

# Unerwartete Warmphasen von Hopfenpellets – halb so schlimm?

Adrian Forster \*

## Einleitung

Fertigung und Lagerung von Hopfenprodukten finden heute weitgehend unter definierten Bedingungen statt. Insbesondere wird darauf geachtet, negative Einflüsse auf die Qualität, wie Sauerstoff- und Temperaturbelastungen, zu begrenzen. Hierzu liegen häufig auch umfangreiche Dokumentationen vor (1). Dagegen stößt die Frage nach Transportbedingungen immer noch auf ein verhaltenes Interesse. Intensive Beobachtungen von Temperaturverläufen während Transporte in asiatische und südamerikanische Länder sind jedoch der Anlaß, sich mit der Materie intensiv auseinanderzusetzen.

In einer früheren Arbeit wurde das Problem von überhöhten Temperaturen, denen Hopfenpellets bisweilen ausgesetzt sind, bereits untersucht (2). Diese Ergebnisse können inzwischen um einige Beobachtungen und Untersuchungen ergänzt werden.

## Was passiert prinzipiell?

Zunächst dürfen einige Regeln zu Abbauvorgängen aus dem EBC-Manual „Hops and Hop Products“ zitiert werden (1):

- *„a-Säuren reagieren oxidativ, wenn sie Sauerstoff ausgesetzt werden, aber sie nehmen auch in inerte Atmosphäre ab. Bis zur Hälfte dieser a-Säurenverluste in sauerstofffreier Umgebung kann mit der Bildung von Iso-a-Säuren erklärt werden.*
- *b-Säuren oxidieren ähnlich den a-Säuren bei Luftzutritt. Im Gegensatz zu a-Säuren bleiben b-Säuren jedoch in inerte Atmosphäre (zumindest bis 30 °C) stabil.*
- *Hartharzkomponenten nehmen bei Anwesenheit von Luft zu, bleiben aber in inerte Umgebung stabil. Hartharzkomponenten werden daher zu Recht als Oxidationsprodukte von Bittersäuren angesehen und auch als polare Bittersubstanzen bezeichnet.“*

Zur Alterung von Pellets heißt es ferner:

- *„In inerte Atmosphäre entstehen bei höheren Temperaturen leichtflüchtige Substanzen mit hohem Partialdampfdruck. Eine Art „Lösemittelgeruch“ kann die Konsequenz insbesondere bei höheren Temperaturen sein. Diese Substanzen bewirken einen Druckanstieg in einer geschlossenen Verpackung, was sogar zum Bersten einer Folie führen kann.*
- *Pellets sind generell reaktionsfreudiger als Doldenhopfen. Dies kann man mit der zerriebenen Lupulindrüse erklären. Die Angriffsfläche nimmt durch das verschmierte Harz zu. Auch geht ein begrenzter Sauerstoffdiffusionsschutz durch die zerstörte Lupulinmembran verloren.*

*Als Konsequenz ist die Kaltlagerung von Pellets unbedingt zu empfehlen.“*

Daraus leiten die Autoren ab:

*„Gerade um Schäden während des Transportes und der Lagerung von Hopfenpellets zu verringern, sollten folgende Regeln gelten:*

- *Es müssen Warmphasen über 25 bis 30 °C vermieden werden. Die Gasbildung in einer Packung durch chemische Reaktionen kann ein Loch in einer Folie bewirken. Das führt unvermeidbar zur anschließenden Oxidation der Pellets und sogar zum totalen Verderb. Auch beim Transport sind daher hohe Temperaturen unbedingt zu verhindern.*

- *Der Brauer sollte klare Abmachungen treffen, um warme Lagerperioden zu vermeiden. Auch eine provisorische Lagerung für nur wenige Wochen in Wärme, z.B. in einem Hafen, beeinflusst die Qualität.“*

Setzt man also eine geschlossene Pelletfolie wärmeren Temperaturen ab ca. 25 °C aus, bilden sich in der Folie leichtflüchtige Gase mit einer entsprechenden Zunahme des Volumens, was zu einem Aufblähen der Folie führen kann.

Faßt man das bisher gesagte zusammen, ergibt sich folgendes Bild:

- Abbildung 1 zeigt, was in einer dichten, luftgeschützten Folie passiert:
  - $\alpha$ -Säuren nehmen ab.
  - Iso- $\alpha$ -Säuren werden gebildet.
  - $\beta$ -Säuren bleiben stabil.
  - Das Gasvolumen und damit der Innendruck in der Folie steigen.
- Abbildung 2 verdeutlicht die Vorgänge in einer offenen Folie:
  - $\alpha$ - und  $\beta$ -Säuren nehmen unter Luftsauerstoff drastisch ab.
  - Am Atmosphärendruck kann sich nichts ändern.
- Abbildung 3 kombiniert die beiden Vorgänge im schlimmsten Fall (worst-case):
  - Zunächst ist die Folie dicht und die Reaktionen gemäß Abbildung 1 laufen ab.
  - Der Innendruck wird jedoch so groß, daß die Folie eine Leckage bekommt. Die Gase entweichen und Luft dringt ein. Die Vorgänge gemäß Abbildung 2 greifen.

Findet diese Kombination während der Warmphase, also z.B. einem Schiffstransport statt, können die Hopfenpellets nahezu wertlos werden.

### **Neuere Beobachtungen zum Blähen von Folien**

Schon wesentlich früher wurde eine Zunahme leichtflüchtiger Aromakomponenten bei der inerten Lagerung von Hopfenpulver beobachtet, welche allerdings eher als hopfentypische Reaktion erklärt wurde (3). Überraschenderweise zeigte sich das Phänomen des Aufblähens jedoch auch an „Nebenprodukten“ wie sie als Hopfentreber bei der Herstellung lupulinangereicherter Pellets oder nach der CO<sub>2</sub>-Extraktion entstehen. Es handelt sich hierbei um Blatt- und Spindelanteile der Hopfendolden. Daraus läßt sich ableiten, daß Reaktionen mit Gasbildung auch bei hopfenunspezifischem Pflanzenmaterial möglich sind.

Im nächsten Schritt wurden die Gase aus Folien mit Pellets und Hopfentreber verschiedener Sorten untersucht. Die Identifizierung der extrem leichtflüchtigen Komponenten mittels Head-Space-Kapillargaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer erfolgte am Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie in Weihenstephan (Prof. Parlar). In Tabelle 1 sind einige der identifizierten Komponenten aufgeführt. Nur wenige davon sind hopfentypisch. Sensorisch konnte man Eindrücke zwischen lösemittelartig (Aceton) und krautartig (Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid) feststellen.

Als mögliche Ursachen kommen beispielsweise thermische Reaktionen, wie sie beim Abbau von Aminosäuren bekannt sind, in Betracht (Strecker-Abbau). Da jedoch einige der aufgeführten Komponenten auch Reaktionsprodukte anaerober Mikroorganismen sein können, erfolgten auch hierzu Untersuchungen.

Zunächst wurden einige Pellet- und Treberproben auf ihren mikrobiologischen Zustand untersucht. Ein typisches Ergebnis zeigt Tabelle 2. Nur fakultative Anaerobier wie Enterobakterien kommen im vorliegenden Fall als Bildner von Reaktionsprodukten in Betracht. Proben, die einer Temperaturbelastung von 35 bzw. 50 °C über 7 Tage ausgesetzt waren, verloren ihren mikrobiologischen Besatz jedoch weitgehend (Tabelle 3). Da die Gasbildung auch bei Temperaturen über 50 °C zu beobachten war, kamen Zweifel an der „Mikrobiologie-Theorie“ auf.

Zur Überprüfung der „Mikrobiologie-Theorie“ sterilisierte man Hopfen- und Hopfentreberproben mit einem Spezialverfahren bei 85 °C. Tabelle 4 belegt den Erfolg einer derartigen Behandlung. Wurden diese sterilen Proben anschließend einer Warmphase in einer gasdichten Folie ausgesetzt, lag die gleiche Gasbildung vor, wie in den unbehandelten Proben. Damit dürfte es unwahrscheinlich sein, daß fakultative Anaerobier wesentlich an der Bildung der leichtflüchtigen Komponenten in den Folienbeuteln beteiligt sind.

Es lassen sich als Ursachen des Aufblähens von Pelletfolien bei höheren Temperaturen also folgende Punkte aufführen:

- Freisetzen des Inertgases, das bei der Verpackung eingesetzt wird
- Freisetzen leichtflüchtiger Hopfen-Aromakomponenten
- Bildung leichtflüchtiger Komponenten durch chemische Reaktionen von Bitterstoffen und besonders
- Bildung leichtflüchtiger Komponenten aus thermischen Reaktionen organischer Substanzen

### Warmphasen im Zusammenhang mit Transport

Folgende Beispiele für Warmphasen im Zuge eines Transportes kommen in Betracht:

- Landtransporte im Sommer über einige Tage. Ein LKW steht z.B. über das Wochenende in der Sonne oder längere Bahntransporte finden statt.
- Überseetransporte auf einem Containerschiff.
- Zwischenlagerung in Häfen oder ungeschützten Hallen.

In den letzten Jahren fügten wir jedem Überseecontainer einen Temperaturlogger bei, der vom Zeitpunkt der Beladung im Pelletwerk bis zur Entladung in der Brauerei die Temperatur in Abständen von 10 bis 30 Minuten registrierte. Die Abbildungen 4 bis 7 sind Beispiele derartiger Aufzeichnungen mit folgenden Charakteristika:

- Abbildung 4: Verladung aus dem Kühllager im Winter, Schiffstransport anfangs noch kalt, Maximaltemperatur unter 25 °C, Ankunft in Japan im Winter. Dieser Kurvenverlauf darf als günstig angesehen werden.
- Abbildung 5: Verladung aus dem Kühllager im Sommer mit schnellem Temperaturanstieg schon auf dem Landweg, Erreichen der Maximaltemperatur von über 30 °C etwa in Singapore, Ankunft in Fernost mit mehrtägiger Standzeit im Zielhafen (Tag- und Nachtwechsel)
- Abbildung 6: Verladung aus dem Kühllager im Sommer (siehe Abbildung 5), der Container steht auf dem Deck und ist dem Temperaturwechsel Tag und Nacht ausgesetzt (Temperaturen zwischen 30 und 50 °C).
- Abbildung 7: Verladung aus dem Kühllager im Herbst, der Container steht in der Nähe einer Wärmequelle des Schiffes (geheizte Schweröltanks) und erreicht Spitzentemperaturen um 50 °C. Dieser Kurvenverlauf ist besonders ungünstig.

Aus den bisherigen Erfahrungen leiten wir folgende Bewertungen ab:

- Maximale Temperatur unter 25 °C: gut
- Maximale Temperatur 25 – 30 °C: akzeptabel bei < 5 Tagen
- Maximale Temperatur 30 – 35 °C: akzeptabel bei < 2 Tagen
- Maximale Temperatur 35 – 40 °C: gefährlich
- Maximale Temperatur über 40 °C: unakzeptabel

Nur eine Verschiffung im Winter mit den kalten Anfangstemperaturen unterdrückt Schädigungen. In der kritischen Jahreszeit (April bis Oktober) sind überhöhte Temperaturen auszuschließen.

Moderne Containerschiffe verschärfen die geschilderte Problematik. Zunächst einmal werden Vorschriften zum Standort des Containers (z.B. „Unter der Wasserlinie“, „Abseits von geheizten Tanks“, „Auf Deck sonnengeschützt“) nicht eingehalten. Die Container unter Deck werden aus Kostengründen nicht mehr belüftet. Die Decks sind offen, um billiger zu bauen. Die Schiffe werden mit Schweröl angetrieben, das zur Verflüssigung bei Temperaturen bis 80 °C in Tanks lagert. So geraten Container zwischen 2 Wärmequellen (Sonne an Deck, Wärmequellen im Schiffsbauch).

Als echte Problemlösung zur Vermeidung überhöhter Temperaturen verbleibt also neben der Wahl der Jahreszeit nur der Versand in Kühlcontainern. Hier werden die gewünschten Temperaturen auch garantiert. Allerdings erhöhen sich die Frachtkosten um mehr als das Doppelte. In vielen Fällen rechnen sich jedoch diese Mehrkosten alleine schon über den Erhalt der  $\alpha$ -Säuren während des Transportes. Aus über 200 Beobachtungen konnten die durchschnittlichen  $\alpha$ -Säurenverluste während eines Überseetransportes in Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen festgestellt werden (Tabelle 5). Je nach Sorte und Marktpreis ist also ein Kalttransport nicht nur qualitativ sondern auch ökonomisch gerechtfertigt.

### **Zusammenfassung**

Im Gegensatz zur betont qualitätserhaltenden Herstellung und Lagerung von Hopfenpellets wird häufig dem Transport zur Brauerei untergeordnete Aufmerksamkeit geschenkt. Es können jedoch bei den oft herrschenden Temperaturen von über 25 °C deutliche Schädigungen eintreten, da auch in einer luftgeschützten Folie chemische Reaktionen stattfinden. Neben einer Abnahme von  $\alpha$ -Säuren bilden sich leichtflüchtige Komponenten. Überraschenderweise handelt es sich um Vorgänge, die auch in hopfenuntypischen Pflanzenmaterial ablaufen. Im ungünstigsten Fall bläht sich eine Pelletfolie so stark auf, daß zwangsläufig eine Leckage auftritt und der Folieninhalt durch die eindringende Luft völlig oxidiert.

Als Ursache der Bildung dieser extrem leichtflüchtigen Komponenten kann ein möglicher Befall von Mikroorganismen ausgeschlossen werden, wie entsprechende Versuche belegen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um thermische Reaktionen wie den Strecker-Abbau von Aminosäuren. Das Substanzgemisch läßt sich sensorisch als lösemittel- und/oder krautartig beschreiben.

Bei Überseetransporten im Winter stellt man in günstigen Fällen Temperaturspitzen zwischen 20 und 25 °C fest. Bei Sommerschiffungen treten jedoch Temperaturen bis zu 50 °C auf. Daß dabei Schädigungen von Hopfenpellets eintreten, liegt auf der Hand. Als sichere Problemlösung kann in kritischen Jahreszeiten eigentlich nur ein Kühlcontainerversand angesehen werden. Zwar steigen die Frachtkosten um mehr als das Doppelte an. Diese Mehrkosten rechnen sich jedoch oft schon durch den Erhalt von  $\alpha$ -Säuren.

**Literatur:**

- 1) Benitez J. L., Forster A., De Keukeleire D., Moir M.,  
Sharpe F. R., Verhagen L. C., Westwood K. T.:  
EBC-Manual of good practice: Hops and Hop Products  
Hans Carl-Verlag, Nürnberg, 1997, ISBN 3-418-00758-9.
- 2) Forster A.:  
Brauerei- und Getränke Rundschau , 107, Nr. 10, 231 - 237, ( 1996 )
- 3) Narziss L. und Forster A.:  
Brauwiss. Jg. 25, S. 8-16 (1. 1972) und 45-50 (2. 1972)

Danksagung:

Dem Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie (Prof. Parlar) in Weihenstephan, insbesondere Herrn Kollmannsberger danken wir für die massenspektroskopischen Untersuchungen herzlich.

Tabelle 1: Identifizierte Komponenten aus dem Gasraum von Hopfen- und Hopfentrebern in der Reihenfolge der Retentionszeit

Komponente	
CO <sub>2</sub>	2-Methylbutanal
2-Methyl-2-buten	3-Methylbutanal
Isopren	2-Ethylfuran
CS <sub>2</sub>	4-Methyl-2-pentanon
Dimethylsulfid	Methyl-3-methylbutanoat
Propanal	2-Methyl-3-buten-2-ol
Aceton	Dimethyldisulfid
Methylfuran	2-Methylbutanol
	2-Pentylfuran

Tabelle 2: Typischer Mikroorganismenbefall auf Hopfenpellets (Anzahl pro g)

Gesamtkeimzahl	10 <sup>2</sup> bis 10 <sup>6</sup>
Pseudomonas aeruginosa	n.n.
Staphylococcus aureus	n.n.
Escherichia coli	n.n.
Salmonellen	n.n.
Enterobakterien*	n.n. bis 10 <sup>5</sup>
Hefen	n.n. bis 10 <sup>3</sup>
Schimmel	n.n. bis 10 <sup>2</sup>

\*) *fakultativ anaerob*

Tabelle 3: Mikrobiologischer Befall nach 7 Tagen Lagerung bei 2 Temperaturen  
(Anzahl pro g)

		<b>Ausgang</b>	<b>35 °C</b>	<b>50 °C</b>
Probe 1:	Gesamtkeimzahl	$8,8 \times 10^4$	$3,0 \times 10^2$	n.n.
	Enterobakterien	$6,0 \times 10^4$	$< 10^2$	n.n.
Probe 2:	Gesamtkeimzahl	$1,0 \times 10^5$	$7,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^2$
	Enterobakterien	$3,6 \times 10^3$	$< 10^2$	n.n.
	Hefen	$6,0 \times 10^2$	n.n.	n.n.
	Schimmel	$3,0 \times 10^2$	n.n.	n.n.
Probe 3:	Gesamtkeimzahl	$6,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^3$	n.n.
	Enterobakterien	$10^4$	n.n.	n.n.
	Hefen	$3,0 \times 10^2$	n.n.	n.n.
	Schimmel	$2,4 \times 10^3$	n.n.	n.n.

Tabelle 4: Mikrobiologischer Befall vor und nach einer Sterilisation bei 85 °C  
(Anzahl pro g)

	<b>Ausgang</b>	<b>nach Sterilisation</b>
Gesamtkeimzahl	$1,5 \times 10^5$	n.n.
Enterobakterien	$4,0 \times 10^3$	n.n.
Hefen	$1,4 \times 10^3$	n.n.
Schimmel	$4,0 \times 10^2$	n.n.

Tabelle 5:  $\alpha$ -Säurenverluste während eines Überseetransportes in % relativ

<b>Versandtemperatur</b>	<b><math>\alpha</math>-Verlust in % relativ</b>
bis 25 °C	3 bis 6
bis 30 °C	5 bis 8
bis 35 °C	6 bis 10
über 35 °C	bis 15

Abbildung 1: Grundsätzliche Vorgänge bei der Pelletlagerung (> 25 °C)  
 Inerte Atmosphäre = begaste, geschlossene, diffusionsdichte Folie

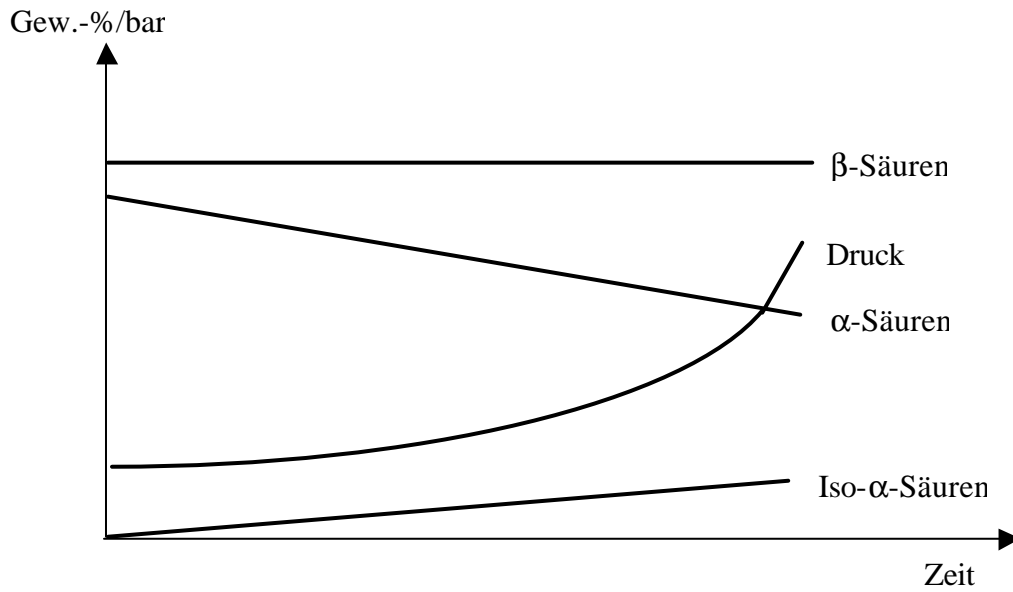


Abbildung 2: Grundsätzliche Vorgänge bei der Pelletlagerung (> 25 °C)  
 Offene Folie, unter Luftsauerstoff (Iso-α-Säuren nicht nachweisbar)

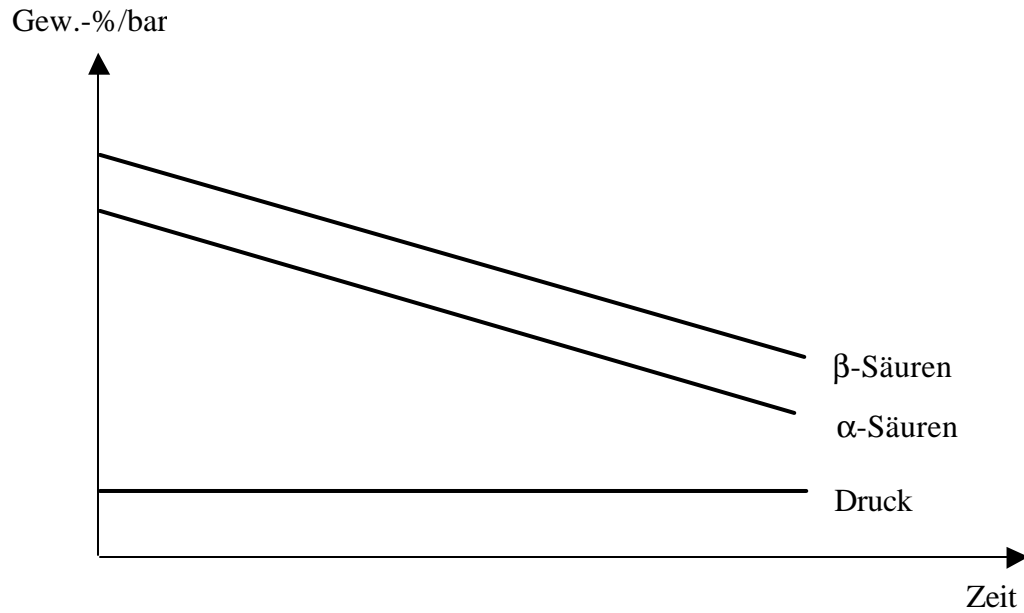




Abbildung 3: Kombination der 2 Phänomene: Zunächst inerte Atmosphäre, anschließend Reaktionen unter Luftsauerstoff

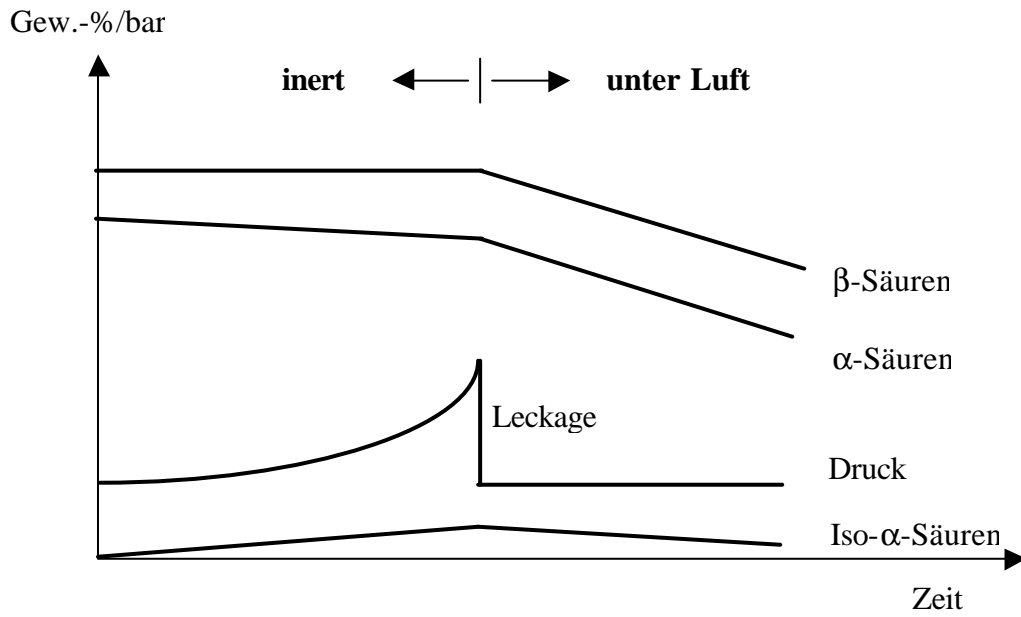


Abbildung 4: Temperaturverlauf eines Schiffscontainers nach Fernost – „günstig“

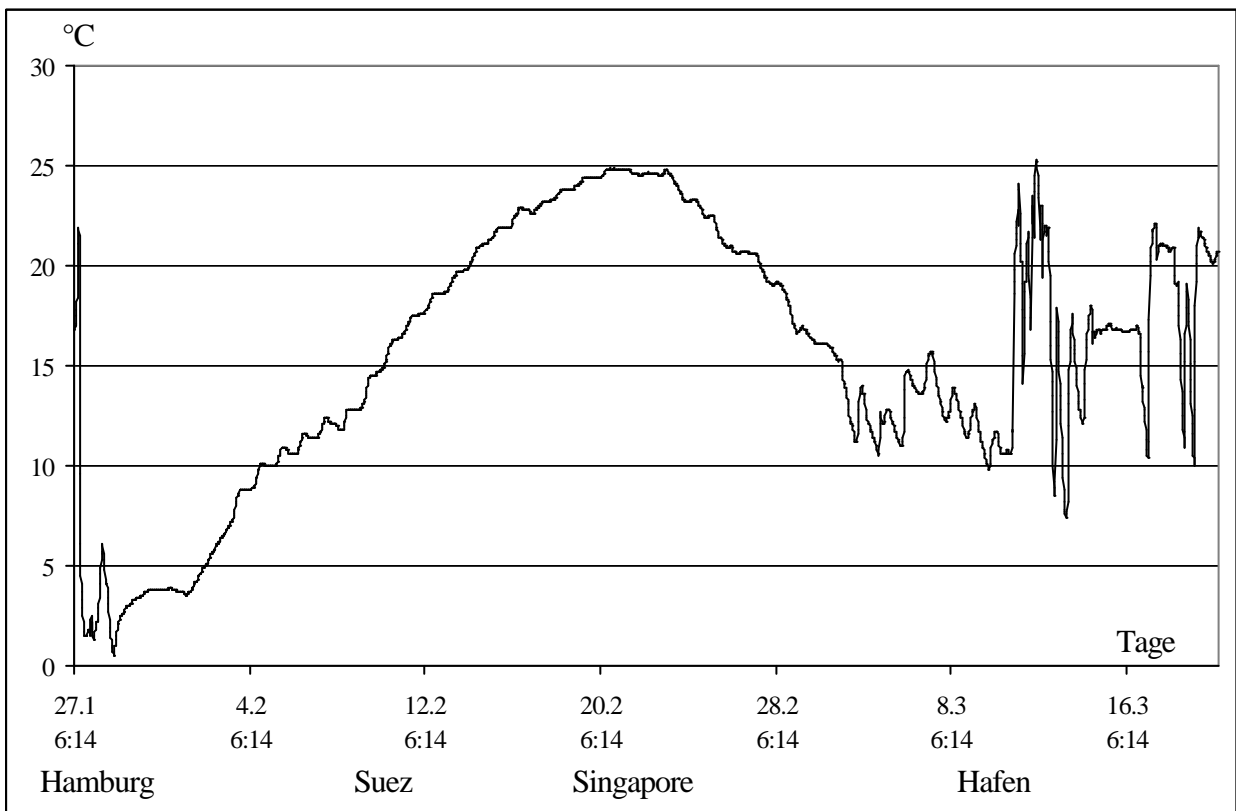


Abbildung 5 Temperaturverlauf eines Schiffcontainers nach Fernost  
 – „Problem im Zielhafen“

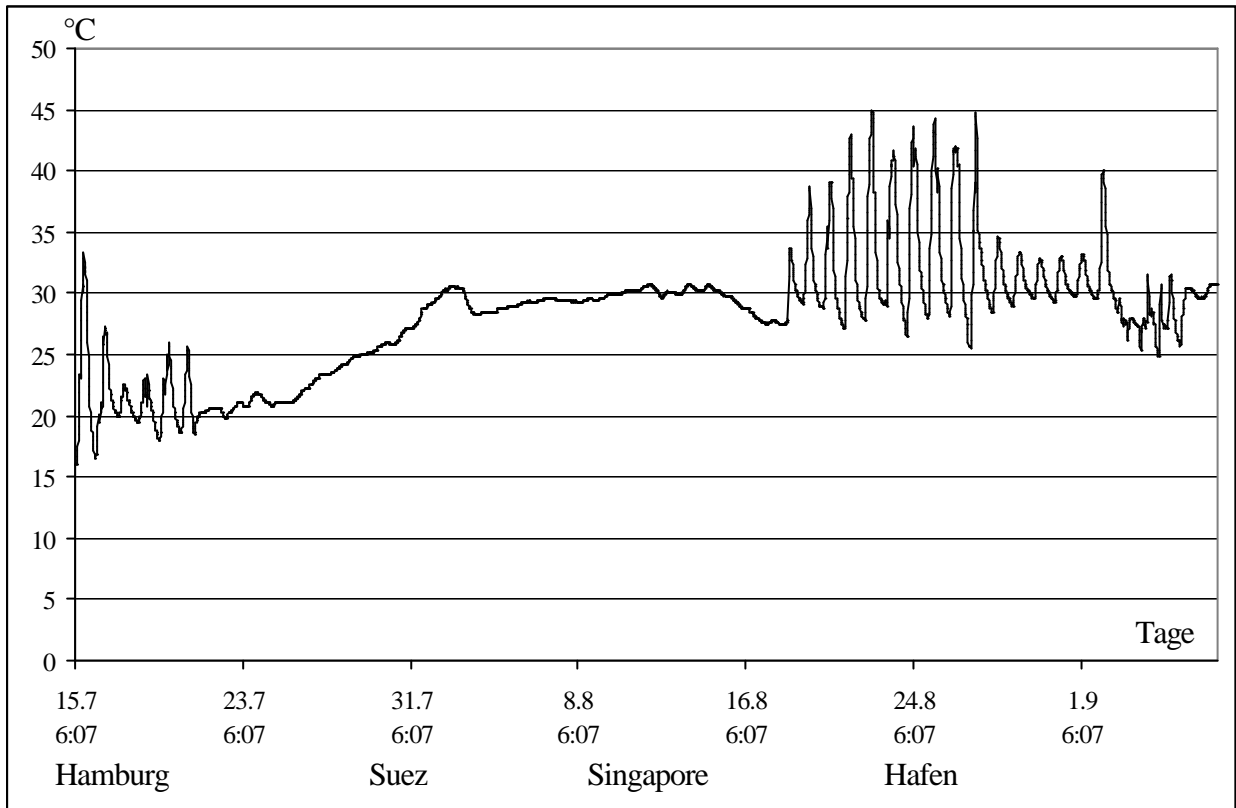


Abbildung 6: Temperaturverlauf eines Schiffcontainers nach Fernost – „Problem an Deck“

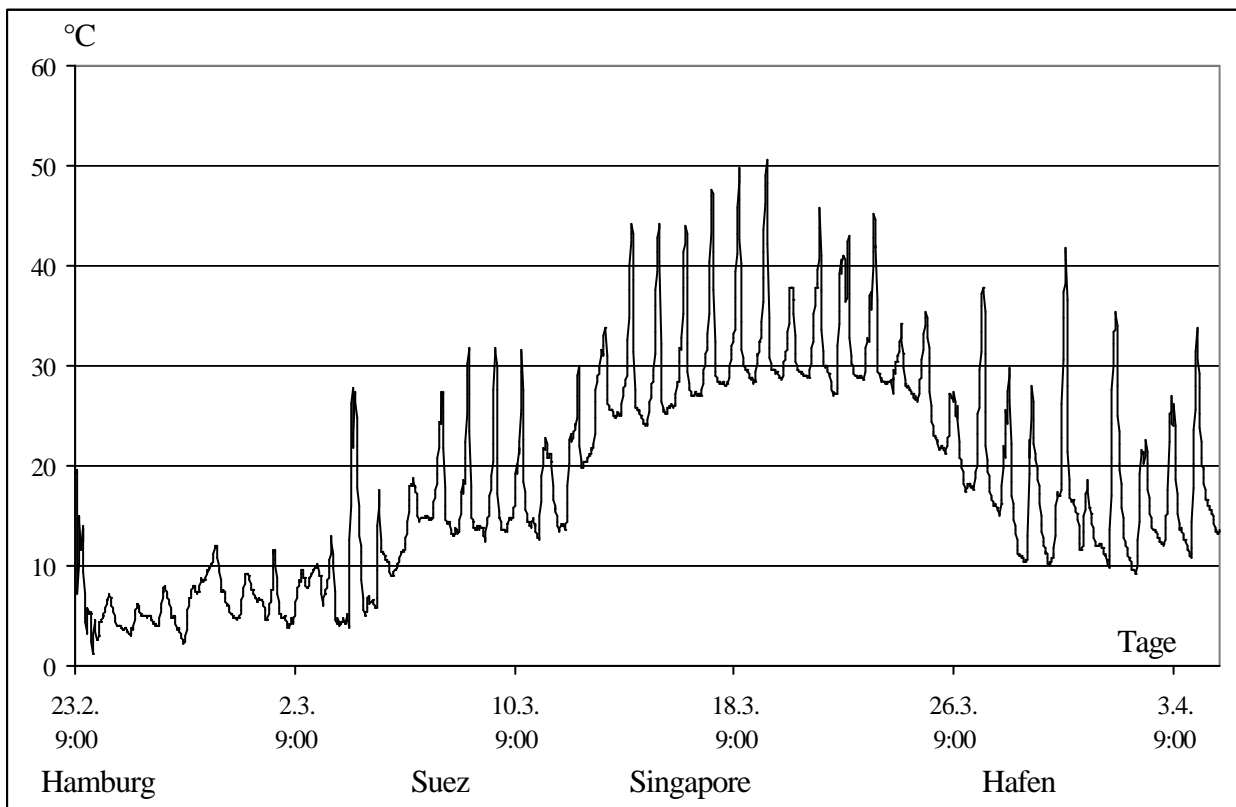


Abbildung 7: Temperaturverlauf eines Schiffscontainers nach Fernost  
– „Problem im Schiffsbauch“

