95	92
Bittereinheiten [BU]	23	24	22
Ges.-Polyph. [mg/l]*	158	176	141
Anthocyanogene [mg/l]*	59	84	56
Tanninoide [mg PVP/l]*	26	54	23
TBZ	22,0	20,8	22,2
Schaum R&C	93	106	101

* bezogen auf 12 GG.-%

Die Unterschiede in den Polyphenolfractionen der Würzen sind in den Versuchsbieren nicht mehr so ausgeprägt. Die Tendenzen aus den Würzen bleiben jedoch bis ins abgefüllte Bier erhalten (siehe Abb. 4.89). Die Biere Treber und Typ 90 weisen höhere Gehalte an Gesamtpolyphenolen, Anthocyanogenen und Tanninen auf als Bier Typ 35.

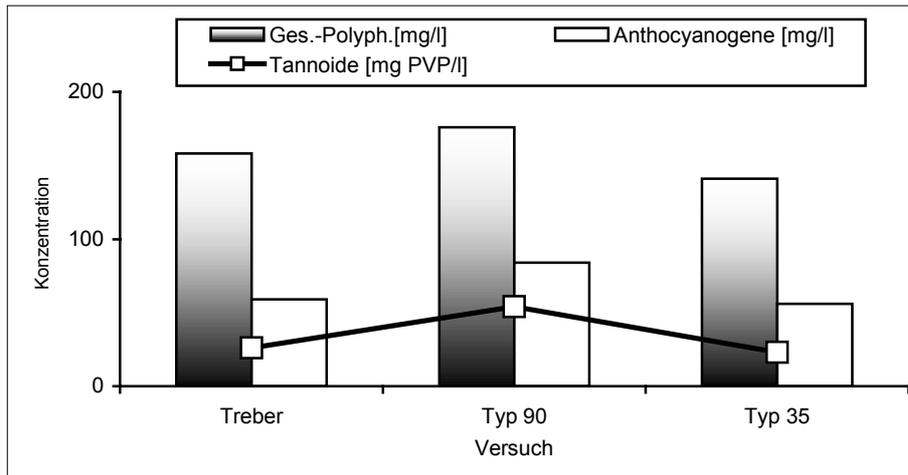


Abb. 4.89: Gesamtpolyphenole, Anthocyanogene und Tannoide in den Bieren

4.5.3.3.2 Chromatographische Analysen

4.5.3.3.2.1 HPLC-Bitterstoffanalysen

Die Ergebnisse der HPLC-Bitterstoffanalysen sind in der Tabelle 4.90 wiedergegeben.

Tab. 4.90: HPLC-Bitterstoffanalysen [mg/l] der Würzen und Biere zum Versuch
Hopfenprodukte

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
Würze			
Iso- α -Säure	3,4	17,1	27,3
α -Säure	3,6	15,7	22,9
Bier			
Iso- α -Säure	3,2	16,1	23,7
α -Säure	0,5	1,3	2,5

Die Berechnung der Hopfengabe bei den Bieren Typ 35 und Typ 90 war auf die gleiche Menge an Alphasäure ausgelegt. Die Analysenergebnisse der HPLC-Bitterstoffbestimmung weichen zwischen diesen beiden Bieren in ihrem Gehalt an Iso- α -Säuren um 32 % voneinander ab. Berücksichtigt man die Abweichungen der Hopfengaben aufgrund des Fehlers durch die konduktometrische Bestimmung der Alphasäuren im Hopfen, so errechnet sich eine zu hohe Dosage an Alphasäure von 22,5 % bei Sud Typ 35. Die Abweichung im Gehalt an Iso- α -Säure im Bier beträgt trotzdem noch über 9,5 % verglichen zum Versuch Typ 90. Das Bier Treber hat eine Konzentration an Iso- α -Säure von 3,2 mg/l.

4.5.3.3.2 Linalool im Bier

Die Konzentration von Linalool im Bier wurde mittels Festphasenextraktion / GC-MS (Kap. 3.1.2.2) bestimmt. Die Auswertung dieser Analyse wird in der nachfolgenden Tabelle 4.91 aufgeführt.

Tab. 4.91: Linaloolgehalt [$\mu\text{g/l}$] der Versuchsbiere zum Versuch Hopfenprodukte

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
Linalool	10,4	87,6	82,8

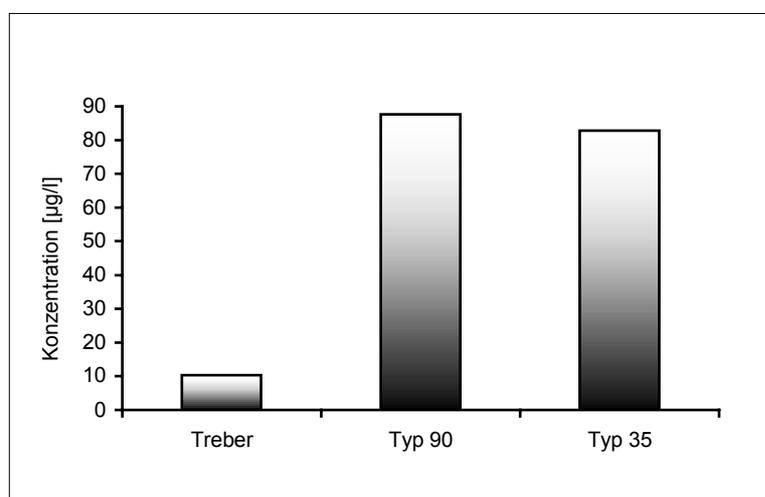


Abb. 4.90: Linaloolkonzentration im Bier

Die Linaloolkonzentration des Bieres Treber liegt mit $10,4 \mu\text{g/l}$ deutlich über dem ermittelten Schwellenwert von $5 \mu\text{g/l}$ (siehe auch Kapitel 4.5.2). Damit bestätigen sich die Ergebnisse **GOLDSTEIN'S**¹²⁶, der in Hopfenresten nach der CO_2 -Extraktion noch 30 % wasserlösliche Komponenten gefunden hat. Einigen dieser Verbindungen schreibt er eine Rolle für das Hopfenaroma im Bier zu. Im Bier Typ 90 kann man eine höhere Konzentration messen als im Bier Typ 35.

Bei Versuch Typ 90 wurde eine wesentlich höhere Menge an Hopfenprodukt dosiert als vergleichsweise bei Typ 35. Die höhere Gabe an Hopfenprodukt hat damit zu einer größeren Ausbeute an Linalool bis zum Bier geführt. Wie sich dieses Ergebnis sensorisch bewerten läßt wird in Kapitel 4.5.3.4 genauer erläutert.

¹²⁶ Goldstein et al.; Proceedings of the 27th EBC Congress 1999, 53-62

4.5.3.4 Sensorische Analyse

4.5.3.4.1 Spezifische Verkostung für hopfenaromatische Biere

Die Auswertungen der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere der Versuchsreihe sind in Tabelle 4.92 eingetragen.

Tab. 4.92: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
DLG	4,4	4,7	4,7
<i>Geruch</i>			
Intensität d. Hopfenaromas	3,0	4,4	4,2
Güte d. Hopfenaromas	4,0	4,6	4,4
<i>Trunk</i>			
Intensität d. Hopfenaromas	3,2	4,3	4,4
Güte d. Hopfenaromas	4,1	4,2	4,3
<i>Bittere</i>			
Intensität	2,1	3,7	3,6
Güte	fein	zw. fein u. hart	zw. fein u. nachh.

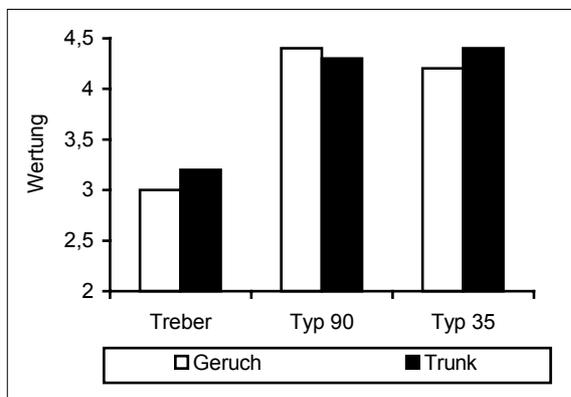


Abb. 4.91: Intensität des Hopfenaromas

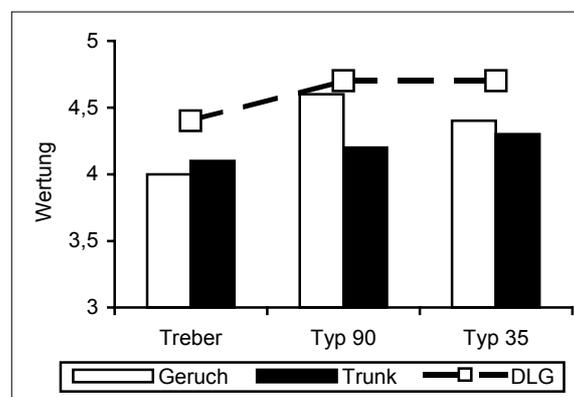


Abb. 4.92: Güte des Hopfenaromas

Die Hopfendosage wurde im Versuch Typ 90 und Typ 35 nach Alphasäure gleich gehalten. Die Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen dem Linaloolgehalt im Bier und der Intensität des Hopfenaromas gegeben ist. Das Bier Typ 35 weist jedoch trotz höherer Ölmenge im Hopfenprodukt kein intensiveres Hopfenaroma im Bier auf.

Die Bittere der Biere Typ 90 und 35 kann sensorisch nicht differenziert werden. Bei Bier Typ 90 wird sie zwischen fein und hart, bei Bier Typ 35 zwischen fein und nachhängend eingestuft.

Das Bier Treber hat ein wahrnehmbares Hopfenaroma im Bier. Der Linaloolgehalt dieses Bieres liegt über dem Schwellenwert, so werden der Geruch wie auch der Trunk dieses Bieres blumig beschrieben. Die Bittere wird schwach in ihrer Intensität und fein in der Güte beschrieben.

Die Biere Typ 90 und Typ 35 erhalten Beschreibungen wie blumig und fruchtig. Typ 35 wird zudem im Geruch etwas citrusartig beschrieben.

So kann gefolgert werden, daß mit Hopfentreber ein wahrnehmbares, angenehmes Hopfenaroma im Bier erzeugt werden kann. Die Intensität und die Güte des Hopfenaromas im Bier kann bei Verwendung von Hopfen des Typs 35 oder 90 nicht unterschieden werden.

4.5.3.4.2 Alterungsverkostung nach Eichhorn

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn gehen aus Tabelle 4.93 hervor.

Tab. 4.93: Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

Versuch	Treber	Typ 90	Typ 35
<i>frisch</i>			
gew. Note	1,0	1,0	1,0
Akzeptanz [%]	100	100	100
<i>forciert</i>			
gew. Note	2,3	2,2	2,0
Akzeptanz [%]	38	52	63

Das Bier Treber zeigt die schlechteste Geschmacksstabilität. Bier Typ 35 hat die höchste Akzeptanz in dieser Versuchsreihe. Da die Verkostungsergebnisse jedoch keine großen Abweichungen aufweisen, wurde auf eine Analyse der Alterungsindikatoren bei dieser Versuchsreihe verzichtet. Die vorangehenden Kapitel beweisen ohnehin, daß die sensorischen Ergebnisse der forciert gealterten Biere nicht immer mit den analytisch gewonnenen Daten aus der Bestimmung der Alterungsindikatoren korrelieren.

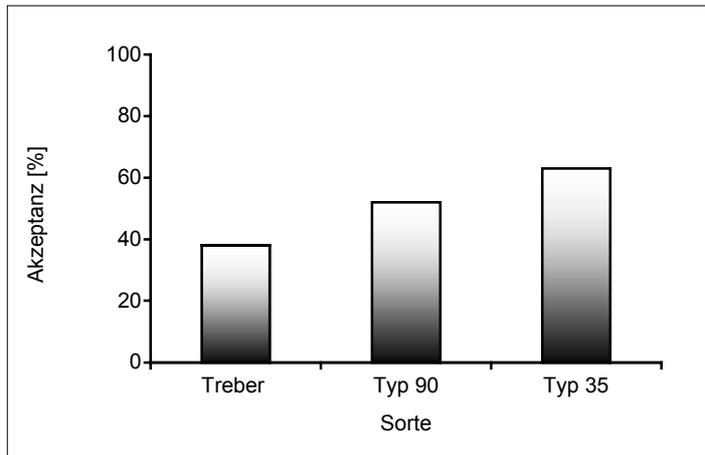


Abb. 4.93: Akzeptanz der forciert gealterten Biere

4.5.3.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In einer Versuchsanstellung sollte der Einfluß verschiedener Pellettypen auf das Hopfenaroma im Bier untersucht werden. Dazu wurden aus einer einheitlichen Hopfencharge der Sorte Hallertauer Hersbrucker Pellets des Typs 35 und 90 hergestellt. Zum Vergleich wurden aus dem Trebermaterial dieser Hopfencharge Pellets gepresst und in einem Brauversuch eingesetzt.

Die verschiedenen Hopfenprodukte lassen sich wie folgt unterscheiden:

Hopfenprodukt	Beschreibung
Pellets Treber	Pellets aus Hopfentreber
Typ 90	Hopfenpulver pelletiert zu Typ 90
Typ 35	Hopfenpulver pelletiert zu Typ 35

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe lassen sich wie folgt darstellen:

- ☛ Die Konduktometerwerte der untersuchten Hopfenmuster steigen produktbedingt mit abnehmendem Blattanteil an. Die Ölmenge verhält sich wie die KW der Hopfenpellets. Mit abnehmendem Blattanteil ist eine höhere Ölmenge der Proben festzustellen. Somit ist in den Pellets Typ 35 der höchste KW und die größte Ölmenge gemessen worden.

- Aus den α -Säuregehalten der HPLC-Analyse der Hopfenmuster kann die gleiche Tendenz wie bei der Bestimmung der Konduktometerwerte abgelesen werden.
- Der Linaloolgehalt in den Pellets steigt von 4,8 $\mu\text{g/g}$ beim Hopfen Treber bis hin auf 31,6 $\mu\text{g/g}$ bei den Pellets Typ 35, weist aber deutlich geringere Unterschiede zwischen Typ 35 und Typ 90 auf.
- Der Anteil des R-(-)-Linalool liegt in den Pellets Typ Treber um mehr als 1 % unter den Werten wie bei den Typen 35 und 90. Dieses Ergebnis deutet auf eine Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses beim Linalool hin. Betrachtet man jedoch die Werte Treber und Typ 90, so weichen diese relativ weit voneinander ab. Hopfenprodukt Typ 90 enthält jedoch nur unwesentlich weniger Blattanteil wie die Pellets Treber. Folgedessen kann man keine eindeutige Aussage zur Verschiebung der Enantiomerenverteilung des Linalool in den Hopfenproben dieser Versuchsreihe treffen.
- Die Gehalte bei den unterschiedlichen Polyphenolfractionen liegen aufgrund geringerer Dosage an Hopfenprodukt in der Würze Versuch Typ 35 unter denen der Würzen Treber und Typ 90.
- Die Unterschiede in den Polyphenolfractionen der Würzen sind in den Versuchsbieren nicht mehr so ausgeprägt. Die Tendenzen aus den Würzen bleiben jedoch bis ins abgefüllte Bier erhalten. Die Biere Treber und Typ 90 weisen höhere Gehalte an Gesamtpolyphenolen, Anthocyanogenen und Tannoiden auf als Bier Typ 35.
- Die Berechnung der Hopfengabe bei den Bieren Typ 35 und Typ 90 war auf die gleiche Menge an Alphasäure ausgelegt. Die Analysenergebnisse der HPLC-Bitterstoffbestimmung weichen zwischen diesen beiden Bieren in ihrem Gehalt an Iso- α -Säuren um 32 % voneinander ab. Berücksichtigt man die Abweichungen der Hopfengaben aufgrund des Fehlers durch die konduktometrische Bestimmung der Alphasäuren im Hopfen, so errechnet sich eine zu hohe Dosage an Alphasäure von 22,5 % bei Sud Typ 35. Die Abweichung des Gehaltes an Iso- α -Säure im Bier beträgt trotzdem noch über 9,5 % verglichen zum Versuch Typ 90. Das Bier Treber hat eine Iso- α -Säure-Konzentration von 3,2 mg/l.

- Die Linaloolkonzentration des Bieres Treber liegt mit 10,4 µg/l deutlich über dem ermittelten Schwellenwert von 5 µg/l. Damit bestätigen sich die Ergebnisse **GOLDSTEIN's**, der in Hopfenresten nach der CO₂-Extraktion noch 30 % wasserlösliche Komponenten gefunden hat. Im Bier Typ 90 kann man eine höhere Konzentration an Linalool messen als im Bier Typ 35. Vergleicht man dazu die Werte bei der Linaloolbestimmung im Hopfen, so hätte man im Bier Typ 35 einen höheren Gehalt erwartet. Der Grund hierfür ist die bei Versuch Typ 90 wesentlich höhere Menge an Hopfenprodukt, wie vergleichsweise bei Typ 35 dosiert wurde. Die höhere Gabe an Blattmaterial hat damit zu einer größeren Ausbeute an Linalool bis zum Bier geführt.

- Die Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere bestätigen den Zusammenhang zwischen dem Linaloolgehalt im Bier und der Intensität des Hopfenaromas im Bier. Die Hopfendosage wurde im Versuch Typ 90 und Typ 35 nach Alphasäure gleich gehalten. Die Bittere der Biere Typ 90 und 35 kann sensorisch nicht differenziert werden. Bei Bier Typ 90 wird sie zwischen fein und hart, bei Bier Typ 35 zwischen fein und nachhängend eingestuft. Die Biere Typ 90 und Typ 35 erhalten Beschreibungen wie blumig und fruchtig. Typ 35 wird zudem im Geruch etwas citrusartig beschrieben.

- Das Bier Treber hat ein wahrnehmbares Hopfenaroma im Bier. Der Linaloolgehalt dieses Bieres liegt über dem Schwellenwert, so werden der Geruch wie auch der Trunk dieses Bieres mit blumig beschrieben. Die Bittere wird schwach in ihrer Intensität und fein in der Güte beschrieben.

- Das Bier Treber zeigt die schlechteste Geschmacksstabilität. Bier Typ 35 hat die höchste Akzeptanz in dieser Versuchsreihe. Da die Verkostungsergebnisse jedoch keine großen Abweichungen aufweisen, wurde auf eine Analyse der Alterungsindikatoren bei dieser Versuchsreihe verzichtet.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurden Untersuchungen zur Ausbildung des Hopfenaromas und technologischer Maßnahmen zur Erzeugung hopfenaromatischer Biere durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen der gemeinsamen Bearbeitung dieses Forschungsprojektes mit der DFA für Lebensmittelchemie in Garching wurde die Untersuchung der Aromastoffe auf die Hauptaromakomponente Linalool eingeschränkt. Diese wurde während des gesamten Brauprozesses bis hin zum forciert gealterten Zustand der Biere gaschromatographisch verfolgt. Der Einfluß des Rohstoffes Hopfen auf das Hopfenaroma im Bier wurde in technologischen Versuchen näher untersucht. Die Bewertung des Hopfens erfolgte anhand etablierter und neu eingeführten gaschromatographischen Analysemethoden. Die Hopfentrocknungsversuche wurden in einer Praxisdarre durchgeführt. Die Biere wurden im 10 kg - Maßstab und einzelne Versuche zur Bestätigung der Ergebnisse in der Forschungsbrauerei St. Johann hergestellt.

Zur sensorischen Differenzierung der Versuchsbiere wurde ein Verkostungsschema für hopfenaromatische Biere entwickelt. Damit ist es möglich, die Zusammenhänge zwischen den Verkostungen und den Ergebnissen der Analytik besser zu erkennen.

Die Brauwasserzusammensetzung hat nur geringfügigen Einfluß auf das Hopfenaroma im Bier. Die untersuchten Parameter CaSO_4 , CaCl_2 , HCl führen zu keinen deutlichen Unterschieden des Hopfenaromas im Bier. CaSO_4 führt zu keiner schwefeligen Hopfenblume im Bier. CaCl_2 hebt das Hopfenaroma im Bier sensorisch etwas deutlicher hervor.

Die biologische Säuerung hat untergeordneten Einfluß auf das Hopfenaroma des Bieres. Die Säuerung der Maische erweist sich im Bezug auf das Hopfenaroma im Bier als sensorisch besser als die Würzesäuerung.

Entscheidenden Einfluß auf das Hopfenaroma im Bier hat der Zeitpunkt der Hopfengabe. In Zusammenarbeit mit der DFA für Lebensmittelchemie gelang es, die Bedeutung von Oxidationsverbindungen für das Hopfenaroma, wie sie bei frühen Hopfengaben entstehen, im Bier auszuschließen. Die Linaloolkonzentration und damit auch die Intensität des Hopfenaromas im Bier steigt bei späten Hopfengaben wie zu Kochende oder in den Whirlpool deutlich an. Daraus läßt sich für die Brautechnologie eine Zweiteilung der Hopfengabe ableiten. Der Bitterhopfen sollte ausbeutebedingt zu Kochbeginn und der

Aromahopfen so spät wie möglich während des Würzekochens oder in den Whirlpool dosiert werden.

Die Absenkung der Whirlpooltemperatur führt zu einer sensorischen wie auch analytischen Verbesserung des frischen wie auch des forciert gealterten Bieres. Die Temperaturabsenkung auf 80 °C ist der entscheidende Schritt für eine höhere Heiß- und Kühltrubabscheidung und höhere Linaloolgehalte im Bier.

Die systematische Untersuchung der Linaloolkonzentration als Basis zur Einführung einer Stufenkontrolle während des Brauprozesses zeigt, daß Linalool in der Würze während des Kochvorganges um mehr als 95 % abnimmt. Eine Hopfendosage in den Whirlpool, berechnet mit 15,2 µg Linalool/l Ausschlagwürze, führt zu einem Linaloolgehalt von 36,1 µg/l im abgefüllten Bier und liegt damit deutlich über dem ermittelten Schwellenwert im Bier von 5 µg/l.

Eine hohe Hopfentrocknungstemperatur von 80 °C und eine um 9 K höhere Presstemperatur beim Pelletieren des Hopfens führen zu einer harten, kratzigen Bierbittere. Die Trocknungstemperatur von 70 °C erweist sich für Aromahopfen als leicht vorteilhaft im Bezug auf das Hopfenaroma im Bier. Die chirale Verteilung von Linalool in Hopfen bleibt bei Anwendung unterschiedlicher Trocknungstemperaturen unverändert bei gemittelten 94 % R-(-)-Linalool und 6 % S-(+)-Linalool.

Aromahopfensorten lassen sich über den Gehalt an Linalool untereinander differenzieren. Mit Hilfe der Linaloolkonzentration lassen sich auch innerhalb einer Aromahopfensorte die Anbaugebiete ermitteln, welche zum intensivsten Hopfenaroma im Bier führen. Der Linaloolgehalt im Hopfen stellt somit ein Hilfsmittel zur Dosierung der späten Hopfengabe und zur Vorhersage der Intensität des zu erwartenden Hopfenaromas im Bier dar.

Aus Hopfentrebern läßt sich ein sensorisch wahrnehmbares Hopfenaroma im Bier erzeugen. Durch die Dosage von Hopfentrebern beim Brauprozess wird eine Linaloolkonzentration von 10,4 µg/l im Bier erreicht. Dies deutet darauf hin, daß Linalool auch in glycosidisch gebundener Form in Hopfen vorkommt. Die Verwendung von Hopfenpellets Typ 90 oder Typ 35 führt zu keinem feststellbaren Unterschied im Linaloolgehalt des Bieres und in der Intensität des Hopfenaromas im Bier.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- ANALYTICA - EBC: Section 13 Sensory Analysis; Method 13.9. Grundwerk. 1998. Issued by the EBC Analysis Committee - Nürnberg: Carl, Getränke-Fachverlag. 1- 3
- ATKINS, P. W.: Physikalische Chemie. 2. korr. Nachdruck der 1. Auflage, Weinheim u.a. 1990, 14
- BACK, W.: Hopfen – Untersuchungen über technologische und geschmackliche Auswirkungen im Bier. Handbuch zum 33. Technologischen Seminar Weihenstephan. Freising 2000, 1-12
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 4., überarb. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1992, 305
- BRAUNGART, R.: Der Hopfen als Braumaterial. München: R. Oldenbourg, 1901, 342
- BUTTERY, R. G.; BLACK, D. R.; GUADAGNI, D. G.; KEALY, M. P.: A study of the volatile oxygenated constituents in different hop varieties. Proc. Am. Soc. Brew. Chem. 1965, 103-111
- BUTTERY, R. G.; BLACK, D. R.; LEWIS, M. J.; LING, L.: A study of the fate of volatile hop constituents in beer. J. Food Sci. 1967, 32 414-419
- CHEVARRIA, J. V.: Einfluß verschiedener Hopfenprodukte auf die antioxidative Aktivität von Bier. München: T. U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1999
- DEINZER, M.; YANG, X.: Hop aroma: character impact compounds found in beer, methods of formation of individual compounds. In EBC Monograph XXII., Zoeterwoude, Niederlande, 1994, Getränke Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, 1994, 181-197
- DIETSCHMANN, J.: Entwicklung einer Methode mit Serieneignung zur brautechnologischen Differenzierung von Gerstensorten in frühem Züchtungsstadium. München: T.U. Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1989
- EICHHORN, P.: Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres. München: T.U.; Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1991
- FALTERMEIER, M.: Einsatzmöglichkeiten von fraktionierten CO₂-Hopfenextrakten zur gezielten Beeinflussung des Aromas im fertigen Bier. München: T. U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diplomarbeit, 1997

- FORSTER, A.: Zum Abbauverhalten von Hopfenpellets in inerter Atmosphäre mit möglichen Auswirkungen durch ungewöhnliche Warmphasen. Brauerei- und Getränke-Rundschau, Jahrgang 107, Nr. 10, 1996, 231-237
- FORSTER, A.: Hopfen - ein natürlicher Rohstoff oder Basis für maßgeschneiderte Moleküle? Mitteilungen Österreichisches Getränkeinstitut, 1998, 3&4, 28-34
- FORSTER, A.: Gaschromatographische Untersuchungen der Aromastoffe in Hopfen und Hopfenverarbeitungsprodukten. München: T.U., Fak. Brau. Lemi. u. Milchw., Diss., 1972
- FORSTER, A.; BECK, B.; SCHMIDT, R.: Untersuchungen zu Hopfenpolyphenolen. Proc. of the 25th EBC-Congress, Brüssel 1995, 143-150
- FORSTER, A.: Die Bedeutung des Jahrganges bei der qualitativen Bewertung von Hopfenprodukten. Brauwelt, Nr. 18, 2000, 698-703
- FREUNDORFER, J.: Computer aided variety identification of hops. In EBC Monograph XIII., Weihenstephan 1987, Getränke-Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, 1987, 23-28
- FRIESE, L.; FENDSACK, F.; TRESSL, R.: Untersuchungen von Hopfenaromastoffen, ihr Verhalten während der Lagerung und Gärung und ihr Beitrag zum Bieraroma. Monatsschr. Brau. 1979, 32, 255-259
- FRITSCH, H.; SCHIEBERLE, P.: Potent odorants of pilsner beer. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 2000. In Druck.
- FRITSCH, H.: Untersuchungen zum Hopfenaroma in Pilsner Bieren. München: T.U., Fak. für Lebensmittelchemie, Dissertation in Vorbereitung, 2000/2001
- GERNER, M.: Untersuchungen zum Hopfenaroma in Pilsbieren beim Einsatz verschiedener Aromahopfensorten. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw.; Diplomarbeit, 1999
- GRESSER, A.; MIEDANER, H.; NARZISS, L.: Hopfenölverbindungen und ihr Beitrag zum Hopfenaroma im Bier. Monatsschr. Brau. 1985, 10, 406-409
- GRESSER, A.; MIEDANER, H.; NARZISS, L.: Technologische Faktoren zur Beeinflussung von Hopfenaromastoffen in Würze und Bier. Proc. of the 20th EBC Congress 1985, 595-601
- GUADAGNI, D. G.; BUTTERY, R. G.; HARRIS, J.: Odour intensities of hop oil components. J. Sci. Food Agric. 17, 1966, 142

- GOLDSTEIN, H.; TING, P. L.; NAVARRO, A.; RYDER, D.: Water soluble hop flavor precursors and their role in beer flavor. Proc. of the 27th EBC Congress 1999, 53-62
- GOLDSTEIN, H.; TING, P.L.; SCHULZE, W.G.; LUSK, L.T.; YOUNG, V.D.: International Application published under the patent cooperation treaty. Title: Post-fermentation hop flavors and methods. International Publication Number: WO 98/44087. 8 October 1998
- HERRMANN, M.: Untersuchungen zum Hopfenaroma in Pilsbieren bei Variation der Whirlpooltemperatur und der Anwendung verschiedener Hopfentrocknungs-Temperaturen. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw.; Diplomarbeit, 2000
- HERRMANN, M.: Schwellenwertbestimmung von Hopfenaromastoffen, München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw.; Semesterarbeit, 1999
- KALTNER, D.; FORSTER, C.; THUM, B.; BACK, W.: Untersuchungen zur Ausbildung des Hopfenaromas während des Brauprozesses. Proc. of the 27th EBC Congress. Cannes 1999. 63-70
- KENNY, S. T.: Identification of U. S. – grown hop cultivars by hop acid and essential oil analyses. J. Am. Soc. Brew. Chem. 1990, 48,3-8
- KOBERT, R.: Zur Geschichte des Bieres (1896), 10
- KOWAKA, K.; FUKUOAKA, Y.; KAWASAKI, A.; ASANO, K.: The true value of aroma hops in brewing. Proc. of the 19th EBC Congress. London 1983, 71-78
- KREYSZIG, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1975
- KUNZE, W.: Technologie Brauer und Mälzer; 8.,völlig neu bearbeitete Auflage, Berlin: VLB, 1998, 320
- KÜMPFBECK, K.-H.: Sensorische Untersuchungen ausgewählter Bieraromastoffe. München: T.U. Fak. Brau Lemi u. Milchw.; Semesterarbeit, 1997
- LAM, K. C.; DEINZER, M. L.: Contribution of hop ether and carahana ether to beer flavor. J. Am. Soc. Brew. Chem. 1986, 44 (2), 69-72
- LAM, K. C.; FOSTER, R. T.; DEINZER, M. L.: Aging of hops and their contribution to beer flavor. J. Agric. Food Chem. 1986, 34, 763-770
- LBP: Hopfen 1999 – Anbau, Düngung, Pflanzenschutz, Sorten. Hopfenring Hallertau e.V., 1999, 86

- LIKENS, S. T.; NICKERSON, G. B.: Identification of hop varieties by gaschromatographic analysis of their essential oils. Constancy of oil composition under various environmental influences. J. Agric. Food Chem. 1967, 15, 525-530
- LUSTIG, S.: Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw., Dissertation, 1994
- MAIR, J.: Zusammensetzung des Hopfenöls in Beziehung zu Sorte und Qualität des Hopfens und seinen Umwandlungsprodukten. Monatsschr. Brau. 1966, 19, 425-434
- MAULE, D. R.: Rapid gas chromatographic examination of beer flavor. J. Inst. Brew. 1967, 73, 351-361
- MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden Band I - IV, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission, Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan
- MITTER, W.: Arten der Hopfung und deren Einfluss auf den Geschmack. Brauindustrie, 1997, 1, 21-24
- MOIR, M.: Hop Aromatic Compounds, Monograph XXII, EBC-Symposium on hops, Zoeterwoude, The Netherlands, Getränkefachverlag Hans Carl, Nürnberg, 1994, 65-180
- MÜCK, E.: Gaschromatographische Untersuchungsmethoden – ihre Bedeutung für den Brauereitechnologen. Der Weihenstephaner 55. 1987. 134-144
- NARZISS, L.: Die Bierbrauerei, Band II, Technologie der Würzebereitung, 7. Auflage, Enke Verlag Stuttgart 1992
- NARZISS, L.; REICHENEDER, E.; FORSTER, A.: Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der Aromastoffe in Hopfen und Hopfenverarbeitungsprodukten. 1. Mitteilung: Überprüfung der Gaschromatographischen Gesamtölbestimmung und der Headspace-Methode. Monatsschr. Brau. 1970, 23, 289-298
- NICKERSON, G. B.: Hop aroma component profile and the aroma unit. J. Am. Brew. Chem. 1992, 50,77-81
- NIJSSEN, L. M.; VISSHER, C. A.; MAARSE, H.; WILLEMSSENS, L.C.; BOELENS, M. H.: Volatile compounds in food. Qualitative and quantitative data: hop oil. Central Institute for Nutrition and Food Research, Zeist, The Netherlands, 1996, No. 62
- ORGANIKUM, Organisch-chemisches Grundpraktikum / Heinz G. O. Becker...-20., bearb. und erw. Aufl., korrigierter Nachdr.-Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 442

- PANGLISCH, P.; MIEDANER, H.; NARZISS, L.: Über den Einfluß technologischer Maßnahmen auf das Hopfenaroma im Bier. Monatsschr. Brau. 1990, 11, 365-371
- PEACOCK, V. E.; DEINZER, M. L.; MC GILL, L. A.; WROLSTADT, R. E.: Hop aroma in american beer. J. Agric. Food Chem. 1980, 28, 774-777
- PEACOCK, V. E.; DEINZER, M. L.: Non-bitter hop contributions to beer flavor. In: Quality of seletes fruits and vegetables of North America. Symposium at the 180th ACS National Meeting, Las Vegas, USA, 1980, Teranishi, R.; Barrera-Benitez, H. (Hrsg.). ACS Sympossium Series 170, American Chemical Society, Washington, D. C. 1981, 119-127
- PEACOCK, V. E.; DEINZER, M. L.; LIKENS, S. T.; NICKERSON, G. B.; MCGILL, L. A.: Floral hop aroma in beer. J. Agric. Food Chem. 1981,29, 1265-1269
- PIENDL, A.: Über die Ausscheidung einiger Aromastoffe der Hefe und deren Ableitung aus dem Substratabbau und der Hefevermehrung; Brauwelt 119, 1554, 1979
- PRÜFVERFAHREN NR. BL057/94: Bestimmung der Hopfenbitterstoffe in Hopfen, -Pellets, -extrakt, Würze und Bier (Institutsmethode). Prüflaboratorien, Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, Freising - Weihenstephan
- RYCHLIK, M.; SCHIEBERLE, P.; GROSCH, W.: Compilation of Odor Thresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, Garching
- ROBERTS, J. B.: Hop oil. I. Preliminary investigations of the oxygenated fracton. J. Inst. Brew. 1962, 68, 197-200
- SANCHEZ, N. B.; LEDERER, C. L.; NICKERSON, G. B.; LIBBEY, M. L.; McDANIEL, M. R.: Sensory and analytical evaluation of beers brewed with three varieties of hops and an unhoped beer. Food Science and Human Nutrition. Charalambous, G., Hrsg., Elsevier Science Publishers: Amsterdam 1992, 403-426
- SAKUMA, S.; HAYASHI, S.; KOBAYASHI, K.: Analytical methods for beer flavor control. J. Am. Soc. Brew. Chem. 1991, 49 (1), 1-3
- SCHIEBERLE, P.: Primary Odorants of pale Lager Beer, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1991, 193, 558-565
- SEATON, J.C.; MOIR, M.; SUGGET, A.: The refinement of hop flavor by yeast action. Chem. Abstr. 1984,100, 119272p

- SEATON, J.C.; SUGGET, A.; MOIR, M.: The role of sulfur compounds in beer flavor. EBC Monograph - VII, Copenhagen 1981, 143-155
- SEATON, J.C.; MOIR, M.: Sulfur compounds and their impact on beer flavor. Monograph - XIII., Symposium on hops, Weißenstephan 1987, Getränkefachverlag Hans Carl, Nürnberg, 1987, 130-145
- SEELEITNER, G.; SEIF, P.; PÜSPÖK, J.: Ein Fortschritt in der Hopfenölanalytik. Mitteilung Versuchsstation Gärungsgewerbe Wien 1985, 39, 102-106
- SHARPE, F. R.; LAWS, D. R. J.: The essential oil of hops. A review. J. Inst. Brew. 1981, 87, 96-107
- SIEBERT, K. J.: Sensory analysis of hop oil-derived compounds in beer; flavor effects of individual compounds. Quality control. Monograph XXII, EBC-Symposium on hops, Zoeterwoude, The Netherlands, Getränkefachverlag Hans Carl, Nürnberg, 1994, 198-215
- SILBEREISEN, K.; KRÜGER, E.: Gaschromatographische Untersuchungen über Hopfenöle. II. Hopfenöle in der Würze. Monatsschr. Brauerei 1967, 20, 389-396
- STEIN, M.: Untersuchungen zum Hopfenaroma in Pilsbieren bei Variation technologischer Parameter. München: T.U., Fak. Brau Lemi u. Milchw.; Diplomarbeit., 2000
- STEINHAUS, M., SCHIEBERLE, P.: Comparison of the Most Odor-active Compounds in Fresh and Dried Hop Cones (*Humulus lupulus*, L., variety „Spalter Select“) based on GC/Olfactometry and Odor Dilution Techniques, J. Agric. Food Chem., 2000
- SUGGET, A.; MOIR, M.; SEATON, J. C.: The role of sulfur compounds in hop flavor. Proc. of the 17th EBC Congress 1979, 79-89
- THALACKER, R.; BÖBENDÖRFER, G.; BIRKENSTOCK, B.: Eine neue Kennzahl in der brautechnischen Analyse – die Anilinzahl (AZ). Analysenvorschrift Licher Privatbrauerei.
- THUM, B.; BACK, W.: Schonende Analysemethoden zur Quantifizierung von Schlüsselaromastoffen in Bier. Proc. of the 27th EBC Congress 1999, 45-52
- TRESSL, R.; FRIESE, L.; FENDSACK, F.; KÖPPLER, H.: Gaschromatographic-mass spectrometric investigation of hop aroma constituents in beer. J. Agric. Food Chem., 1978, 26, 1422-1426
- TRESSL, R.; FRIESE, L.; FENDSACK, F.; KÖPPLER, H.: Studies of the volatile composition of hops during storage. J. Agric. Food Chem. 1978, 26, 1426-1430

TRESSL, R.; FRIESE, L.: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung der Aromastoffe von Spalter Hopfen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1978, 166, 350-354

TRESSL, R.; FRIESE, L.; FENDSACK, F.; KRÜGER, E.: Freie Fettsäuren in Hopfen - ein Kriterium zur Differenzierung von Sorte und Bestimmung des Alterungsgrades. Monatsschr. Brauerei 1978, 31, 83-86

VAN ENGEL, E. L.: Use of the aroma component profile to calculate hop rates for standardizing aroma units and bitterness units in brewing. J. Am. Brew. Chem. 1992, 50, 83-88

ZEISIG, H.-D.: Die Trocknung des Hopfens mit erhöhten Heisslufttemperaturen unter Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Darre und im Bandtrockner. Dissertation. Freising 1970

7 ABBILDUNGSANHANG

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Aufnahmen von verschiedenen Hopfenproben mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Einige ausgewählte Abbildungen (Abb. AH 1-7) sollen im Rahmen dieser Dissertation veröffentlicht werden. Ich möchte mich an dieser Stelle recht herzlich bei Frau Knapp für die Unterstützung und Anfertigung dieser Aufnahmen bedanken.

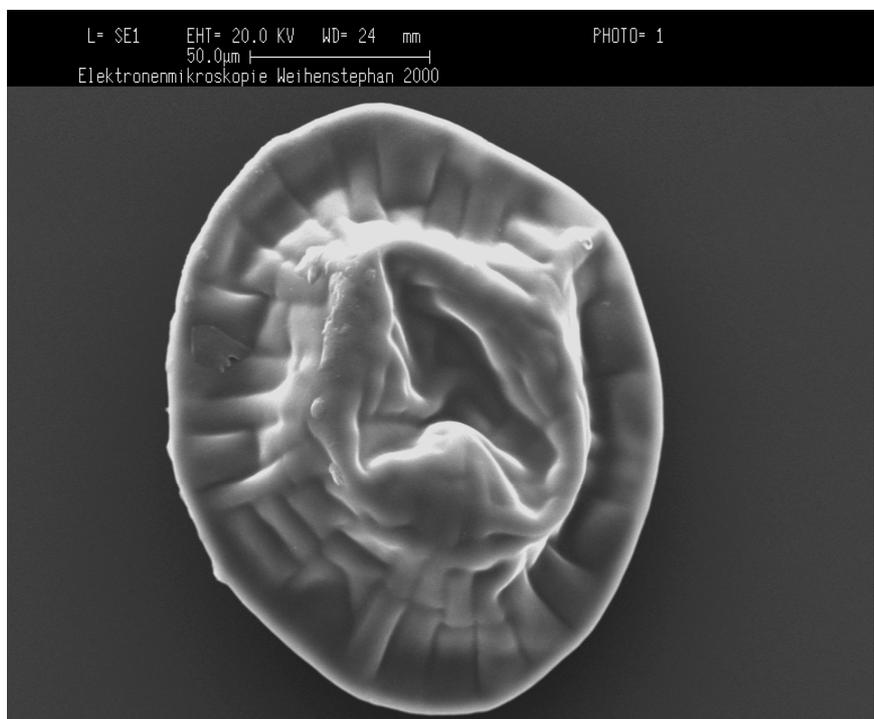


Abb. AH 1: Draufsicht auf ein Lupulinkorn

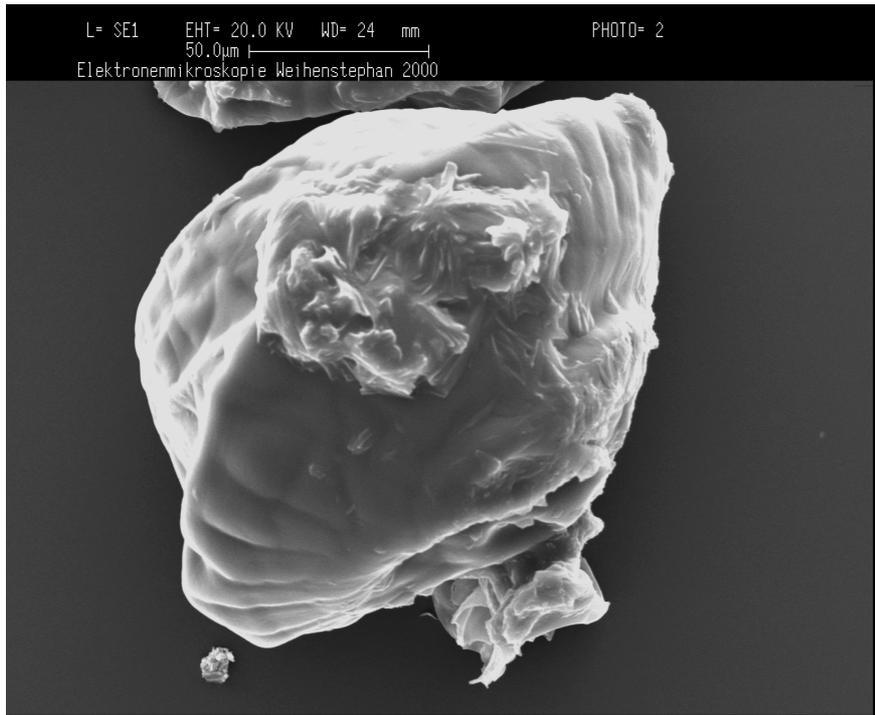


Abb. AH 2: Seitenansicht auf ein Lupulinkorn

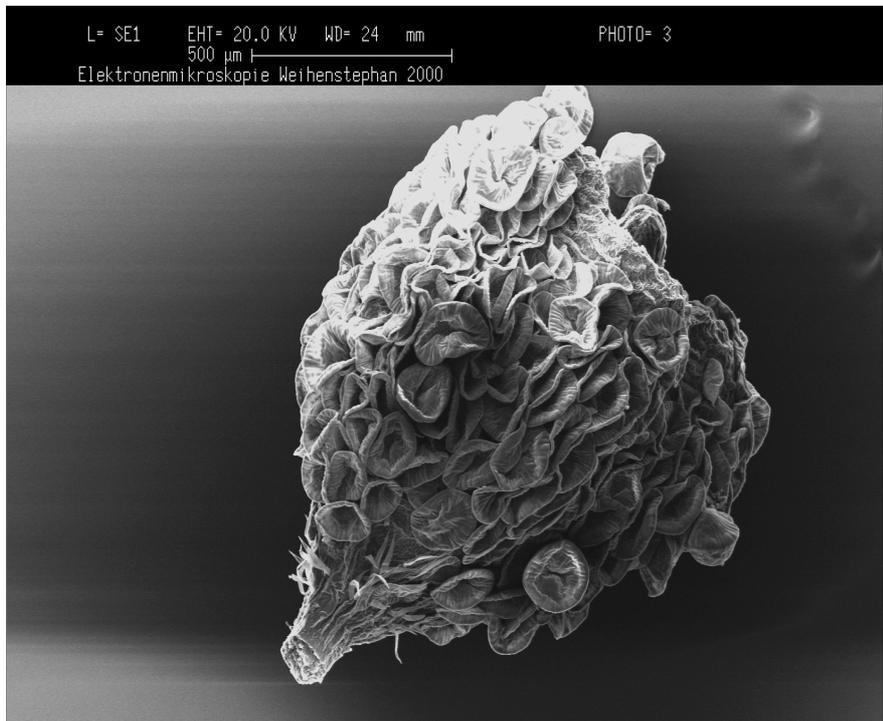


Abb. AH 3: Fruchtknoten mit Lupulinkörnern

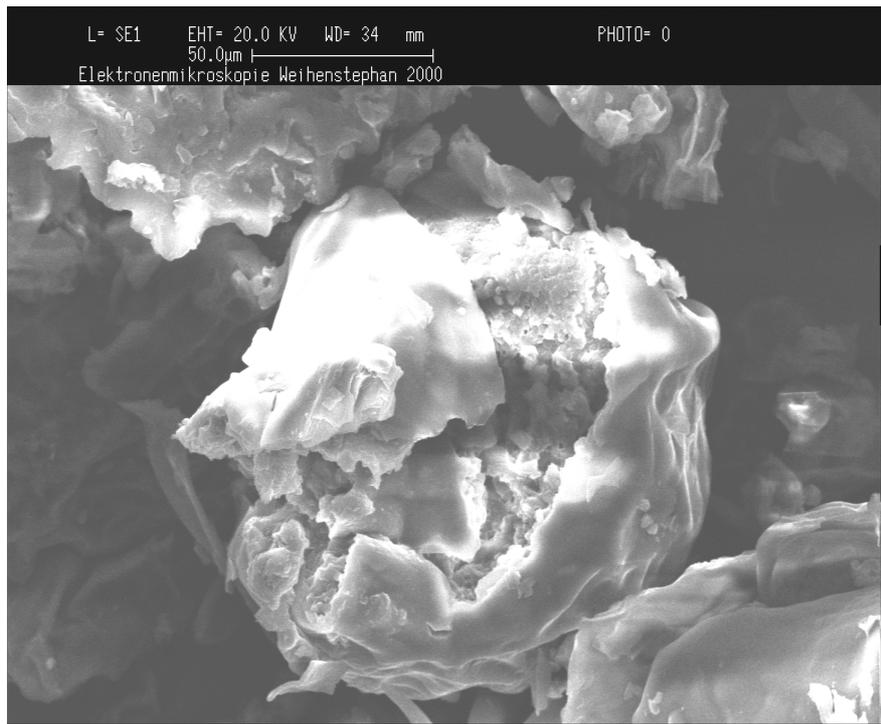


Abb. AH 4: Aufriß eines Lupulinkorns

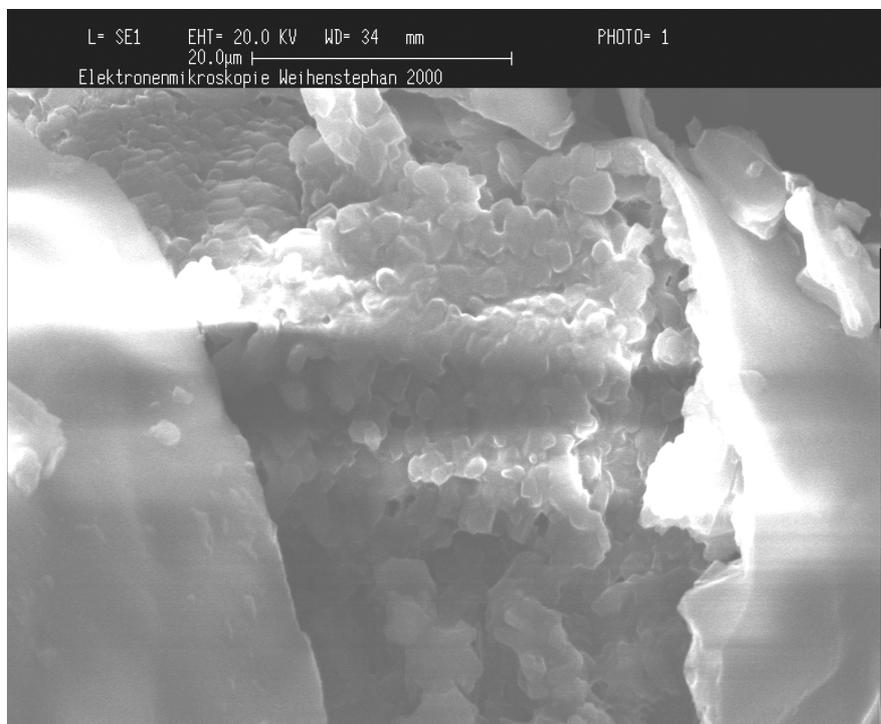


Abb. AH 5: Aufriß eines Lupulinkorns

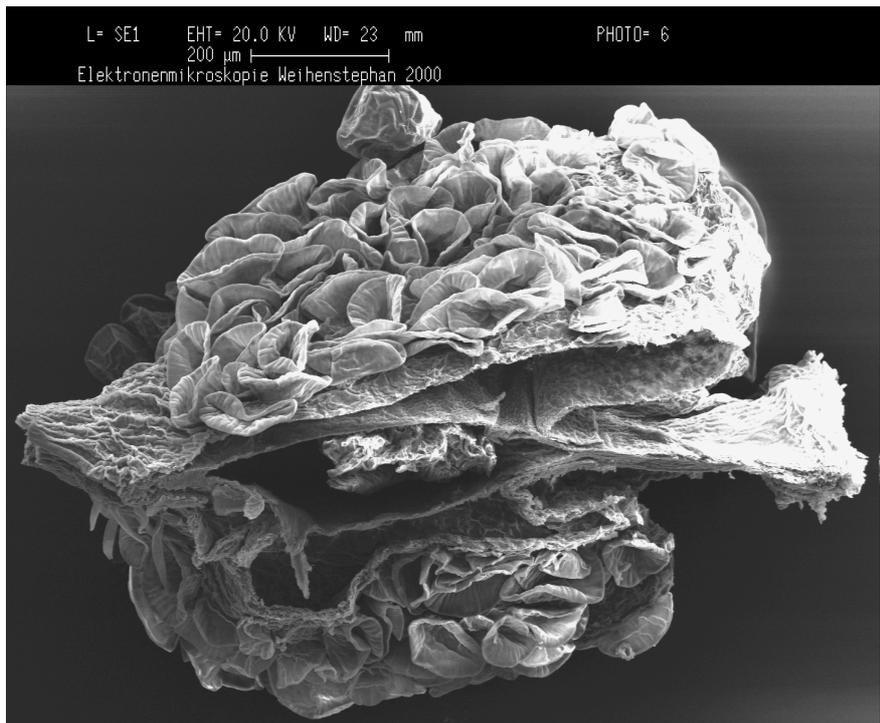


Abb. AH 6: Längsschnitt durch einen Fruchtknoten mit Lupulinkörnern

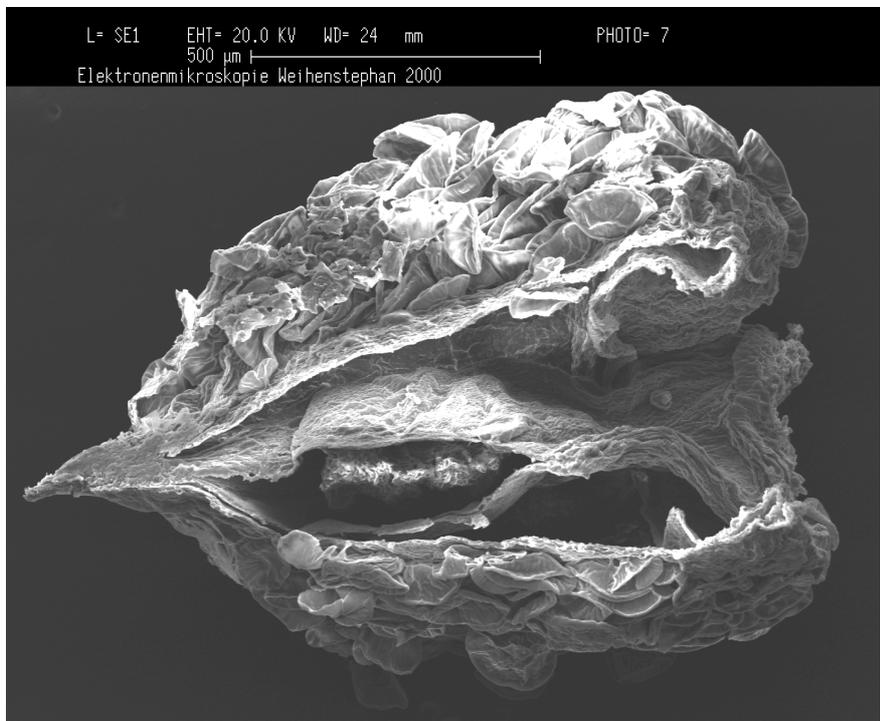


Abb. AH 7: Längsschnitt durch einen Fruchtknoten mit Lupulinkörnern

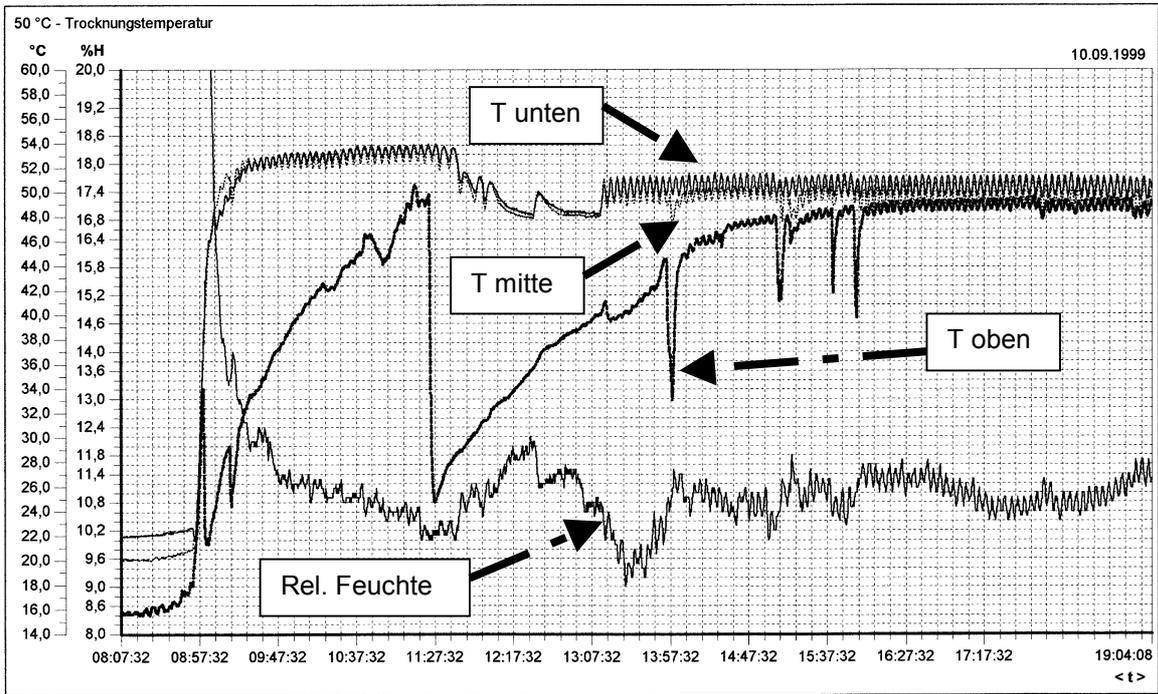


Abb. AH 8: Meßdatendiagramm vom 50 °C – Trocknungsversuch

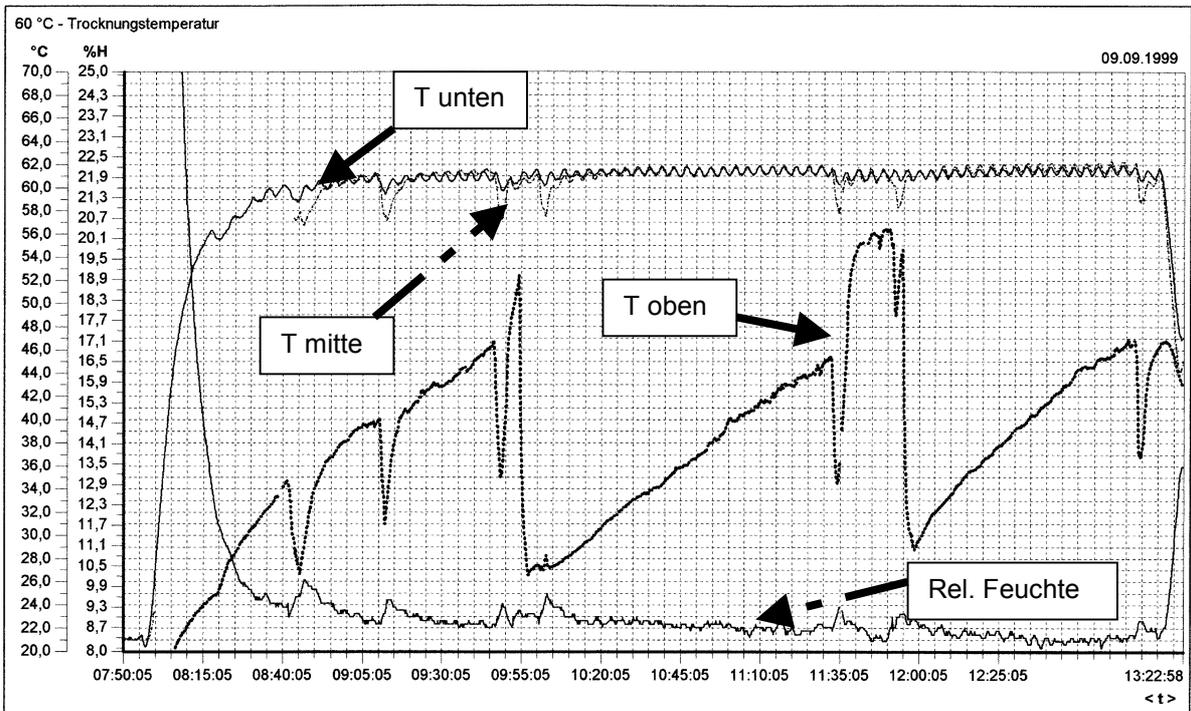


Abb. AH 9: Meßdatendiagramm vom 60 °C – Trocknungsversuch

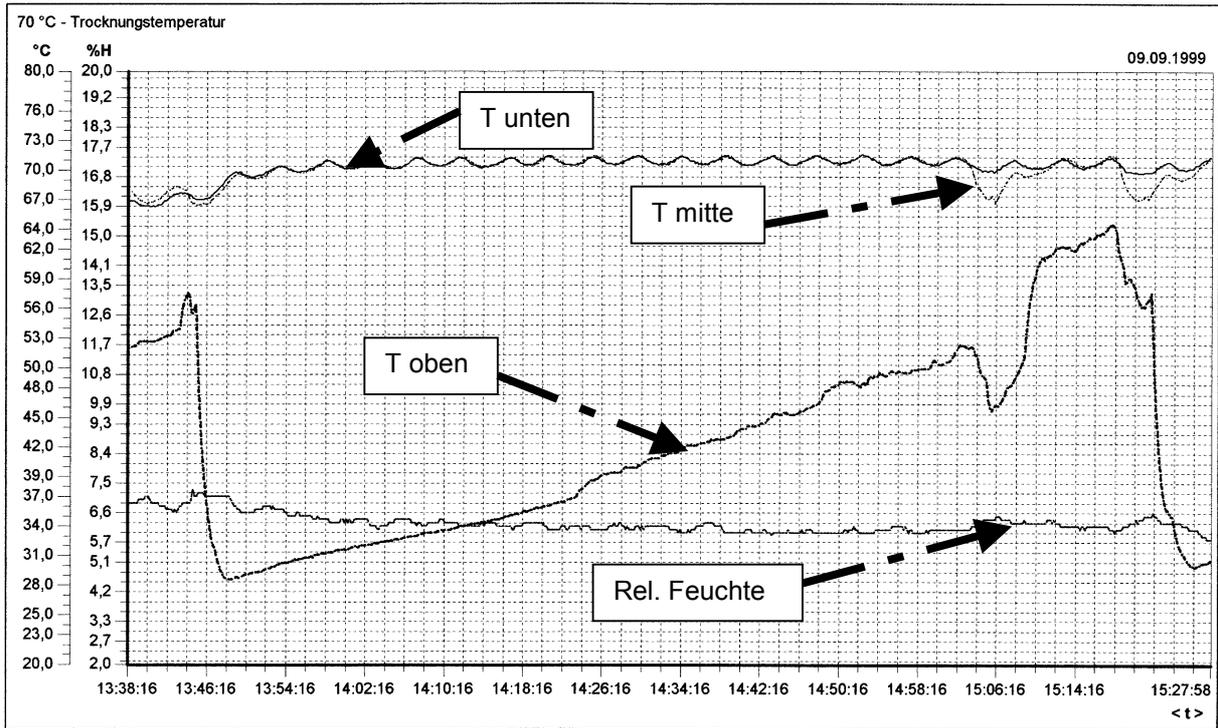


Abb. AH 10: Meßdatendiagramm vom 70 °C – Trocknungsversuch

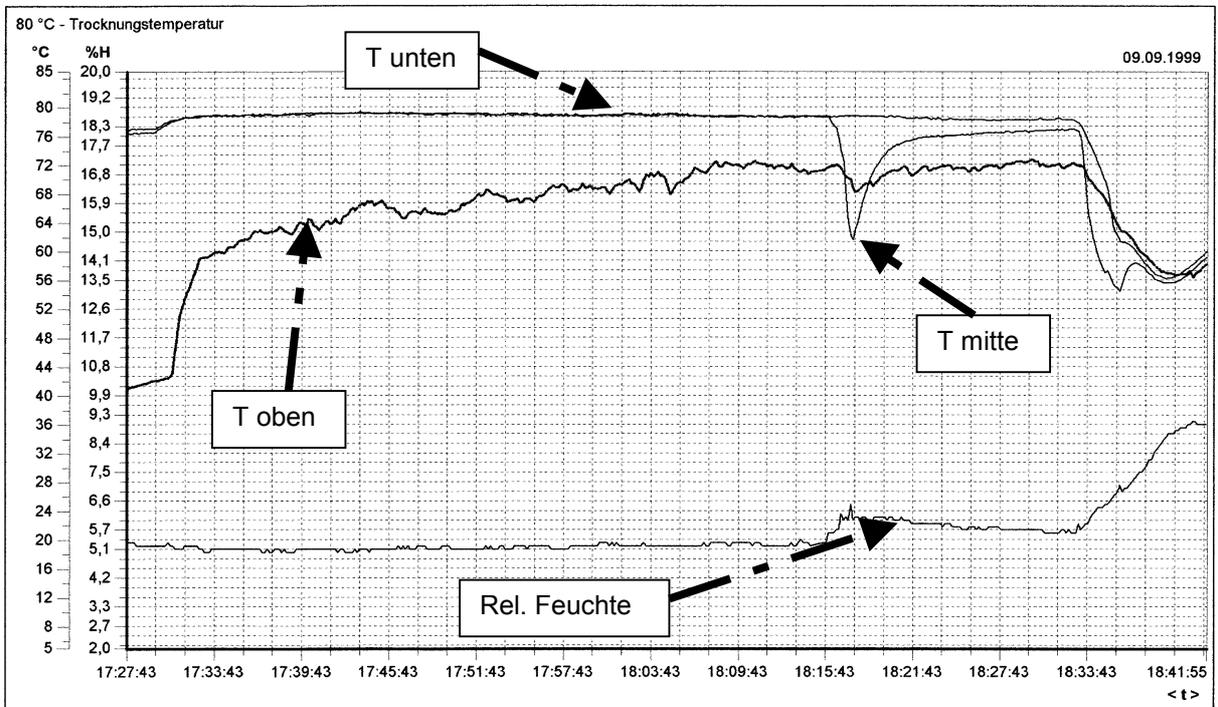


Abb. AH 11: Meßdatendiagramm vom 80 °C – Trocknungsversuch

VERKOSTUNGSSCHEMA

Datum:

Versuch:

Verkoster:

Verkostung nach DLG:

Bewertung in Halbnotenschritten von 1 bis 5

Bitte Aromaeindruck angeben!

Nr.	Probe	Geruch	Trunk	Vollm.	Rezenz	Bittere

Alterungsverkostung:

Bewertung in Halbnotenschritten:

1= frisch

2= leicht gealtert

3= stark gealtert

4= extrem gealtert

Die Akzeptanz bezieht sich
nur auf die Alterung des
Bieres!

Nr.	Probe	Geruch	Trunk	Bittere	Akzeptanz [%]						
					100	80	60	40	20	0	

Abb. AH 12: Verkostungsschema nach Eichhorn

8 TABELLENANHANG

Tabelle AH 1: Reproduzierbarkeit der Methode C18 Linalool im Bier

Substanz	MW [µg/l]	s	n	VK [%]	KI [µg/l]	KI [% v. MW]
Linalool	41	1	6	5	2	5

Tabelle AH 2: Linaloolgehalt im Bier bei Versuchen zur Optimierung der Gärung

	mit Druck	ohne Druck	0 Tage 22 °C	2 Tage 22 °C	5 Tage 22 °C
Linalool [µg/l]	62	64	65	65	63

Tabelle AH 3: Höhere Alkohole und Ester [µg/l] bei Versuchen zur Optimierung der Gärung

	mit Druck	ohne Druck	0 Tage 22 °C	2 Tage 22 °C	5 Tage 22 °C
Acetaldehyd	13032	7859	3888	4146	5218
Propanol-1	7795	8371	12083	13412	11943
Ethylacetat	30911	24026	11291	13079	14061
2-Methylpropanol	9127	9912	6466	6733	6131
3-Methylbutanol	38000	41024	40707	41947	39470
2-Methylbutanol	12039	12916	10165	10419	9998
2-Methylpropylacetat	58	53	14	16	17
Buttersäureethylester	76	68	32	35	36
3-Methylbutylacetat	1632	1653	819	877	867
2-Methylbutylacetat	149	150	62	67	68
Hexansäureethylester	111	143	110	122	119

Tab. AH 4: Ergebnisse der Würzeanalysen zum Vergleich der Pilsbrauanlagen Weihenstephan und St. Johann

Sud Nr.	Barth-St.Johann			Weihenstephan			
	1	2	3	1	2	3	4
<i>Ausschlagwürze</i>							
Laborquotient 20°C	1,0458	1,0449	1,04675	1,0491	1,0456	1,0481	1,0421
Stw. [GG.-%]	11,39	11,17	11,60	12,18	11,33	12,23	12,20
Farbe	7,5	7,0	7,5	7,0	6,0	7,0	6,5
pH	5,26	5,37	5,44	5,48	5,73	5,51	5,55
Gesamt-N [mg/100ml]*	100	104	104	100	100	100	101
Bittereinheiten [BU]	48	53	48	35	30	33	33
Gesamtpolyphenole [mg/l]*	261	179	253	236	233	235	235
Anthocyanogene [mg/l]*	94	95	92	82	85	83	84
Tanninoide [mg/l]*	132	147	125	113	100	108	105
Iso- α -Säure [mg/l]	35,4	26,5	48,6	38,5	31,3	36,8	34,9
α -Säure [mg/l]	24,3	26,5	32,2	10,0	9,7	10,2	9,9
<i>Würze-Kühlmitte</i>							
Laborquotient 20°C	1,0417	1,0304	1,0477	1,0492	1,0515	1,0482	1,0422
Stw. [GG.-%]	10,41	7,68	11,83	12,19	12,72	12,40	12,31
Farbe	7,0	5,0	8,0	8,0	8,5	8,5	8,0
pH	5,33	5,40	5,43	5,67	5,56	5,60	5,55
Gesamt-N [mg/100ml]*	92	104	103	101	98	100	100
Bittereinheiten [BU]	49	46	54	45	44	45	45
Gesamtpolyphenole [mg/l]*	240	392	269	294	267	292	287
Anthocyanogene [mg/l]*	88	99	87	98	96	94	99
Tanninoide [mg/l]*	116	137	125	135	130	132	128
Iso- α -Säure [mg/l]	35,3	29,9	41,8	45,0	43,4	44,3	43,9
α -Säure [mg/l]	21,2	16,7	34,4	23,8	19,4	22,9	23,6

*bez. auf 12 GG.-%

Sud Nr.	Barth-St.Johann			Weihenstephan			
	1	2	3	1	2	3	4
<i>Bier</i>							
Laborquotient 20°C	1,0083	1,0054	1,0072	1,0085	1,0088	1,0067	1,0075
Extrakt scheinb. [%]	2,13	1,39	1,86	2,19	2,28	2,23	2,25
Alkoholgehalt [Vol.-%]	5,19	5,35	5,03	5,51	5,43	5,52	5,56
Vergärungsgrad scheinb. [%]	82,7	88,4	84,2	83,2	82,4	83,1	83,2
Farbe	6,0	6,0	5,0	6,0	6,0	6,5	6,0
pH	4,66	4,73	4,76	4,70	4,71	4,68	4,72
Gesamt-N [mg/100ml]*	78	82	82	80	96	82	87
Bittereinheiten [BU]	28	29	28	26	30	27	27
Gesamtpolyphenole [mg/l]*	211	209	217	216	215	217	214
Anthocyanogene [mg/l]*	64	61	64	69	71	70	69
Tanninoide [mg/l]*	83	95	103	57	66	62	64
Schaum R&C	102	99	98	114	115	110	109
Iso- α -Säure [mg/l]	26,1	25,4	26,4	29,8	29,3	29,6	29,4
α -Säure [mg/l]	0,4	0,2	0,2	1,0	1,1	1,0	1,1
<i>Vicinale Diketone [mg/l]</i>							
Gesamt-Diacetyl	0,07	0,06	0,07	0,08	0,09	0,08	0,07
Gesamt-2,3-Pentandion	0,06	0,04	0,05	0,06	0,08	0,06	0,05

*bez auf 12 GG.-%

Tab. AH 6: Wasseranalyse zum Vergleich der Pilotbrauanlagen Weihenstephan und St. Johann

	Barth - St. Johann	Weihenstephan
pH	6,46	7,32
p-Wert [ml]	0	0
m-Wert [ml]	0,9	2,6
Calciumhärte [°dH]	6,2	13
Gesamthärte [°dH]	10,6	23
Karbonathärte [°dH]	2,5	7,3
NKH [°dH]	8,1	15,7
Magnesiumhärte [°dH]	4,4	10
Resalkalität [°dH]	0,1	22,1
Chloridgehalt [mg/l]	1,81	22,1
Sulfatgehalt [mg/l]	116	281

Tab. AH 7: Malzanalysen

	Vergleich Weih./St.Johann	SCARLETT	Pilsner Malz (Weyermann)
Wassergehalt [%]	4,3	3,8	5,7
Feinschrotausbeute in Trs. [%]	81,7	80,3	76,8
Extrakt Differenz (EBC) [%]	1,3	2,0	2,1
Würzefarbe EBC	3,0	4,0	2,5
Eiweißgehalt [%/100g Trs.]	11,0	9,9	10,6
Lösl. N [g/100g Trs.]	0,71	0,70	0,65
Eiweißlösungsgrad [%]	40,5	44,0	38,0
Hartong VZ 45[%]	39,5	39,3	32,9
Friabilimeter	88,2	89,0	75,0
Ganzglasiigkeit	1,8	0,2	3,0
Viscosität CP (8,6%ige Würze)	1,53	1,494	1,545
Würze-pH	5,98	5,85	6,0
Verzuckerungszeit [min.]	10-15	<10	<10

Tab. AH 8: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der frischen Biere zum Vergleich der Pilotbrauanlagen Weihenstephan und St. Johann

Sud Nr.	Barth-St.Johann			Weihenstephan			
	1	2	3	1	2	3	4
2-Methyl-Butanal	6,3	n.a.	n.a.	14	7,8	11	10
3-Methylbutanal	24	20	19	26	27	24	24
2-Furfural	12	7,1	9,9	6,9	8,1	7,2	7,2
5-Methyl-Furfural	12	8	4,5	6,9	8,3	7,2	6,6
Benzaldehyd	1,3	0,7	0,8	1	2,2	1,1	0,8
2-Phenyl-Ethanal	22	17	5,8	24	28	22	20
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,3	0,6	0,5	1,2	0,8	0,9	1,1
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	2,4	7,6	0,9	3,9	3,1	3,2	2,8
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,6	0,7	n.a.	0,7	0,8	0,9	0,6
2-Acetyl-Furan	4,4	3,3	4	2,6	2,2	2,1	1,5
2-Propionyl-Furan	2,3	1,3	1,1	2	1,9	1,8	2,1
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	64	61	14	39	39	40	48
γ -Nonalacton	17	22	6,4	8,2	13	9,1	16,1

n.a.= nicht auswertbar

Tab. AH 9: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der forciert gealterten Biere zum Vergleich der Pilotbrauanlagen Weihenstephan und St. Johann

Sud Nr.	Barth-St.Johann			Weihenstephan			
	1	2	3	1	2	3	4
2-Methyl-Butanal	6,2	10	n.a.	18	8,9	16	17
3-Methylbutanal	28	35	21	32	32	31	30
2-Furfural	48	62	37	75	58	62	54
5-Methyl-Furfural	13	9,9	11	9,6	10	9,9	8,9
Benzaldehyd	1,7	2,2	0,9	2,6	2,7	1,9	1,5
2-Phenyl-Ethanal	25	33	23	41	34	32	29
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	2,2	1,6	2,5	1,9	1,1	1,3	1,6
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	6,3	8,6	10	11	6	6	5,1
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,8	0,7	n.a.	1,4	0,7	1,3	1,4
2-Acetyl-Furan	15	5,6	3,4	3,7	12	4,8	3,8
2-Propionyl-Furan	3,2	2	2,8	2,7	2,6	3,1	3,2
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	66	63	66	53	59	58	48
γ -Nonalacton	17	19	20	19	16	16,3	16,1

n.a.= nicht auswertbar

Tab. AH 10: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] Biere zum Vergleich der Filtersysteme Weihenstephan und St. Johann

	Unfiltrat	Kieselgurfilter (St.Johann)	Kieselgur-/Schichtenfilter (St.Johann)	Schichtenfilter (Weihenstephan)
Acetaldehyd	10119	7290	7571	7709
Ethylacetat	13158	12859	14825	14213
2-Methylpropanol	8073	7758	7861	7938
3-Methylpropanol	44427	42525	43240	43876
2-Methylbutanol	10949	10447	10635	10793
2-Methylpropylacetat	22	22	23	23
Buttersäureethylester	39	39	42	45
3-Methylbutylacetat	1190	1200	1240	1210
2-Methylbutylacetat	83	84	86	84
Hexansäureethylester	165	169	156	164
Octansäureethylester	192	166	169	166
Iso-Buttersäure	332	318	332	336
Buttersäure	419	407	412	416
3-Methylbuttersäure	761	734	764	767
3-Methylthiopropanol	18215	18567	18854	17713
2-Phenylethylacetat	351	392	313	365
Hexansäure	2239	2196	2215	2254
Phenylethanol	13038	12952	12913	13194
Maltol	37	Sp.	Sp.	45
Furaneol	502	532	470	571
4-Vinylguajakol	178	164	159	132
Phenyllessigsäure	355	362	354	407
Vanillin	287	243	263	238

Sp. = Spuren

Tab. AH 11: Wasseranalyse und Wasserzusatz zum Versuch Brauwasserzusammensetzung

	Rohwasser	CaSO ₄	CaCl ₂	HCl
Zusatz	-----	0,8 g/l	0,9 g/l	17,2 ml/l (0,1 N HCl)
pH-Wert	7,61	7,7	7,67	3,02
p-Wert [ml]	< 0	< 0	< 0	< 0
m-Wert [ml]	5,8	0,8	0,85	< 0
Calciumhärte [° dH]	10,2	18,0	19,3	2,0
Magnesiumhärte [° dH]	8,7	7,1	7,2	2,9
Gesamthärte [° dH]	18,9	25,1	26,5	4,9
Karbonathärte [° dH]	16,3	2,2	2,4	---
Nichtkarbonathärte [° dH]	2,6	22,9	24,1	4,9
Restalkalität [° dH]	12,1	-3,9	-4,2	-1,0

Tab. AH 12: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] beim Versuch Brauwasserzusammensetzung

	Rohw.	CaSO₄	CaCl₂	HCl
2-Methylpropylacetat	39,8	41,4	45,3	41,6
Buttersäureethylester	246,8	247,7	243,4	227,1
3-Methylbutylacetat	1597,4	1446,2	1821,6	1503,9
Hexansäureethylester	212,5	192,8	220,9	196,3
Octansäureethylester	192,4	240,4	197,3	239,8
Iso-Buttersäure	479,9	477	485,2	520,3
Buttersäure	572,4	574,8	533,8	629,2
3-Methylbuttersäure	1060,1	995	1061,5	1030,3
3-Methylthiopropanol	7784,1	16182,9	15572,9	15744,7
Valeriansäure	44,5	42,5	37	38,7
Phenyllessigsäure	291,9	297,5	336,3	264,9
Hexansäure	2570,2	2193,4	2373,9	2240,9
2-Phenylethanol	12566,1	14478,7	14308,6	13450,1
Maltol	154,6	137,5	155	142,1
Furaneol	590,8	462,2	459,9	530,9
Oktansäure	6063,3	4709,7	5442,3	5196,5
4-Vinylguajakol	311,1	264,9	288,4	268,3
2-Phenylacetat	291,9	297,5	336,3	264,9
Vanillin	170,8	133,9	133,6	118,4
Linalool	37	39	28	30

Tab. AH 13: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der frischen Biere zum Versuch Brauwasserzusammensetzung

	Rohw.	CaSO₄	CaCl₂	HCl
2-Methyl-Butanal	Sp.	n.a.	n.a.	n.a.
3-Methylbutanal	23	25	26	26
2-Furfural	6,8	28	7,5	28
5-Methyl-Furfural	6,7	7,1	6,7	6,9
Benzaldehyd	1,2	1,1	0,7	1,4
2-Phenyl-Ethanal	15	17	14	12
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,1	0,9	0,8	0,8
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	5,3	10	6,1	5,9
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,6	0,5	0,5	0,6
2-Acetyl-Furan	1,3	3,4	2,1	2,8
2-Propionyl-Furan	1,1	1,2	0,9	1,3
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	38	31	26	18
γ -Nonalacton	20	24	21	21
Σ der Wärmeindikatoren	27	52	29	49
Σ der Sauerstoffindikatoren	39	43	41	39
Σ der Alterungsindikatoren	77	108	80	101

Sp. = Spuren

n.a. = nicht auswertbar

Tab. AH 14: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der forciert gealterten Biere zum Versuch Brauwasserzusammensetzung

	Rohw.	CaSO₄	CaCl₂	HCl
2-Methyl-Butanal	8,8	9,7	26	8,7
3-Methylbutanal	33	34	55	34
2-Furfural	91	145	251	134
5-Methyl-Furfural	6,2	6,8	8,9	7,5
Benzaldehyd	1,9	1,7	2,8	1,3
2-Phenyl-Ethanal	46	53	77	39
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,7	2,2	4,8	1,1
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	29	30	35	34
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,9	0,9	1,5	0,6
2-Acetyl-Furan	7,1	8	19	8,3
2-Propionyl-Furan	2,6	2,9	3,2	2,8
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	54	49	86	48
γ -Nonalacton	25	31	33	25
Σ der Wärmeindikatoren	116	176	284	160
Σ der Sauerstoffindikatoren	82	88	135	74
Σ der Alterungsindikatoren	216	285	457	254

Tab. AH 15: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] beim Versuch biologische Säuerung

	MS	WS/KB	WS/KE	MS/WS
2-Methylpropylacetat	44,0	39,3	50,9	42,8
Buttersäureethylester	230,9	253,7	254,3	248,3
3-Methylbutylacetat	1866,0	1905,8	1867,9	1840,5
Hexansäureethylester	240,7	275,1	257,6	265,9
Octansäureethylester	293,6	282,2	283,9	295,2
Iso-Buttersäure	441,1	530,8	489,8	488,7
Buttersäure	622,9	716,1	710,7	676,8
3-Methylbuttersäure	1078,6	1016,9	1069,6	1049,8
3-Methylthiopropanol	9364,5	7689,3	7465,5	8462,6
Valeriansäure	42,5	43,8	43,6	43,8
Phenyllessigsäure	379,9	363,4	343,3	338,1
Hexansäure	3008,9	2866,3	3000,7	3076,2
2-Phenylethanol	13653,4	14132,3	14030,5	14187,4
Maltol	138,3	124,1	136,6	130,5
Furaneol	554,0	506,7	541,3	543,7
Oktansäure	7059,2	6830	7310,9	7587,2
4-Vinylguajakol	206,7	193,1	233,2	216,7
2-Phenylacetat	379,9	363,4	343,3	338,1
Vanillin	99,2	120,1	93,5	88,3
Linalool	26	24	21	26

Tab. AH 16: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der frischen Biere zum Versuch biologische Säuerung

	MS	WS/KB	WS/KE	MS/WS
2-Methyl-Butanal	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3-Methylbutanal	25	24	31	31
2-Furfural	11	10	21	8,7
5-Methyl-Furfural	6	5,7	5,2	5,7
Benzaldehyd	1,2	0,7	Sp.	0,7
2-Phenyl-Ethanal	30	18	19	18
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,2	1,7	1,8	1,6
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	11	24	16	19
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,8	0,9	Sp.	0,7
2-Acetyl-Furan	8,1	6,5	6,2	12
2-Propionyl-Furan	1,5	1,9	Sp.	1,8
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	50	47	n.n.	46
γ -Nonalacton	25	26	25	24
Σ der Wärmeindikatoren	36	35	46	33
Σ der Sauerstoffindikatoren	56	43	50	49
Σ der Alterungsindikatoren	110	95	109	104

Sp. = Spuren

n.a. = nicht auswertbar

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. AH 17: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der forciert gealterten Biere zum Versuch biologische Säuerung

	MS	WS/KB	WS/KE	MS/WS
2-Methyl-Butanal	n.a.	n.a.	13	8,6
3-Methylbutanal	30	31	17	35
2-Furfural	114	128	73	101
5-Methyl-Furfural	7	6,8	4,8	6,6
Benzaldehyd	1,4	1,4	1,1	1,7
2-Phenyl-Ethanal	37	34	20	28
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,5	1,4	1,1	1,7
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	38	30	17	33
Phenyllessigsäure-Ethylester	1,2	1,3	3,4	1,2
2-Acetyl-Furan	11	9,5	7,7	9,6
2-Propionyl-Furan	2,8	2,8	1,0	2,9
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	63	50	25	55
γ -Nonalacton	29	33	27	32
Σ der Wärmeindikatoren	143	161	100	133
Σ der Sauerstoffindikatoren	68	66	37	64
Σ der Alterungsindikatoren	235	249	156	219

n.a. = nicht auswertbar

Tab. AH 18: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] beim Versuch Zeitpunkt der Hopfengabe

	VW	KB	KM	KE	WH
2-Phenylethanol	22000	19000	22000	20000	19000
Essigsäureethylester	13000	14000	11000	21000	24000
Essigsäure-Isopentylester	8000	9900	7200	15000	18000
Essigsäure-Hexylester	3,3	4,3	2,7	6,0	8,4
Essigsäure-Heptylester	3,1	4,2	3,2	4,5	12
Essigsäure-Octylester	1,8	2,5	1,9	3,5	3,7
Essigsäure-Furfurylester	4,8	3,8	3,1	4,0	6,2
Buttersäure-Ethylester	70	70	60	70	90
Hexansäureethylester	110	130	110	160	190
Octansäureethylester	150	200	170	270	300
Dodecansäure-Ethylester	1,3	1,6	1,2	1,7	2,6
Isovaleriansäure	1100	1200	1200	1000	1300
Hexansäure	150	100	100	200	120
Oktansäure	850	700	500	1500	810
Linalool	8	9	8	67	122

Tab. AH 19: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der frischen Biere zum Versuch Zeitpunkt der Hopfengabe

	VW	KB	KM	KE	WH
2-Methyl-Butanal	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3-Methylbutanal	22	23	34	26	20
2-Furfural	3,9	4,2	3,4	7,4	5,5
5-Methyl-Furfural	6,4	6,6	6,4	7,2	6,9
Benzaldehyd	1,6	1,2	1,9	1,6	1,2
2-Phenyl-Ethanal	21	22	30	26	26
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,1	1,1	1,4	3,0	2,9
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	5,2	6,3	7,3	8,5	6
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,4	0,4	0,4	0,7	0,8
2-Acetyl-Furan	1,5	3,6	2,6	38	5,6
2-Propionyl-Furan	1,9	1,7	1,1	n.n.	0,9
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	22	26	22	34	38
γ -Nonalacton	17	16	17	20	18
Σ der Wärmeindikatoren	43	43	54	53	44
Σ der Sauerstoffindikatoren	45	46	66	54	47
Σ der Alterungsindikatoren	77	83	86	138	105

n.a. = nicht auswertbar

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. AH 20: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der forciert gealterten Biere zum Versuch Zeitpunkt der Hopfengabe

	VW	KB	KM	KE	WH
2-Methyl-Butanal	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3-Methylbutanal	24	33	33	32	21
2-Furfural	38	45	60	52	45
5-Methyl-Furfural	6,5	6,7	7,9	7,3	8,7
Benzaldehyd	1,5	2,1	2,9	2	1,7
2-Phenyl-Ethanal	34	44	49	46	37
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,2	1	2,4	3,8	4,8
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	16	23	30	27	27
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,5	0,4	0,7	0,8	0,6
2-Acetyl-Furan	2,8	7	3,5	50	37
2-Propionyl-Furan	2,5	2,1	1,7	1,1	0,7
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	26	79	51	44	43
γ -Nonalacton	21	21	33	34	31
Σ der Wärmeindikatoren	83	99	134	118	97
Σ der Sauerstoffindikatoren	60	79	93	80	60
Σ der Alterungsindikatoren	134	208	212	241	210

n.a. = nicht auswertbar

Tab. AH 21: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] der Biere der 1.u.2.Versuchsreihe beim Versuch Whirlpool

	1.VR			2.VR		
	60 °C	70 °C	90 °C	60 °C	70 °C	90 °C
Acetaldehyd	5139	5448	3750	8922	5592	9070
Ethylacetat	11329	9797	9038	18168	18976	20893
2-Methylpropanol	10944	9433	8109	6569	6842	6498
3-Methylbutanol	49023	41815	36754	32155	36034	32877
2-Methylbutanol	14554	12740	10928	8970	9763	9311
2-Methylpropylacetat	47	41	39	24	26	28
Buttersäureethylester	73	68	56	42	47	47
3-Methylbutylacetat	2283	1901	1664	1200	1466	1237
Hexansäureethylester	272	246	203	182	178	189
Octansäureethylester	259	250	271	117	117	123
Iso-Buttersäure	308	297	315	305	304	266
Buttersäure	508	472	440	379	426	304
3-Methylbuttersäure	961	954	926	1040	965	899
3-Methylthiopropanol	11703	10168	10300	10983	10812	8840
2-Phenylethylacetat	710	626	555	771	749	574
Hexansäure	2591	2655	2378	2001	1830	1693
2-Phenylethanol	19655	18898	19040	15192	17532	13314
Furaneol	529	529	515	650	614	486
4-Vinylguajakol	397	417	375	175	186	164
Phenyllessigsäure	326	336	319	345	341	292
Vanillin	220	317	n.a.	207	185	170
Linalool	n.a.	n.a.	n.a.	117	115	104

n.a.= nicht auswertbar

Tab. AH 22: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der frischen Biere der 1. u. 2. Versuchsreihe zum Versuch Whirlpooltemperatur

	1.VR			2.VR		
	60 °C	70 °C	90 °C	60 °C	70 °C	90 °C
2-Methyl-Butanal	6,2	6,4	6,1	n.a.	3,1	4,0
3-Methylbutanal	20	19	18	12	10	13
2-Furfural	6,6	6,0	7,5	2,3	4,6	4,0
5-Methyl-Furfural	6,0	5,7	6,3	6,0	6,5	7,5
Benzaldehyd	1,6	0,8	0,7	0,6	0,9	0,8
2-Phenyl-Ethanal	23	16	19	7,3	10	8,6
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	0,8	0,5	0,5	1,3	1,5	1,2
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	5,6	7,2	4,8	4,1	8,4	1,2
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,7	0,7	0,8	0,4	0,6	0,6
2-Acetyl-Furan	0,9	n.a.	1,0	1,5	n.a.	n.a.
2-Propionyl-Furan	1,1	1,5	1,6	1,2	1,0	1,3
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	35	37	36	46	57	50
γ -Nonalacton	12	13	11	13	15	13
Σ der Wärmeindikatoren	19	19	19	15	19	17
Σ der Sauerstoffindikatoren	45	36	38	20	21	22
Σ der Alterungsindikatoren	73	64	66	45	50	50

n.a. = nicht auswertbar

n.n. = nicht nachweisbar

Sp. = Spuren

Tab. AH 23: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der forciert gealterten Biere der 1.u.2. Versuchsreihe zum Versuch Whirlpooltemperatur

	1.VR			2.VR				
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
2-Methyl-Butanal	7,6	6,9	6,9	7,5	6,1	3,8	4,5	5,6
3-Methylbutanal	24	24	23	24	15	14	15	19
2-Furfural	89	70	64	65	40	47	66	37
5-Methyl-Furfural	7,2	7,2	7,8	7,5	7,9	8,2	7,9	9,3
Benzaldehyd	2,5	1,4	1,5	1,6	0,8	1,1	0,8	1,4
2-Phenyl-Ethanal	35	29	26	30	18	22	21	27
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	0,5	0,7	0,7	0,8	2,9	2,5	2,4	2,4
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	8,1	12	11	11	10	10	12	11
Phenyllessigsäure-Ethylester	1,0	1,4	1,0	1,8	0,9	1,0	1,1	1,1
2-Acetyl-Furan	1,9	2,2	1,7	2,2	1,2	2,0	n.a.	1,5
2-Propionyl-Furan	2,0	2,1	2,0	2,4	2,6	2,4	1,8	2,7
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	45	59	39	49	47	57	63	66
γ -Nonalacton	16	19	16	18	20	22	25	20
Σ der Wärmeindikatoren	105	89	80	82	60	69	91	58
Σ der Sauerstoffindikatoren	61	54	50	56	34	37	37	48
Σ der Alterungsindikatoren	179	157	144	153	110	122	141	122

n.a. = nicht auswertbar

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. AH 24: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der Biere der 2. Versuchsreihe zum Versuch

	2.VR			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
2-Methyl-Butanal	16	7,9	16	15
3-Methylbutanal	19	15	19	18
2-Furfural	59	58	65	41
5-Methyl-Furfural	10	10	10	12
Benzaldehyd	2,0	1,5	1,3	1,5
2-Phenyl-Ethanal	24	23	24	22
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	2,9	2,6	3,0	2,8
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	30	31	30	31
Phenyllessigsäure-Ethylester	1,7	1,4	1,4	1,4
2-Acetyl-Furan	1,9	1,6	1,9	1,7
2-Propionyl-Furan	5,1	4,2	4,7	6,1
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	33	38	32	40
γ -Nonalacton	39	39	40	39
Σ der Wärmeindikatoren	98	97	105	81
Σ der Sauerstoffindikatoren	45	39	44	42
Σ der Alterungsindikatoren	165	157	171	146

Tab. AH 25: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] der Biere zum Versuch Zeitfenster

	Ende Hauptgärung	Ende Lagerung	Frisch abgefüllt	2 Wochen alt	4 Wochen alt
Acetaldehyd	12472	5514	5122	4495	3260
Ethylacetat	12063	24875	25608	24843	18440
2-Methylpropanol	7076	13566	12290	11036	8105
3-Methylbutanol	23842	41570	38318	34541	26332
2-Methylbutanol	7865	14553	13317	11906	8892
2-Methylpropylacetat	42	84	84	76	55
Buttersäureethylester	62	130	131	117	84
3-Methylbutylacetat	977	1971	1963	1706	1201
2-Methylbutylacetat	81	162	159	138	97
Hexansäureethylester	268	259	238	207	144
Octansäureethylester	216	176	105	231	131
Iso-Buttersäure	372	493	458	451	360
Buttersäure	370	472	468	461	366
3-Methylbuttersäure	573	754	921	843	481
3-Methylthioopropanol	4731	5436	9793	8754	2843
2-Phenylethylacetat	301	292	566	463	233
Hexansäure	1067	1426	1891	1701	939
2-Phenylethanol	10295	13874	19603	17697	9431
Furaneol	104	210	258	242	146
4-Vinylguajakol	91	123	148	132	68
Phenyllessigsäure	331	355	511	429	268
Linalool	40	34	36	46	33

Tab. AH 26: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der frischen Biere zum Versuch Hopfenerte

Versuch	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%	Grün
2-Methyl-Butanal	n.a.	n.a.						
3-Methylbutanal	12	10	8,3	10	10	12	9,4	9,3
2-Furfural	7,5	8,9	5,4	Sp.	3,8	n.n.	2,5	5
5-Methyl-Furfural	5,3	9,6	7	6,1	9,3	6	7,2	4,4
Benzaldehyd	1	1,1	0,8	1,3	0,9	0,6	0,5	0,8
2-Phenyl-Ethanal	13	17	12	14	17	14	9,3	12
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	0,8	2	1,5	1,4	1,9	0,7	1,5	0,8
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	4,5	6,1	15	5,1	9,2	6,2	6	5,4
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,9	0,6	1	0,4	0,4	0,4	0,5	0,3
2-Acetyl-Furan	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,9	1,2	1,1	4,5
2-Propionyl-Furan	1	1	1,1	1,3	0,9	0,9	0,7	0,7
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	26	24	23	22	40	16	29	10
γ -Nonalacton	17	16	15	18	18	17	16	17
Σ der Wärmeindikatoren	25	25	21	18	22	17	19	22
Σ der Sauerstoffindikatoren	26	28	21	25	29	27	19	22
Σ der Alterungsindikatoren	59	66	53	52	65	54	49	55

n.a. = nicht auswertbar

n.n. = nicht nachweisbar

Sp. = Spuren

Tab. AH 27: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der forciert gealterten Biere zum Versuch Hopfenernte

Versuch	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	60 NT	60 SE	80 °C/5%	Grün
2-Methyl-Butanal	n.a.	n.a.						
3-Methylbutanal	15	14	12	17	9,5	16	11	13
2-Furfural	32	34	32	39	25	24	28	37
5-Methyl-Furfural	6,8	12	7,7	7,4	12	6,2	7,9	5,4
Benzaldehyd	1,2	1,4	0,6	2,3	1,4	2	1	0,7
2-Phenyl-Ethanal	17	21	16	17	19	28	17	19
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	1,5	3	1,7	1,6	2,9	1,1	2,5	1
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	12	8,8	13	14	13	10	10	7,5
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,8	1,2	1,1	0,8	1,4	0,9	1,3	0,8
2-Acetyl-Furan	n.a.	n.a.	n.a.	3,4	n.a.	n.a.	n.a.	3,9
2-Propionyl-Furan	1,2	2,3	1,6	1,7	1,6	1,5	1,2	0,7
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	28	30	25	34	44	17	37	10
γ -Nonalacton	24	23	21	23	27	24	25	22
Σ der Wärmeindikatoren	56	57	53	62	52	48	54	56
Σ der Sauerstoffindikatoren	33	36	28	37	30	47	29	33
Σ der Alterungsindikatoren	100	112	93	114	100	104	96	100

n.a. = nicht auswertbar

Tab. AH 28: Ergebnisse der spezifischen Verkostung für hopfenaromatische Biere zum Versuch Hopfenerte

	Gruppe I			Gruppe II			Gruppe III			St.Johann					
	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	80 °C	Grün	60 NT	60 SE	80 °C/5%	60 °C	70 °C	60 NT	60 SE	60 °C	70 °C
DLG	4,4	4,2	4,4	4,3	4,5		4,6	4,5	4,5	4,6	4,5	4,3	4,5	4,5	4,8
<i>Geruch</i>															
Intensität d. Hopfenaromas	4,1	3,9	3,8	3,5	3,9		3,7	4,1	3,6	4,7	4,2	3,3	4,1	3,9	3,7
Güte d. Hopfenaromas	4,3	4,0	4,2	4,1	4,1		4,4	4,1	4,1	4,3	4,4	3,6	4,3	4,4	4,3
<i>Trunk</i>															
Intensität d. Hopfenaromas	4,0	4,0	4,1	4,0	3,6		3,8	4,3	3,8	4,3	4,0	3,7	4,0	4,0	4,1
Güte d. Hopfenaromas	4,3	4,0	4,1	4,1	4,2		4,3	4,2	4,2	4,3	4,3	3,4	4,3	4,0	4,2
<i>Bittere</i>															
Intensität	3,3	3,4	3,1	2,9	2,3		2,9	3,1	3,3	2,8	3,2	3,3	3,3	3,5	3,1
Güte	fein	fein	fein	fein/ hart	fein		hart/ nachh.	fein	hart/ nachh.	fein	fein	hart/ nachh.	fein	zw. fein u. hart	fein

Tab. AH 29: Bieraromastoffe [$\mu\text{g/l}$] der Biere zum Versuch Hopfensorten und Anbauggebiete

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acetaldehyd	8385	8828	6582	7774	9261	6000	9591	15528 ?	10948
Ethylacetat	13833	17025	17081	16430	21896	17757	23815	23137	18538
2-Methylpropanol	6365	6249	6589	6607	6541	6915	6807	6215	6227
3-Methylbutanol	30975	30068	32063	32727	32367	33370	34303	32782	32474
2-Methylbutanol	8517	8625	9168	8801	9138	8813	9489	9114	9202
2-Methylpropylacetat	22	25	26	24	32	21	34	31	26
Buttersäureethylester	39	45	45	47	61	49	60	64	55
3-Methylbutylacetat	915	1087	1194	1023	1445	1001	1557	1401	1200
2-Methylbutylacetat	78	88	100	84	117	76	120	115	95
Hexansäureethylester	170	176	199	169	223	146	183	209	177
Octansäureethylester	124	124	161	132	124	96	113	166	103
Iso-Buttersäure	372	487	354	375	501	414	457	528	461
Buttersäure	341	429	448	353	513	384	482	440	525
3-Methylbuttersäure	1144	1344	918	968	1369	1060	1200	1370	1233
3-Methylthioopropanol	9547	9792	9452	10352	10009	9921	9441	9346	10360
2-Phenylethylacetat	524	563	755	512	589	367	576	477	471
Hexansäure	2288	2374	2346	2080	2482	1648	2126	2320	2332
2-Phenylethanol	15884	16236	17679	16739	15958	17964	17404	16856	16714
Furaneol	523	626	587	506	618	504	605	535	614
4-Vinylguajakol	170	150	143	141	121	133	136	124	127
Phenyllessigsäure	509	454	487	493	541	534	495	529	555

Tab. AH 30: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der frischen Biere zum Versuch Hopfensorten und Anbaugebiete

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-Methyl-Butanal	n.a.	n.a.	n.a.	3,3	3,1	8,7	n.a.	n.a.	n.a.
3-Methylbutanal	10	8,3	10	10	10	11	11	17	13
2-Furfural	4,9	3,2	5,2	3,2	4,3	3,8	2,9	2,3	3,8
5-Methyl-Furfural	9,0	8,7	5,2	7,4	8,8	5,1	5,7	7,9	6,5
Benzaldehyd	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5	0,7	0,4	0,4	0,5
2-Phenyl-Ethanal	4,8	3,1	4,9	6,7	5,1	8,9	4,3	7,1	4,9
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	0,9	1,1	0,6	0,9	0,6	0,9	1,1	0,9	0,8
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	3,2	5,5	2,6	4,3	4,1	5,6	8,4	7,4	5,1
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,3	0,4	0,2	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3	0,3
2-Acetyl-Furan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,9	n.n.	0,9	n.n.
2-Propionyl-Furan	2,2	3,3	1,6	1,2	2,3	1,3	1,8	2,8	1,6
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	106	116	54	45	106	26	64	71	46
γ -Nonalacton	12	11	11	12	13	12	12	9,2	11
Σ der Sauerstoffindikatoren	17	14	16	15	17	16	14	12	14
Σ der Wärmeindikatoren	15	12	16	17	16	21	16	24	19
Σ der Alterungsindikatoren	44	40	40	43	45	45	39	48	42

n.a. = nicht auswertbar

n.n. = nicht nachweisbar

Sp. = Spuren

Tab. AH 31: Alterungsindikatoren [$\mu\text{g/l}$] der forciert gealterten Biere zum Versuch Hopfensorten und Anbauggebiete

Sorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-Methyl-Butanal	n.a.								
3-Methylbutanal	17	15	16	15	19	18	20	25	22
2-Furfural	29	25	34	34	38	37	26	26	28
5-Methyl-Furfural	11	11	6,6	9,4	12	7,1	7,3	12	7,2
Benzaldehyd	1,8	1,1	1,3	1,3	0,9	1,8	1,4	1,3	1,6
2-Phenyl-Ethanal	16	12	12	17	16	19	13	18	19
Bernsteinsäure-Diethyl-Ester	2,2	2,6	1,8	2,4	1,9	2,0	2,0	4,3	2,1
Nicotinsäure-Ethyl-Ester	11	13	11	12	12	13	11	14	14
Phenyllessigsäure-Ethylester	0,8	0,7	0,5	0,7	0,9	0,6	0,5	0,5	0,5
2-Acetyl-Furan	2,2	25,7	7,8	n.n.	3,3	n.n.	2,5	n.a.	4,9
2-Propionyl-Furan	3,5	4,9	2,8	2,5	3,9	2,9	3,1	4,8	2,8
5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon	140	182	71	69	157	49	99	171	74
γ -Nonalacton	20	18	19	21	21	20	19	18	20
Σ der Wärmeindikatoren	49	43	53	55	59	57	45	44	47
Σ der Sauerstoffindikatoren	35	28	29	33	36	38	34	44	42
Σ der Alterungsindikatoren	103	117	102	103	117	108	95	110	106

n.a. = nicht auswertbar

n.n. = nicht nachweisbar

Sp. = Spuren