

BEOBACHTUNG EINER VERWANDLUNG

ISOMERISIERUNGSVERLAUF DER ALPHASÄUREN IM GROSSTECHNISCHEN MASSSTAB

Parallel zu den in Brauindustrie 10/99 publizierten Versuchen „Bitterhopfengabe in Form von Pellets und Extrakt und deren Einfluss auf Würze und Bier“ wurde das Isomerisierungsverhalten der Bitterstoffe im großtechnischen Versuch beobachtet.

W. Mitter *, H. Kessler ** und M. Biendl ***

mal übliche Hopfung so wenig wie möglich verändert werden.

Die umfangreich durchgeführte Probenahme während der Würze-

kochung erfolgte in regelmäßigen Zeitabständen, wobei man sich auch nach der Hopfengabe richtete. Die einzelnen Probenahmezeitpunkte entsprechen den auf der x-Achse der Diagramme angegebenen Zeiten. Es wurden folgende Kriterien während der Würzekochung näher betrachtet:

Tab. 1: Hopfungsschema

	Zeitpunkt	Sorte	Produkt	Gramm α -Säure/Sud KBW/KW	α HPLC
1. Gabe	Kochbeginn	Magnum Perle	Ethanolextrakt Pellet 45	1220 300	1141 254
2. Gabe	nach 35 Minuten	Spalter Select	Pellet 90	900	770
3. Gabe	nach 57 Minuten	Tettnanger	Pellet 90	300	254
Gesamt				2720	2419

Die oben beschriebenen Versuche in der Privatbrauerei Schmucker in Mossautal wurden mit Pils-Bier durchgeführt. Die Isomerisierungsversuche unterschieden sich lediglich in der Bitterhopfengabe, bei der ca. 1 200 g Alpha in drei Suden in Form von Ethanolextrakt (Tab. 1) und in weiteren drei Suden als konzentrierte Pellets mit 20 Prozent Alphasäure eingesetzt wurden. Man konnte dadurch Erkenntnisse zum Isomerisierungsverlauf insgesamt gewinnen, aber auch speziell beobachten, ob es bis zur 2. Gabe Unterschiede zwischen Extrakt- und Pellet-Gabe gibt. Allerdings gehören zur ersten Gabe in beiden Versuchsreihen bereits 300 g Alpha in Form von Perle. Es sollte die nor-

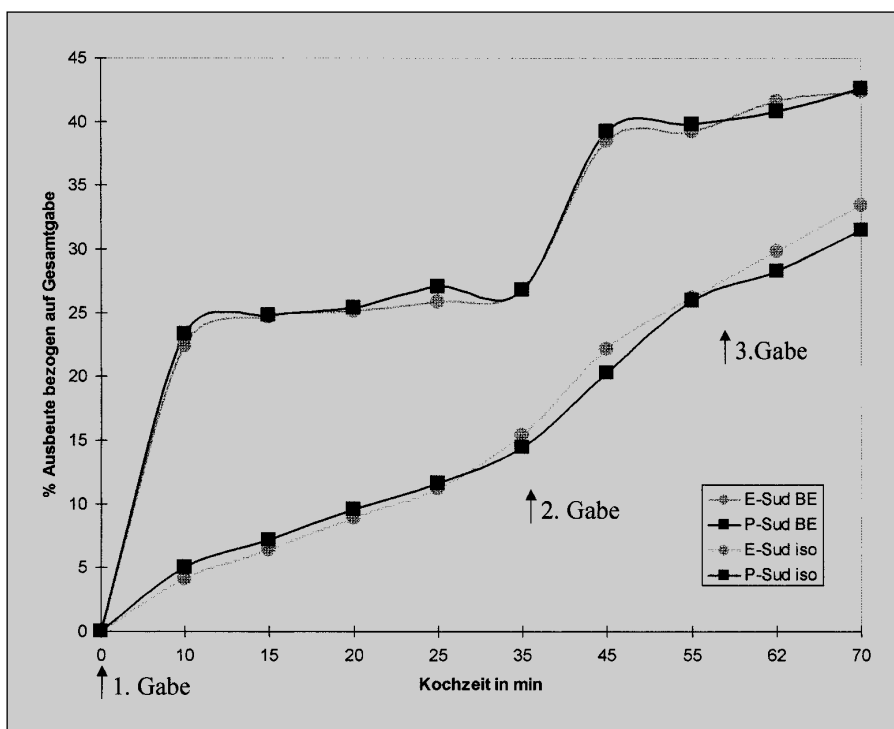


Abb. 1: Verlauf der Bittereinheiten und Iso-Alpha-säuren während des Würzekochens.

* Simon H. Steiner, Hopfen, GmbH, Mainburg

** Privatbrauerei Schmucker, Mossautal

*** Hallertauer Hopfenveredelungs-ges.m.b.H., Mainburg

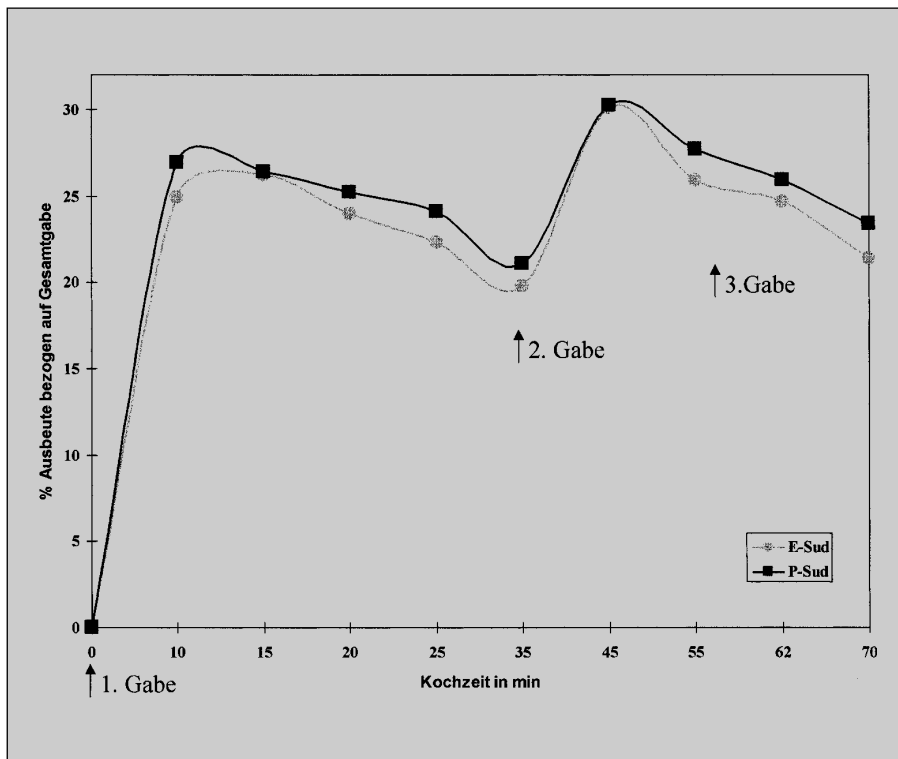


Abb. 2: Verhalten der Alphasäuren während des Würzekochens.

- Der Verlauf der Bittereinheiten
- Das Verhalten der Alpha- und Iso-Alpha-säuren nach HPLC
- Der co-Humulon-Anteil der Iso-Alpha-säuren

Bei Bittereinheiten (EBC 9.8) sowie Alpha- und Iso-Alpha-säuren nach HPLC wurden nicht die absoluten Zahlen ausgewertet, sondern es wurden über die insgesamt eingesetzten Alphasäuremengen die entsprechenden Ausbeuten verglichen. Die Bittereinheiten wurden in Relation gesetzt zur eingesetzten Alphasäure nach Konduktometerwert EBC 7.5 bzw. KBW (EBC 7.6 / 7.8) und die Ausbeute an Alpha- bzw. Iso-Alpha-säuren wurde über die dosierten Alphasäuremenge gemäß HPLC EBC 7.7 bzw. 7.8 ermittelt.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Der Verlauf der Bittereinheiten und Iso-Alpha-säuren nach HPLC während des Würzekochens ist im Diagramm in Abb.1 dargestellt. Es zeigt jeweils den Verlauf für die Sude mit Extrakt (= E-Sud) als Bitterhopfengabe und mit Konzentrat-Pellets (= P-Sud). Die übrigen Gaben sind identisch. Die Kennzeichnung der Analyse erfolgte in Abb. 1 und 3 durch den Anhang „BE“, der für EBC Bittereinheiten steht, und durch „iso“ für iso-Alpha-säure nach HPLC.

Die Bittereinheiten fallen wesentlich höher aus als die Iso-Alpha-Gehalte nach HPLC. Diese große Differenz ist typisch für BE-Bestimmungen in der Würze, da bei der Wellenlänge von 275 nm neben den Iso-Alpha-säuren auch die Alpha-säuren zu einem Großteil miterfasst werden. Der Verlauf für die Bittereinheiten zeigt also annähernd die Summe aus Alpha- + Iso-Alpha-säuren, die in der Würze gelöst sind. Dadurch erklärt sich auch der sehr steile Anstieg innerhalb einer kurzen Kochzeit. Dass die eigentliche Isomerisierung wesentlich langsamer vor sich geht, sieht man am Verhalten der spezifischen Iso-Alpha-säuren. Es zeigt sich auch deutlich, dass die Bildung der Iso-Alpha-säuren auf eine neue Hopfengabe immer verzögert reagiert, während man bei den Bittereinheiten doch einen deutlichen Anstieg, bedingt durch die Lösung von Alpha-säuren, erkennen kann.

Die Bestätigung für diese Aussage ist das Verhalten der spezifischen Alpha-säuren während des Würzekochens (Abb. 2). Die Alpha-säuren sind wiederum als prozentuale Ausbeute bezogen auf die Gesamtgabe dargestellt. Eine relativ rasche Lösung der Alpha-säure in der heißen Würze ist auch hier nach den jeweiligen Hopfengaben gut zu erkennen.

Bei der Betrachtung des Gesamtverlaufes ist also festzustellen, dass die spezifischen Iso-Alpha-säuren beim Extrakt- und Pelletsud bei

den Bittereinheiten am Ende gleich abschneiden. Dies ist wiederum der Miterfassung von unisomeren Alpha-säuren bei der BE-Bestimmung zuzuschreiben, da diese im Pelletsud deutlich höher ausfallen.

Um diese Tendenzen beim Einsatz von Reinharzextrakt oder Pellets in der ersten Gabe besser diskutieren zu können, wurde der 1. Teilschnitt von Abb.1 nochmals separat aufgezeichnet (Abb.3), wobei die Bitterstoffausbeuten nur auf die erste Gabe bezogen wurden. Die Kurvenverläufe für Bittereinheiten und Iso-Alpha-säure nach HPLC sind für beide Versuchsreihen praktisch gleich. Der Reinharzextrakt reagiert speziell bei Betrachtung der spezifischen Iso-Alpha-säuren allerdings etwas träger. Das Ergebnis ist sicherlich nicht signifikant, doch konnte dieses Verhalten in allen 3 Einzelsuden beobachtet werden, so dass man immerhin von einem Trend in dieser Richtung sprechen kann. Erst bei längerer Kochzeit gleicht sich die Isomerisierungskurve für Reinharzextrakt der der Pellets an bzw. zeigt letzt-

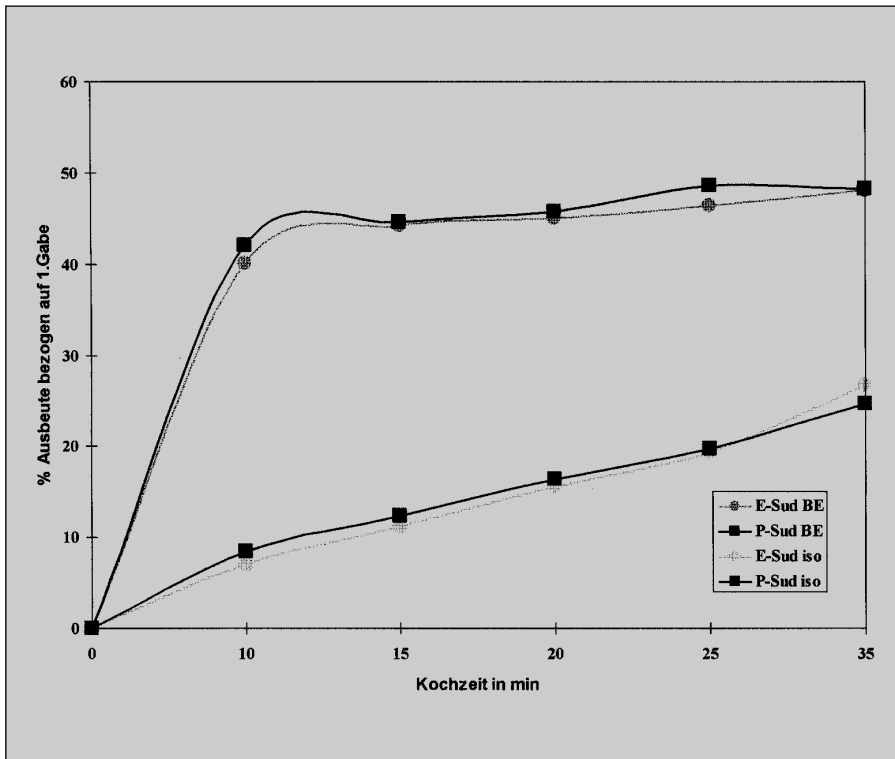


Abb. 3: Verlauf der Bittereinheiten und Iso-Alpha-säuren während des Würzekochens unter alleiniger Berücksichtigung der 1. Gabe.

endlich sogar, hinsichtlich Iso-Alpha-säuren nach HPLC, eine bessere Ausbeute und bestätigt damit obige Ergebnisse.

Sieht der Unterschied zwischen Extraktstuden und Pelletsuden rein optisch nicht groß aus, so sind dies relativ gesehen doch erhebliche Differenzen. Gerade in der Anfangsphase isomerisieren die Pellets deutlich besser. Haben die Pellets bei der ersten Probenahme bereits einen Vorsprung von 20,0 Prozent, so verringert sich dieser bei den nächsten Probenahmen auf 9,8 Prozent, 5,2 Prozent, 1,5 Prozent und bei der 5. Probenahme weist der Extraktstud schon eine um 8,5 Prozent relativ bessere Ausbeute auf.

PELLETS FÜR SPÄTERE AROMAGABEN, EXTRAKTE BEI LÄNGERER KOCHZEIT

Diese Zahlen bestätigen, dass sich Pellets für spätere Aromagaben aufgrund einer schnelleren Löslichkeit innerhalb kurzer Zeit besser eignen und damit eine wirtschaftlichere Lösung darstellen. Andererseits sieht man aber auch, dass bei län-

gerer Kochzeit die Reinharzextrakte (auch CO₂-Extrakte) normalerweise die wirtschaftlichere Alternative darstellen.

In dieser Untersuchung hat der Extrakt die Pellets bereits nach ca. 30 Minuten eingeholt.

Diese schnelle Angleichung hat zwei Gründe. Erstens besteht die erste Gabe auch beim Extraktstud zu 20 Prozent noch aus Pellets; und zweitens enthält ein mittels Ethanol gewonnener Reinharzextrakt doch mehr polare Bittersubstanzen und kommt damit in seinem Lösungsverhalten den Pellets etwas näher.

Ein etwas überraschendes Ergebnis zeigt Abb. 4 mit der Änderung des iso-co-Humulon-Anteils während der Würzekochung.

Bekanntlich geht die Lösung und Isomerisierung des co-Humulon-Anteils rascher vor sich und damit ist speziell zu Beginn der Würzekochung mit einem höheren co-iso-Anteil zu rechnen, der dann im Verlauf der Würzekochung wieder etwas rückläufig ist, da iso-n- und iso-ad-Humulon wieder leicht aufholen.

Diesen zu erwartenden Verlauf zeigen eigentlich nur die Extraktstude, während es bei den Pelletsuden praktisch keine Veränderung gibt. Sicherlich kann man in diesen Bereichen über Analysenfehler diskutieren, aber auffallenderweise hat sich dies in den 3 Einzelsuden jeweils bestätigt. Eine plausible Erklärung dafür gibt es allerdings nicht.

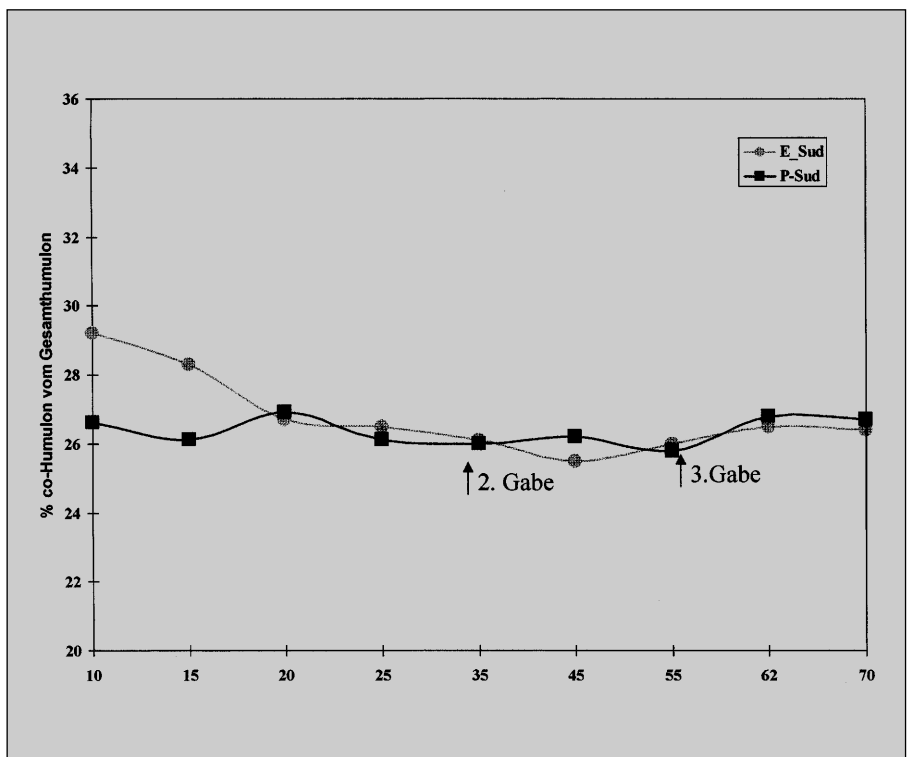


Abb. 4: Veränderung des iso-co-Humulon-Anteils während des Würzekochens.

FAZIT

Zusammenfassend können also folgende Punkte festgestellt werden:

1. Die Bittereinheiten erfahren gleich zu Beginn einen raschen Anstieg aufgrund der zusätzlichen Erfassung der nicht isomerisierten Alphasäuren.
2. Der Verlauf der Iso-Alpha-säuren ist wesentlich flacher und reagiert träger auf Hopfengaben.
3. Speziell in der Anfangsphase der Kochung zeigen die Pellets eine schnellere Lösung und Isomerisierung der Alphasäuren.
4. Mit zunehmender Kochzeit gleicht dies der Ethanol-extrakt aus und überholt die Pellets sogar.
5. Die typische Erscheinung einer besseren Isomerisierung des co-Humulon-Anteils zeigt nur der Versuch mit Reinharzextrakt in der 1. Gabe. Die Erscheinung, dass dies bei Pellets nicht der Fall ist, ist nicht nachvollziehbar.

Abschließend sei erwähnt, dass diese Kurvenverläufe prinzipiell in allen Brauereien ähnlich aussehen werden, lediglich die Geschwindigkeit von Lösung und Isomerisierung und damit natürlich die Ausbeute sind abhängig von einzelnen Kochsystemen.

CARTOON

