EINFLUSS DER WHIRLPOOLHOPFENGABE AUF METALLIONEN IN BIER UND DESSEN AROMASTABILITÄT

M. Féchir,[1,2] J. Dailey,[3]

B. Buffin,[3] C. Russo,[4]

T. H. Shellhammer[1]

[1]Department of Food Science and Technology, Oregon State University, Corvallis, OR

[2]Hochschule Trier, Trier, Deutschland

[3]John I. Haas, Yakima, WA

[4]Keck Collaboratory for Plasma Spectrometry, Oregon State University, Corvallis, OR

HAAS

Trier University of Applied Sciences

HOCHSCHULE TRIER

2. Brautechnische Arbeitstagung des DBMB – Bitburg, 16.11.2024

Oregon State University

COLLEGE OF AGRICULTURAL SCIENCES

Department of Food Science and Technology

Hopfen im Braurozess

Würzekochen

Frühe Hopfengabe

- Heißextraktion flüchtiger Bestandteile, vollständige Verdampfung
- Heißextraktion Hopfensäuren, Isomerisierung
- ➢ Bittere

Späte Hopfengabe

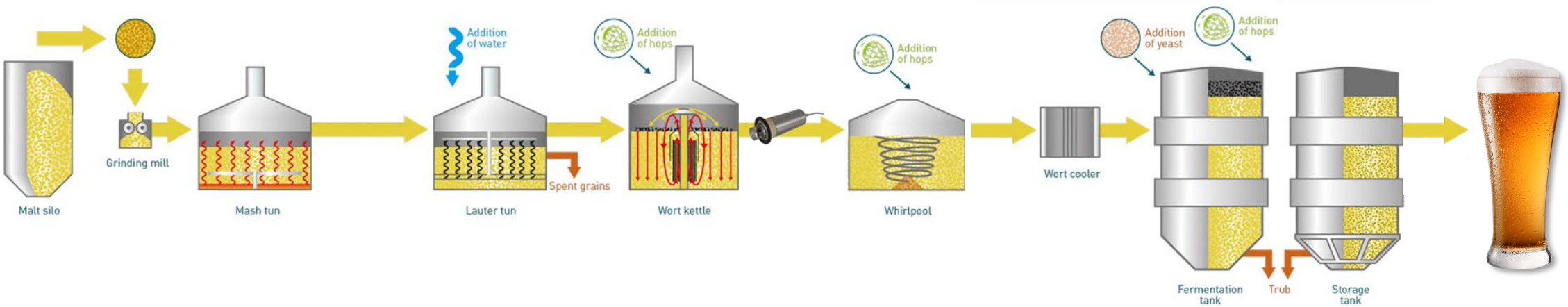
- Heißextraktion flüchtiger Bestandteile, teilweise Verdampfung
- ➢ Hopfenaroma

Whirlpool

- Heißextraktion flüchtiger Hopfen-bestandteile, geringe Verdampfung
- ➢ Hopfenaroma und Bittere, abhängig vom Hopfenprodukt

Kalthopfung

- Kaltextraktion flüchtiger Hopfen-bestandteile, geringere Ausbeute aber kaum Verdampfung
- ➢ Hopfenaroma



Bieraromastabilität

Aroma und Bittere stark gehopfter Biere sind nicht langzeitstabil

O_2-Konzentration

Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies mit der Zeit

Bildung von Hydroxylradikalen

Oxidation von Alkoholen, Lipiden, Humulonen zu Fehlaromen (Aldehyde, Ketone), Ausbildung Trübung (Komplexierung)

Metallionen

Beschleunigen Oxidation und Bildung von Hydroxylradikalen

Cu^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Mn^{2+}

Aus Wasser, Malz, Hopfen, Hefe, Metalloberflächen mit Produktkontakt

Andere Metallionen wie **Ca^{2+}**, **K^{+}**, **Mg^{2+}**, und **Zn^{2+}** werden von Hefe als Nährstoffe benötigt

Antioxidantien

Antioxidantien und antiradikalische Substanzen wirken Metallionen und O_2 entgegen

SO_2 (Hefe)

Polyphenole (Malz, Hopfen)

Maillardprodukte (Malz)

Säuren, Chinone (Hopfen)

Auffangen und Unterdrücken von Radikalen, Komplexierung und Chelatisierung von Metallionen

Würze & Bier pH

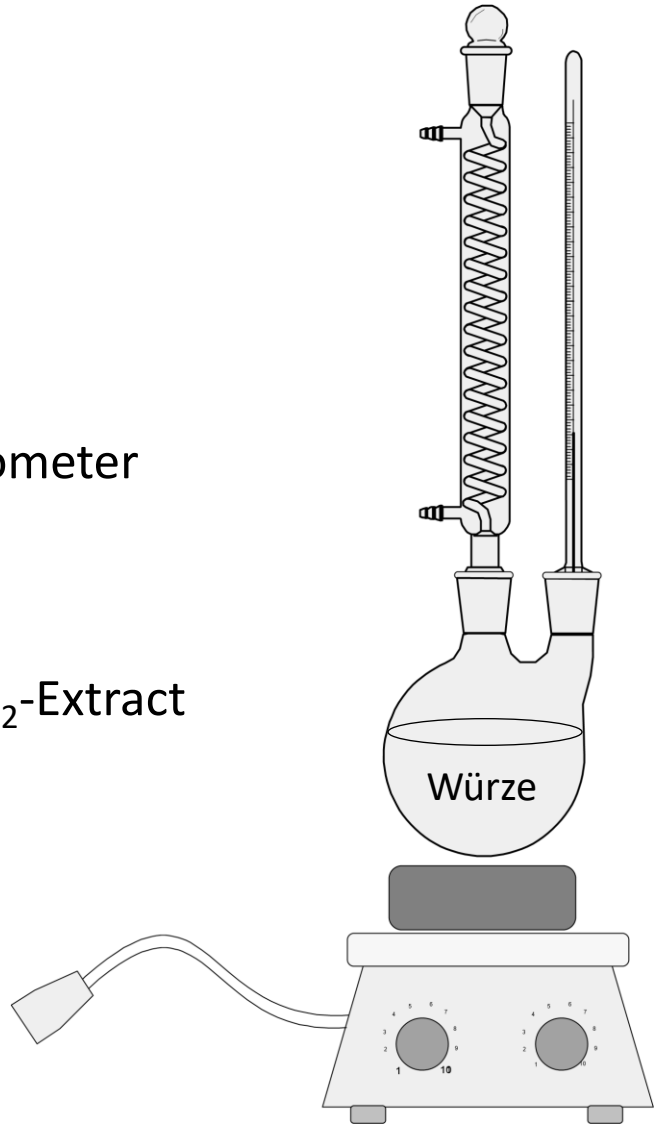
Zu niedriger pH (<4.3) beschleunigt Oxidation

→Qualitativ hochwertige Rohmaterialien, Reduzierung O_2-Aufnahme, pH-Kontrolle, Zusatz **Antioxidantien aus Hopfen**

Würzekochung im Labormaßstab

Würzekochungsversuche

- Herstellung von Würze im Maßstab 2,5 hL
- 100 % Pilsner Malz, Stammwürze 14.5 °P
- Kochung von 3 L Würze in 5 L Rundkolben
- Apparatur versehen mit Wasserkühlung, Kondensator und Thermometer
- Hopfengabe zu Kochbeginn mit Bitterextrakt, Ziel 20 IBU
- Kochvorgang für 60 min, Abschalten der Heizeinheit
- Whirlpoolhopfengabe mit Citra® T90 Pellets or superkritischem CO_2-Extract
- Manuelles Schwenken alle 5 min für 45 min, Abkühlung auf 82 °C
- Abtrennung Ausschlagwürze von Heißtrub per Dekantierung
- Lagerung Ausschlagwürze- und Heißtrubproben bei -18 °C



Würzekochung im Labormaßstab

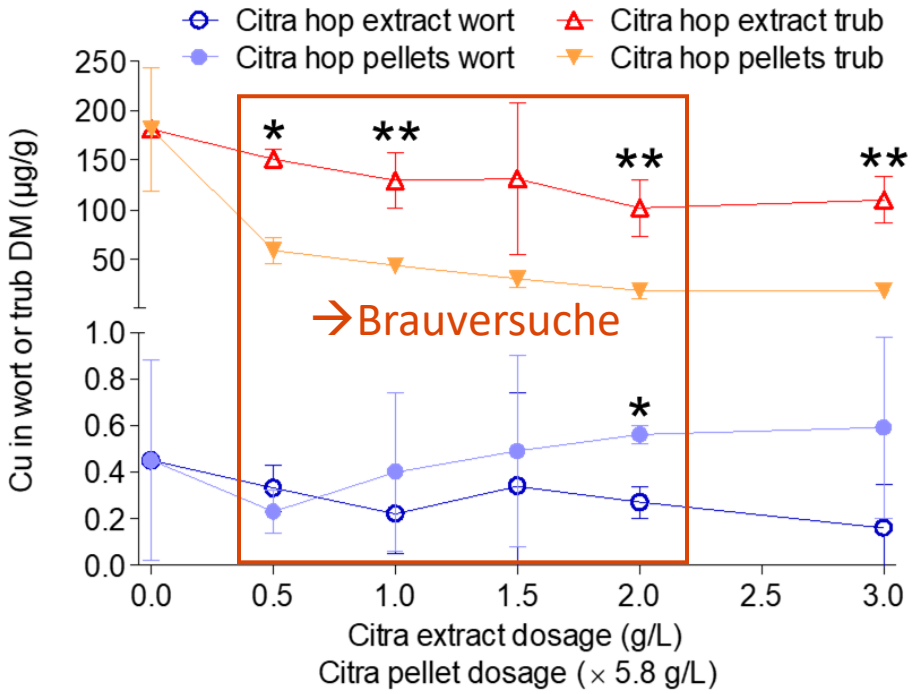
Übersicht Hopfendosage

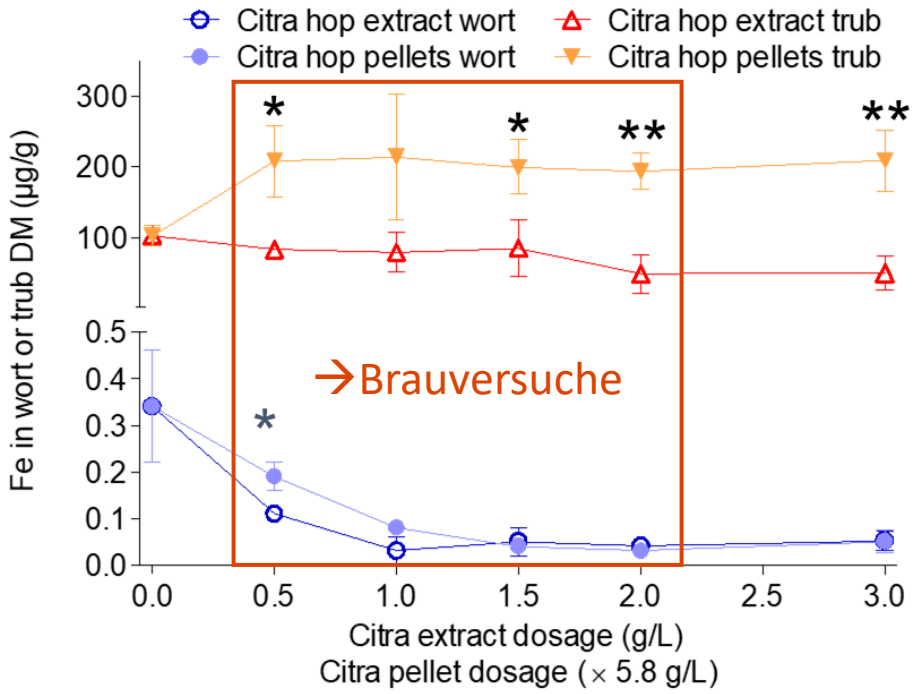
Probe	Hopfengabe Würzekochen		Hopfengabe Whirlpool	
	Hopfenprodukt	Dosage (g/L)	Hopfenprodukt	Dosage (g/L)
control	Bitterextrakt	0,09	–	–
ex0.5	Bitterextrakt	0,09	Citra® Extrakt	0,5
ex1.0	Bitterextrakt	0,09	Citra® Extract	1,0
ex1.5	Bitterextrakt	0,09	Citra® Extract	1,5
ex2.0	Bitterextrakt	0,09	Citra® Extract	2,0
ex3.0	Bitterextrakt	0,09	Citra® Extract	3,0
pe2.9	Bitterextrakt	0,09	Citra® Pellets	2,9
pe5.8	Bitterextrakt	0,09	Citra® Pellets	5,8
pe8.7	Bitterextrakt	0,09	Citra® Pellets	8,7
pe11.6	Bitterextrakt	0,09	Citra® Pellets	11,6
pe17.4	Bitterextrakt	0,09	Citra® Pellets	17,4

Quantifizierung von Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn mittels ICP-OES

Würzekochung im Labormaßstab – Metallionen

Cu- und Fe-Konzentrationen in Ausschlagwürze and Heißtrub in Abhängigkeit von Whirlpoolhopfendosage und Hopfenprodukt, 3 unabhängige Wiederholungen





ANOVA

*	$p \leq 0{,}05$
**	$p \leq 0{,}01$
***	$p \leq 0{,}001$

Brauversuche im Pilotmaßstab

Maischen und Läutern

- Pale Ale
- Pilotmaßstab 2,5 hL
- 100 % Pilsner Malz
- Stammwürze 14,5 °P

Würzekochen und Hopfengabe

- Würzekochen für 60 min
- **Frühe Hopfengabe:** Bitterextrakt zu Kochbeginn, Ziel 20 IBU
- Citra® T90 Pellets oder superkrit. CO_2-Extrakt zu **Whirlpoolbeginn**

Fermentation

- Fermentation mit Alehefe (Wyeast 1056), 20 °C
- Alkohol 5,0 % vol., V_s 80 %
- pH 4,4, Farbe 8,0 EBC
- Gelöster O_2 <0,05 mg/L

Probe	Hopfengabe Würzekochen	Hopfengabe Whirlpool
control	0,09 g/L	–
ex0.5	0,09 g/L	0,5 g/L Extrakt
ex1.0	0,09 g/L	1,0 g/L Extrakt
ex2.0	0,09 g/L	2,0 g/L Extrakt
pe2.9	0,09 g/L	2,9 g/L Pellets
pe5.8	0,09 g/L	5,8 g/L Pellets

Brauversuche im Pilotmaßstab – Sensorik

Check-all-that-apply (CATA, orthonasal und retronasal)

- Sensorikpanel bestehend aus 16 einheitlich geschulten Individuen
- Ultra Flash Profiling der Proben und Referenzbiere zur Definition von 20 Aromaattributen
- Attribute so gewählt, dass sie das Aroma von frischem sowie gealtertem, stark gehopftem Bier vollständig abdecken (für forcierte Alterung)
- Schulung der Panelisten mit Lebensmittel- und Aromareferenzen für jedes Attribut
- Bewertung Bierproben durch Auswahl 2 – 6 Attribute pro Probe, die deren Aroma beschreiben

➢ Frequenzdaten (Häufigkeitsverteilung) je Attribut (n=20) und Probe (n=6)

Aromaattribute				
caramel	cardboard	citrus	DMS	dried fruit
floral	fruity	grassy	herbal	honey
melon	nutty	overripe fruit	resinous	spicy
sweaty	sweet aromatic	tropical	vegetal	woody

Brauversuche im Pilotmaßstab – Sensorik

Attribut	Häufigkeitsverteilung der Attribute zwischen Bieren laut Sensorikpanel						Summe	% vom Max.
	ctrl	ex0.5	pe2.9	ex1.0	pe5.8	ex2.0		
citrus	5	8	7	3	9	8	40	100
fruity	9	7	8	6	3	4	37	93
resinous*	1^{a}	8^{b}	3^{ab}	5^{ab}	8^{b}	7^{ab}	32	80
sweaty*	1^{a}	5^{ab}	0^{a}	6^{ab}	9^{b}	7^{ab}	28	70
floral	4	5	4	3	6	5	27	68
tropical	2	6	4	5	5	4	26	65
herbal	4	4	4	3	4	6	25	63
grassy	7	2	3	5	4	3	24	60
sweet aromatic	4	3	4	3	3	1	18	45
vegetal	2	0	4	6	2	3	17	43
overripe fruit	1	1	2	5	2	3	14	35
honey	5	1	4	2	1	0	13	33
melon	3	3	1	3	1	1	12	30
woody	2	1	2	2	3	1	11	28
cardboard	0	1	1	1	2	2	7	18
dried fruit	2	1	0	0	0	1	4	10
DMS	2	0	1	1	0	0	4	10
spicy	1	1	2	0	0	0	4	10
caramel	1	1	0	0	0	0	2	5
nutty	0	0	0	1	0	0	1	3

*Signifikante Unterschiede zwischen Proben laut Cochran's Q Test ($p \leq 0{,}05$). Proben mit gleichen hochgestellten Buchstaben sind nicht significant unterschiedlich bei $p = 0{,}05$.

Abschätzung der erwarteten Aromastabilität

Elektronenspinresonanz(ESR)-Spectroskopie

ESR-Signalintensität nach 500 min forciertem O_2-Einfluss bei 60 °C = T_{500}

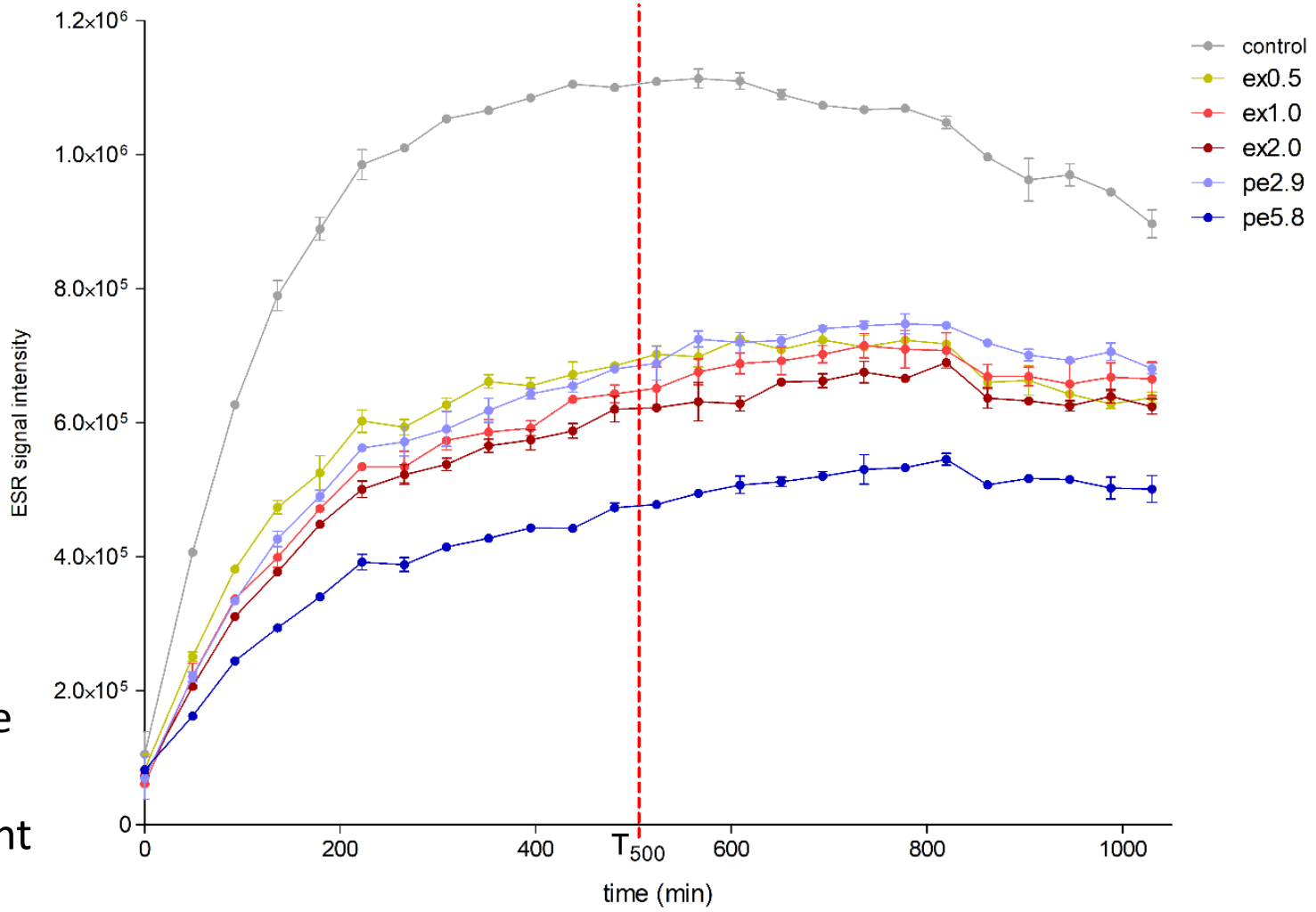
Abschätzung des Radikalbildungs-potenzials (T_{500} ↑ erwartete Aromastabilität ↓)

Quantifizierung freies SO_2 mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse

Freies SO_2 ≤ 0,5 mg/L in allen Proben

a) wenig/kein SO_2 gebildet von Alehefe

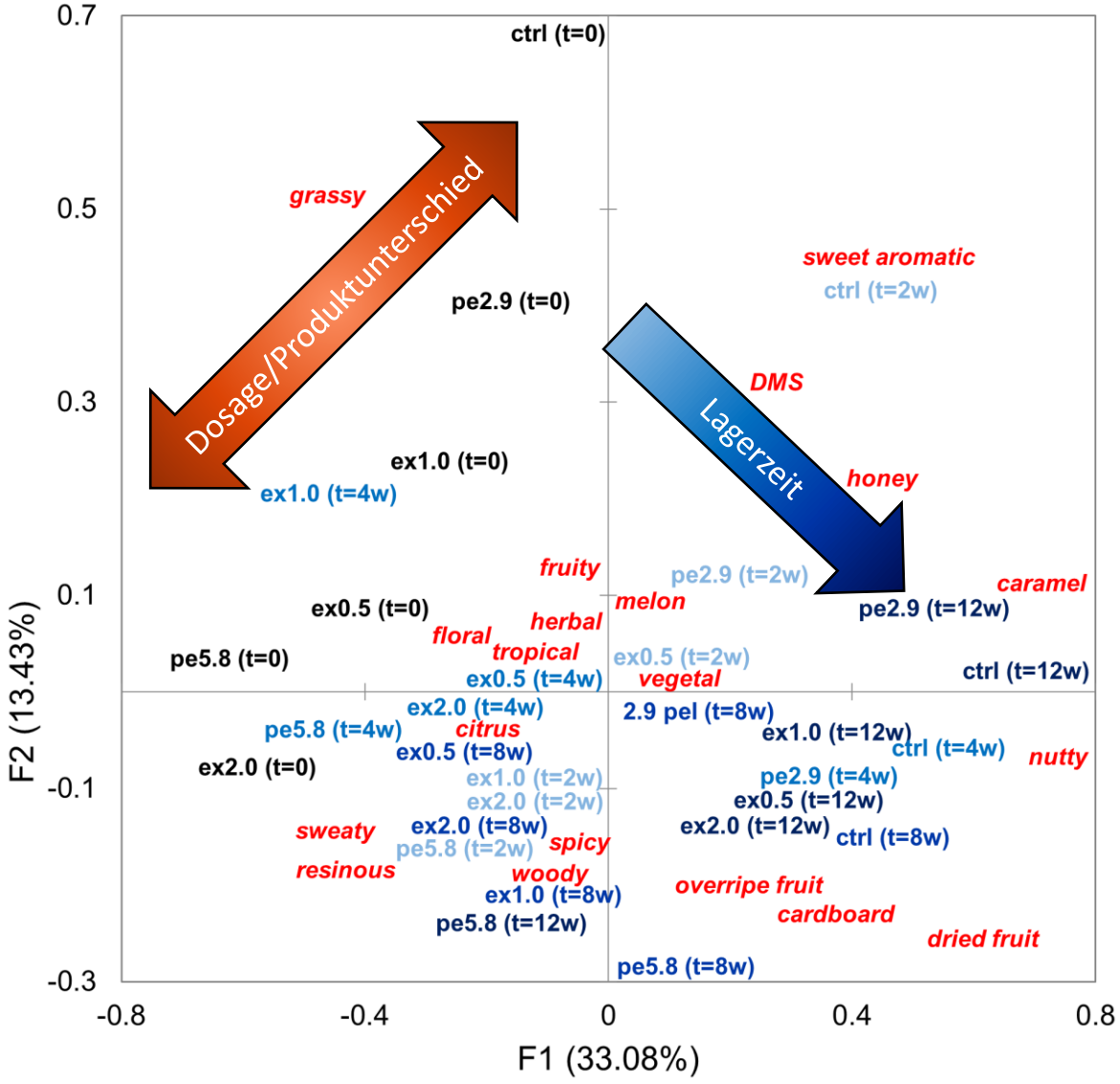
b) Vorhandenes SO_2 bereits nach 3 Wochen Lagerung bei 4 °C aufgebraucht trotz niedrigem O_2



Bieralterungsversuche

Forcierte Alterung

- Lagerung der Biere in 20 L Kegs bei 30 °C
- 12 Wochen bei 30 °C ≈ 2 Jahre bei 8 °C
- CATA sensorische Evaluierung mittels Panel nach 2, 4, 8 und 12 Wochen forcierter Alterung analog zur Evaluierung des frischen Bieres



Bieralterungsversuche – Sensorik

Cochran's Q Test zum Vergleich aller 6 Biere zu allen 5 Evaluationszeitpunkten

Aromaattribut	p-Wert
caramel*	0,000
cardboard*	0,000
citrus*	0,047
DMS	0,251
dried fruit*	0,000
floral	0,268
fruity	0,436
grassy	0,131
herbal	0,992
melon	0,940
nutty	0,185
overripe fruit	0,070
resinous*	0,011
spicy*	0,048
sweaty*	0,008
sweet aromatic*	0,043
tropical	0,718
vegetal	0,804
woody	0,227
honey*	0,027

Varianz-analyse

Welche der signifikanten Unterschiede sind auf unterschiedliche Dosage und Hopfenprodukte zurückzuführen?

Kann Whirlpoolhopfung Bieralterung verzögern, welche Produkte eignen sich am besten und bei welcher Dosage?

Welche der signifikanten Unterschiede sind auf die Bieralterung zurückzuführen?

Bieralterungsversuche – Varianzanalyse

Vergleich zwischen Evaluationszeitpunkten über die Lagerzeit

Vergleich Evaluations-zeitpunkte der forcierten Alterung	Aromaattribute mit signifikanten Unterschieden zwischen Evaluationszeitpunkten der forcierten Alterung laut Varianzanalyse								
	caramel	cardboard	citrus	dried fruit	resinous	spicy	sweaty	sweet aromatic	honey
t=0 vs t=12w	*	*	ns	*	ns	*	ns	*	*
t=0 vs t=2w	*	*	ns	*	ns	*	ns	ns	*
t=0 vs t=4w	ns	*	ns	*	ns	ns	ns	ns	ns
t=0 vs t=8w	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns	ns
t=4w vs t=12w	*	*	ns	*	ns	ns	ns	*	*
t=4w vs t=2w	*	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	*
t=4w vs t=8w	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
t=8w vs t=12w	*	*	ns	*	ns	ns	ns	ns	*
t=8w vs t=2w	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	*
t=2w vs t=12w	ns	*	ns	*	ns	ns	ns	ns	ns

*Signifikante Unterschiede laut Varianzanalyse (ANOVA, $p \leq 0{,}05$), ns = nicht signifikant.

Bieralterungsversuche – Varianzanalyse

Vergleich der Whilpoolhopfendosagen und Hopfenprodukte über gesamte Lagerzeit

Vergleich unterschiedlicher Biere über gesamte Lagerzeit	Aromaattribute mit signifikanten Unterschieden zwischen Hopfenprodukten und -dosagen laut Varianzanalyse								
	caramel	cardboard	citrus	dried fruit	resinous	spicy	sweaty	sweet aromatic	honey
ex0.5 vs ctrl	ns	ns	*	ns	*	ns	ns	*	*
ex0.5 vs pe2.9	ns	ns	*	ns	*	ns	ns	*	*
ex0.5 vs ex2.0	ns	ns	*	ns	*	ns	ns	ns	ns
ex0.5 vs pe5.8	ns	ns	*	ns	*	ns	ns	ns	ns
ex0.5 vs ex1.0	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns
ex1.0 vs ctrl	ns	ns	*	ns	*	ns	ns	*	*
ex1.0 vs pe2.9	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns
ex1.0 vs ex2.0	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns
ex1.0 vs pe5.8	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns
pe5.8 vs ctrl	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	*	ns
pe5.8 vs pe2.9	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
pe5.8 vs ex2.0	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
ex2.0 vs ctrl	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns
ex2.0 vs pe2.9	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
pe2.9 vs ctrl	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns

*Signifikante Unterschiede laut Varianzanalyse (ANOVA, $p \leq 0{,}05$), ns = nicht signifikant.

Fazit und Ausblick

- Whirlpoolhopfengabe mit Citra® Pellets und Extrakt reduziert die Metallionenkonzentration in Würze und konnte die Entwicklung altersbedingter Fehlaromen signifikant verzögern
- Bei vergleichbarer Dosis etwas stärkere Reduktion der Cu- und Fe-Konzentration mit Extrakt (ICP-OES) aber stärkere Radikalunterdrückung mit Pellets (ESR-Spektroskopie)
- Im Labormaßstab beste Ergebnisse mit höchsten Dosagen beider Produkte
- Leichte Bieraromaunterschiede zwischen Hopfenprodukten bei vergleichbarer Dosage, bei niedriger Dosage stärkeres Hopfenaroma mit Extrakt
- Im Vergleich zur Kontrolle ohne Whirlpoolhopfung Aromaunterschiede vernachlässigbar

JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY OF BREWING CHEMISTS
2023, VOL. 81, NO. 3, 466–479
https://doi.org/10.1080/03610470.2022.2081480

ASBC Taylor & Francis

OPEN ACCESS Check for updates

The Impact of Whirlpool Hop Addition on the Wort Metal Ion Composition and on the Flavor Stability of American Style Pale Ales Using Citra® Hop Extract and Pellets

Michael Féchir[a], Jeff Dailey[b], Brian Buffin[b], Chris J. Russo[c] and Thomas H. Shellhammer[a]

[a]Department of Food Science and Technology, Oregon State University, Corvallis, OR, U.S.A.; [b]John I. Haas, Yakima, WA, U.S.A.; [c]Keck Collaboratory for Plasma Spectrometry, Oregon State University, Corvallis, OR, U.S.A.

- ➢ Whirlpoolhopfung ist Werkzeug zur Verbesserung der Aromastabilität, Wahl des Produktes hängt von Wirtschaftlichkeit, Vorlieben und Technologie ab
- ➢ Wechselwirkungen mit Kalthopfung, Spezialmalzen, verschiedenen Hefen und Bierstilen noch zu untersuchen

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Oregon State University

Trier University of Applied Sciences

HOCHSCHULE TRIER

HAAS

Literatur

Barnette, B. M.; Shellhammer, T. H. Evaluating the Impact of Dissolved Oxygen and Aging on Dry-Hopped Aroma Stability in Beer. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **2019**, *77*, 179–187.

Bettenhausen, H. M.; Barr, L.; Broeckling, C. D.; Chaparro, J. M.; Holbrook, C.; Sedin, D.; Heuberger, A. L. Influence of Malt Source on Beer Chemistry, Flavor, and Flavor Stability. *Food Res Int.* **2018**, *113*, 487–504.

Duan, W.; Roddick, F. A.; Higgins, V. J.; Rogers, P. J. A Parallel Analysis of H2S and SO2 Formation by Brewing Yeast in Response to Sulfur-Containing Amino Acids and Ammonium Ions. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **2004**, *62*, 35–41.

Jaskula, B.; Goiris, K.; Opstaele, F. V.; Rouck, G. D.; Aerts, G.; Cooman, L. D. Hopping Technology in Relation to α-Acids Isomerization Yield, Final Utilization, and Stability of Beer Bitterness. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **2009**

Jenkins, D.; James, S.; Dehrmann, F.; Smart, K.; Cook, D. The Impacts of Copper, Iron and Manganese Metal Ions on the EPR Assessment of Beer Oxidative Stability. *J. Am. Soc. Brew. Chem*. **2018**, *76*, 50–57.

Kunz, T.; Strahmel, A.; Cortes, N.; Kroh, L. W.; Methner, F.-J. Influence of Intermediate Maillard Reaction Products with Enediol Structure on the Oxidative Stability of Beverages. *J. Am. Soc. Brew. Chem*. **2013**, *71*, 114–123.

Lermusieau, G.; Liégeois, C.; Collin, S. Reducing Power of Hop Cultivars and Beer Ageing. *Food Chem*. **2001**, *72*, 413–418.

Lund, M. N.; Krämer, A. C.; Andersen, M. L. Antioxidative Mechanisms of Sulfite and Protein-Derived Thiols during Early Stages of Metal Induced Oxidative Reactions in Beer. *J. Agric. Food Chem*. **2015**, *63*, 8254–8261.

Wietstock, P. C.; Kunz, T.; Waterkamp, H.; Methner, F.-J. Uptake and Release of Ca, Cu, Fe, Mg, and Zn during Beer Production. *J. Am. Soc. Brew. Chem*. **2015**, *73*, 179–184.