



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Flüchtige Inhaltsstoffe von Lebermoosen
(Teil1)

Flüchtige Inhaltsstoffe im Bier und bei der
Bieralterung
(Teil2)

Verfasserin
Monika Jamka

angestrebter akademischer Grad
Magistra der Pharmazie (Mag.pharm.)

Wien, 2012

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 449

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Diplomstudium Pharmazie

Betreuerin / Betreuer:

Uni.Prof., Dr., Mag. Pharm. Gerhard Buchbauer

Danksagung:

Ein herzliches Dankeschön geht an alle die mich bei der Erstellung meiner Diplomarbeit und auch während meines Studiums unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Ehemann, **Mag. Sebastian Ryczaj**, für seine Liebe, Unterstützung und Geduld bedanken. Ohne Dich hätte ich es nicht geschafft.

Vielen Dank an meine Eltern, **Marek und Danuta Jamka**, für Ihre Liebe und finanzielle Unterstützung. Mein Studium wäre ohne Euch nicht möglich gewesen.

Herzlichen Dank auch an meine beiden Schwestern, **Ewelina und Jennifer Jamka**, welche immer an mich geglaubt haben.

Ein Dankeschön für Ihre Geduld an meine Arbeitgeber, **Mag. pharm. Sandra Leskova und Mag. FH Christian Schlaisich**.

Abschließend gilt mein Dank **Univ.-Prof. Mag. Pharm. Dr. Gerhard Buchbauer**, der mich während meiner Diplomarbeit mit viel Geduld betreut und unterstützt hat. Zusätzlich bedanke ich mich auch bei **Mag. Pharm. Thomas Schweiger**, der mich im ersten Teil meiner Arbeit unterstützt hat.

Vorwort:

Lebermoose bilden in ihren Zellen, sogenannte Ölkörper, welche reich an flüchtigen Verbindungen sind. Viele dieser Verbindungen, welche strukturell sehr unterschiedlich sind, zeigen eine biologische und pharmakologische Wirkung.

In dieser Arbeit wird ein Überblick über einen Teil dieser Verbindungen in einigen ausgewählten Lebermoosen geben.

Zusätzlich wird die frühere Anwendung der Lebermoose, aber auch die bis heute nachgewiesenen biologischen Wirkungen beschrieben.

Abstract:

Liverworts produce in their cells, so called oil bodies, that are rich in volatile compounds.

Many of these compounds are structurally different and show a biological and pharmacological activity.

In this paper a overview about a part of these compounds from selected liverworts is given. In addition, the earlier application of liverworts but also the biological activity, that is detected until today, has been described.

Inhaltsverzeichnis Teil 1

1	Lebermoose.....	1
1.1	Allgemein	1
1.2	Klassifikation der Lebermoose.....	1
1.3	Merkmale der Lebermoose.....	2
2	Verwendung der Moose in früheren Zeiten.....	4
2.1	Auszüge aus alten Kräuterbüchern und Schriften	4
2.1.1	Hortus sanitatis.....	4
2.1.2	Kräuterbuch – von aller Kräuter und Gewürzen.....	5
2.1.3	Blackwell´s Kräuterbuch.....	6
2.1.4	Das Kräuterbuch des Hieronymus Bock.....	7
2.1.5	Das Wörterbuch der deutschen Pflanzennamen.....	7
3	Inhaltsstoffe der Lebermoose.....	8
3.1	Allgemein	8
3.2	Inhaltsstoffe ausgewählter Lebermoosarten	10
3.2.1	Jungermanniales.....	10
3.2.2	Metzgeriales	12
3.2.3	Marchantiales	12
4	Biologisch aktive Substanzen in Lebermoosen	14
4.1	Charakteristische Duftstoffe in Lebermoosen	15
4.2	Schärfe und Bitterkeit der Lebermoose.....	15
4.3	Antibakterielle, antifungale, antivirale und anitmikrobielle Eigenschaften der Lebermoose	16
4.4	Cytostatische Eigenschaften der Lebermoose	17
4.5	Muskelrelaxierende Eigenschaften der Lebermoose.....	18
4.6	Keimungsfördernde und - hemmende Eigenschaften der Lebermoose.....	18
4.7	Biozide und fraßhemmende Eigenschaften der Lebermoose	19

5	Nutzung der Moose.....	20
5.1	Dekorationsmaterial.....	20
5.2	Torfmoose.....	20
5.3	Bioindikatoren	21
5.4	Pestizide.....	21
5.5	Traditionelle Chinesische Medizin.....	22
6	Conclusio	23
7	Literaturverzeichnis Teil 1	25
8	Tabellenverzeichnis Teil 1	26

1 Lebermoose

1.1 Allgemein

Im Pflanzenreich werden die Moose zwischen den Algen und den Farnpflanzen eingeordnet. Sie sind auf allen Kontinenten der Welt zu finden, überleben bis zu einer Höhe von 6000m und existieren auf ganz unterschiedlichen Substraten wie Erde, Blätter, Felsen, Exkrementen oder auch auf lebenden Tieren. (1)

Bei der Entwicklung und Fortpflanzung wechseln sich zwei Generationen ab, welche sich im Aussehen sehr stark von einander unterscheiden. Die eigentliche Moospflanze ist der Gametophyt, welcher in seinen Zellkernen die Erbanlagen enthält. Am Gametophyten befinden sich die Antheridien (bilden männliche Spermazoiden) und Archegonien (bilden weibliche Eizellen), beides sind sproßabschnitte an welchen die Geschlechtsorgane gebildet werden. Durch die Verschmelzung der beiden sproßabschnitte entsteht eine Zygote aus welcher sich der Sporophyt entwickelt. Er bleibt zeitlebens mit dem Gametophyten verbunden und wird von ihm ernährt. Durch die unterschiedliche Organisation des Gametophyten und Bau des Sporophyten kann man die verschiedenen Arten der Moose gut von einander unterscheiden. (1)

Eingeteilt werden die Moose in Laubmoose, Lebermoose und Hornmoose. In der vorliegenden Arbeit werden hauptsächlich die Arten der Lebermoose auch Hepaticae oder Bryophyta genannt. (2)

1.2 Klassifikation der Lebermoose

1. Klasse: Marchantiopsia – komplex gebaute thallöse Lebermoose

1. Unterklasse: Spaerocarpidae
2. Unterklasse: Monocleidae
3. Unterklasse: Marchantidae

2.Klasse: Jungermanniopsia – einfach gebaute thallöse oder foliose Lebermoose

1. Unterklasse: Haplomitriidae
2. Unterklasse: Metzgeriidae
3. Unterklasse: Jungermaniidae (1)

1.3 Merkmale der Lebermoose

Protonema	selten vorhanden
Sporophyt/Gametophyt- Verbindung	mit plazentalem Spalt
Blepharoplasten	Basalkörper ungleich lang, nicht versetzt, mehr oder weniger Tubuli, Apertur vorhanden
Geißeln	zahlreich, linsenförmig
Pflanze	thallös oder folios, dann 3 zeilig beblättert
Blätter	ohne Rippe
Zellnetz	isodiametrisch
Wuchsform	plagio- oder orthotrop
Scheitelzelle	2-3- schneidig
Ölkörper	vorhanden, mit Membran, einer bis zahlreich, oft spezifische Form und Größe, mit ätherischen Ölen
Rhizoiden	Zäpfchenrhizoiden (bei Marchantiopsida) sonst glatt oder selten fehlend
Gametangien	exogen teilweise im Thallus versenkt oder blattachselständig
Sporophyt	sehr kurzlebig, rein vom

	Gametophyten ernährt
Embryoentwicklung	nur Querteilung der Zygote
Wachstum	zuerst Entwicklung der Kapsel, dann Streckung der Seta
Seta	aus dünnwandigen Zellen ohne Zentralstrang
Spaltöffnungen	keine
Artenzahl	Ca. 4500

Tab. 1 (1)

Die Bezeichnung Lebermoos leitet sich von der Gestalt einiger Lebermoose wie zB. *Marchantia* ab. Im Mittelalter hat man nach dem Leitsatz „*similia similibus*“ mit Heilpflanzen behandelt und da diese Art der Moose einer menschlichen Leber im Aussehen sehr ähnlich waren, wurden sie zur Behandlung von Lebererkrankungen eingesetzt. (1)

Lebermoose sind ganz unterschiedlich aufgebaut. Einerseits können sie foliös, auch beblättert genannt, aufgebaut sein, dann gliedert man sie in Stamm und Blättchen. Andererseits kann der Aufbau auch thallös sein, also lappig. Hier fehlt die Gliederung in Stamm und Blättchen. Der Thallus kann stark differenziert sein wie bei den *Marchantiales* oder auch einfach aufgebaut wie bei den *Jungermaniales*. (1)

Ein sehr wichtiges Merkmal der Lebermoose ist das Vorhanden sein der Ölkörper, welche sich im Thallus oder, wenn vorhanden, in den Blattzellen befinden. Diese Ölkörper welche von einer Membran umgeben sind, enthalten ätherische Öle und kommen bei 90% aller Arten von Lebermoosen vor. Sie sind spezifisch für Lebermoose und werden oft als Bestimmungsmerkmal eingesetzt, da sie sich in Größe, Farbe und Form zwischen den einzelnen Arten stark unterscheiden. Bei der Bestimmung dieser Art von Moosen muss immer frisches Material verwendet werden, da durch die Flüchtigkeit der ätherischen Öle die Ölkörper beim Trocknen verschwinden. (1) (3)

2 Verwendung der Moose in früheren Zeiten

Das Wissen, dass Moose in der Vergangenheit als Naturmaterialien eingesetzt wurden ist bekannt. Der Nutzen lag vor allem im praktischen Gebrauch. Sie wurden als Teppiche, Füllstoffe, Dichtungsmaterialien und vieles mehr genutzt. (1) (5)

Beispiele für die Nutzung der Moose in früheren Zeiten:

Füllmaterial für Kopfkissen, Matratzen, Decken
Sargfüllstoffe
Dichtungsmittel für Ritzen in Holzwänden, Kaminen, Bootsplanken
Verpackungsmaterial für zerbrechliche Ware
Feuchthaltestoff bei Pflanzen oder Gemüse
Umwicklung von Pfeilspitzen wegen der Verletzungsgefahr
Dekorationszwecken – noch heute in Verwendung
Düngemittel – noch heute im Einsatz

Tab.2

Dass, Moose auch im medizinischen Gebiet zahlreich zum Einsatz gefunden haben, ist ein nicht sonderlich bekanntes Wissen. Wenn man sich die alten Kräuterbücher durchschaut, dann gibt es zahlreiche Hinweise und Beschreibungen auf die arzneiliche Anwendung einzelner Moosarten.

2.1 Auszüge aus alten Kräuterbüchern und Schriften

2.1.1 Hortus sanitatis

Hortus sanitatis, Straßburg 1536, CCXLXII (B)

Steinleberkraut – Epatica (lat., griech. Lichen)

= Brunnenleberkraut/Steinflechten

ital. Epatica figatella/Gall. Hepatica

Beschreibung: wächst an kalten feuchten Orten/ an den Steinen vom Brunnen/ ein flechtendes grünes saftiges grobes Kraut/ ohne Stengel/ Blatt und Samen/ jedoch wachsen etliche Stiele zwischen den Blättern heraus/ darauf kleine gestrinte Häupter/ aber keine echten Stengel/ keine Blumen/ sondern viel mehr Tafeln

Kraft und Wirkung: das grün riechende Leberkraut in Wein gesotten/ oder sonst darüber gestrunken/ helfet verzehrter Lunge und Leber/ wehret aller Hitz/ stillt den Hauptfluß/ so stets herab im Hals felt/ ist mehr nützlich/ weder es geachtet wird/ zu vielen Breiten des Leibes/ von Hitz entstanden. Ein Pflaster oder Zrefenen von gemelcktem gedörtem Kraut gemacht/ mit Zucker oder anderen Specerencen abberent/ ist abgemeldten Gebresten der Lunge mehr tauglich. (7)

Hortus sanitatis, Straßburg 1536, CCXLVII (D)

Edel Leber – Trifolium aureum – Glüblin Klee

=Vulgo trifolium magnum

Beschreibung: Dieses Kraut gewinnet Blätter wie Hafelwurz/ jedes in drei Teile zerteilt/ hat kleine haarrechte Stenglein/ gewinnet im Märzen weiß lichtblaue Violen/ wie Buchampfer/ auch jedes auf sonderen Stenglein/ auf denen werden rauhe Knöpflein/ die bringen den Samen langleicht wie Aglenen.

Kraft und Wirkung: dieses Kraut in Wein gezotten/ öffnet die verstopfte Leber und treibt den Darm/ reinigt Nieren und Blasen. Ist Helfer zu aller Verzehrung/ löschet allerlei Hitz/ dergleichen tut auch das Wasser hiervon gebrannt. (8)

2.1.2 Kräuterbuch – von aller Kräuter und Gewürzen

Kräuterbuch – von aller Kräuter und Gewürzen, 1610, S272

Leberkraut – Lichen

griech./ lat. = Lichen aber sehr oft auch Bryen = Moß genannt/ denn es wächst an feuchten Steinen die oft mit Wasser besprenget werden wie Mosse.

Diese Kraut wie ein Pflaster übergelegt/ stoppt das Blut/ mehret der Hitze und hitzige Geschwulste und heilet die Flechten.

Reutet mit Honig vermischt und übergelegt die Geelflucht aus und heilt die Flüsse so im Munde und auf die Zunge fallen sehr fein zurück. (9)

Kräuterbuch – von aller Kräutern und Gewürzen, 1610, S15

Gemöß – Bryon – Muscus

Gemöß, bei den Greichen – Bryon, zu Latein Muscus/ wird an den Leberbäumen, Pappeln, Eychbäumen gefunden/ der allerbeste aber an den Leberbäumen. Der nechste nach solchem besten an den eissen Pappelnbäumen/ der beste unter bend´n soltfen weiß und eines guten starcken Geruchs/ der schwarze wird verworfen.

Dieses Gemöß hat eine Tugend und Kraft/ daß es zusammen zeucht. Die Frauen sizen nützlich in Wasser/ da Gemöß in gesotten ist/ wieder die Gebrechen der Geburtsglieder/ auch wird es vermischt/ under die wohlriechenden Salben/ dem Öl eine rechte Dicke und Geruch zugeben/ und sonderlich unter die Salben/ welche Unguentum balaninum/ griech. und zu Latein genennet wird. Auch wird dieses Gemöß vermischt under die wohlriechende Vermischungen/ welche man zum Rauch anzuzünden berytet/ und under die Salben/ welche wieder die Müdigkeit werden gemacht. (10)

2.1.3 Blackwell´s Kräuterbuch

2.1.3 Elisabeth Blackwell Sammlung der Gewächse (Blackwell´s Kräuterbuch), Band 1, Nürnberg, 1757

Tab. 336: Erdleberkraut

wurde als Tollwutmittel verwendet: Dieses ist dieselbe Pflanze welche der große Doctor Meud als ein befundenes Mittel wieder den tollen Hundsbiss erfunden.

Tab. 335: Lungenkraut

man bediente sich derselben, das innerliche Bluten und den allzustarken Fortgang der weiblichen Reinigung zu stillen. Das gemeine Volk brauchet ihn bei allen Lungen und Brustkrankheiten, als Saft auch als ein außerordentliches Mittel in der Gelbsucht. (11)

Tab. 207: Hepatica, Edel Leberkraut

gutes Wundkraut und in denen Krankheiten der Leber gerühmet. (11)

Tab. 60: *Asperula odorata* – Waldmeister, Waldmännlein, Steinleberkraut

man hält dieses Kraut sehr dienlich für die Leber, in Entzündungen derselben, bei Verstopfung der Galle, Blasen und der Gelbsucht. Die Deutschen legen es in manchen Orten in den Wein, wie sich die Engländer den Boretsch und der Bibernellen bedienen, zu Stärkung des Herzens und Ermunterung der Geister. Das frische Kraut wird von dem Landvolk gequ coast, und auf hitzige Geschwülsten, Entzündungen und frische Wunden gelegt. (11)

2.1.4 Das Kräuterbuch des Hieronymus Bock

2.1.4 Das Kräuterbuch des Hieronymus Bock, 1577, EII.Teil 1, Kapitel 179, S233

(407) *Marchantia polymorpha*-Brunnenlebermoos

Das kaltfeucht kriechend Leberkraut mag innerlich und äußerlich gnützt werden/das grün kriechend Krautlein in Wein gesotten..., heilet die versehrte Lunge und Leber, wehret aller Hitz, stellet den Hauptfluß so stäts herab in den Halß fallet. (12)

2.1.5 Das Wörterbuch der deutschen Pflanzennamen

2.1.5 Das Wörterbuch der deutschen Pflanzennamen, Marzell, Teil 3, Seite 58

Marchantia polymorpha L. – Sternlebermoos

Lat. *Polymorphus* – vielgestaltig / alte Namen: *lichen petraeus*, *lichen saxatilis*, *hepatica*, *hepatica fontana*, *leberkrut*

Lebermoos mit flachen, gabelig verzweigten, der Unterlage anliegenden Vegetationskörper. Es kommt häufig an nassen Stellen wie feuchten Felsen, Mauern, an Bächen, Quellen, auch in Schächten von Ziehbrunnen vor. Der Signaturlehre zufolge fand die Pflanze gegen Leberleiden Verwendung:..., in Wein gesotten oder sondt darüber gedruncken heilet die verseerte Lunge vund Leber (Bock 1551) (13)

Wie schon im Kapitel 1 erwähnt, hatte man früher die Annahme, dass wenn die Oberfläche der Pflanzen Ähnlichkeiten mit den Organen aufweisen, diese auch bei Erkrankungen derselben Organe Linderung schaffen. So entstanden auch die Namen der Moose.

Wie man bei den Beispielen sehen kann werden die einzelnen Vertreter immer makroskopisch beschrieben, um eine Verwechslung mit anderen Pflanzen zu verhindern und zusätzlich wird angegeben wo sie zu finden sind. Darüber hinaus wird auch die Anwendung beschrieben wie z.B. beim Edelleberkraut. Einerseits kann man einen alkoholischen Auszug mit Wein einnehmen, andererseits ist auch ein Aufguss mit Wasser möglich. Ein weiteres Beispiel ist das Gemöß, hier wird das Moos als Sitzbad für Frauen empfohlen wegen seiner adstringierenden Wirkung, vor allem nach einer Geburt. Beim Lungenkraut wird der Einsatz gegen zu starke Menstruationsblutungen beschrieben, ganz im Gegensatz dazu das Erdleberkraut, welches bei Tollwut Anwendung fand.

Das sind nur einige von vielen Beispielen aus den Anwendungen der Moose. Die Menschen haben schon sehr früh erkannt, dass Moose reich an wirkungsvollen Inhaltsstoffen sind.

3 Inhaltsstoffe der Lebermoose

3.1 Allgemein

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, wurde sehr früh erkannt, dass Lebermoose viele spezielle Eigenschaften besitzen und deshalb die Identifizierung der Inhaltsstoffe ein wichtiges Thema darstellte. (1)

Die Untersuchungen der einzelnen Inhaltsstoffe hat sich lange Zeit als ein sehr schwieriges Unterfangen dargestellt. Früher brauchte man große Mengen an Untersuchungsmaterial, welches bei den eher klein gewachsenen Moosen nicht vorhanden war. Mit dem Fortschritt der Technik wurde auch dieses Problem gelöst und die Erforschung über die Isolierung und Identifizierung der Inhaltsstoffe der Lebermoose kam in Rollen. (2)

Von den drei Gruppen der Moose sind die Lebermoose am genauesten untersucht worden, da bei ihnen eine große Menge an Inhaltsstoffe vorliegt, welche sich hauptsächlich in den Ölkörpern befinden. (2)

Bei den Untersuchungen entdeckte man eine erstaunliche Vielfalt an seltenen und auch neuen Verbindungen, einschließlich auch bisher unbekannten Strukturtypen. (2)

Ein Überblick über die häufigsten Verbindungen in Lebermoosen ist in der folgenden Tabelle aufgelistet. (2) (4)

Terpene • Monoterpene • Sesquiterpene • Diterpene • Triterpene • Tetraterpene
Steroide
Prenylchinone
Phenolische Verbindungen • Benzoessäurederivate • Zimtsäurederivate • Bibenzyllderivate • Bis(bibenzyl)-Derivate • Phenoether • Alkylphenole • Flavonoide • Acylflavonoide • Chalconderivate • Aurone
Alkaloide
Tetrapyrrole
S-Acrylate
Naphthalinderivate

Phenanthrenderivate
Vitamine

Tab.3

Besonders häufig und mit hoher Anzahl an verschiedenen Strukturen sind die flüchtigen Terpene in den Ölkörpern der Lebermoose vertreten. Terpene sind aus Isopreneinheiten aufgebaut und werden nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome in Monoterpene (C_{10}), Sesquiterpene (C_{15}), Diterpene (C_{20}), Tetraterpene (C_{40}) eingeteilt. In den ätherischen Ölen kommen jedoch nur die C_{10} , C_{15} und wenige C_{20} – Körper vor.

Ein charakteristisches Merkmal bei den Lebermoosen ist, dass viele der Terpene, hauptsächlich Sesqui-, und Diterpene, Enantiomere von Verbindungen sind, welche in höheren Pflanzen gefunden wurden. (2) (4)

Die Monoterpene sind zusammen mit verschiedenen aromatischen Verbindungen für die verschiedenen Duftnoten einiger Lebermoosarten verantwortlich. Für die scharfen und bitteren Geschmack und Wirkung sind dagegen die Sesqui-, und Diterpene verantwortlich. (2) (4)

3.2 Inhaltsstoffe ausgewählter Lebermoosarten

3.2.1 Jungermanniales

Bazzanioidea: typische Marker sind Sesquiterpenoide wie Marbatane und Bazzanane

Bazzania pompeana: $1\alpha,3\beta$ -Di(3,4-dihydroxyphenyl)- $2\alpha,4\beta$ -dibazzanenyl-cyclobuten-dicarboxylat

Bazzania tridens: es gibt 2 Chemotypen mit unterschiedlichen Markern

1. Chemotyp: Aromadendranketon, Tridensenon, Monocyclofarnesan wie Tridensenal
2. Chemotyp: 7-Hydroxycalamenen

Lepidozioidea: reich an verschiedenen Sesquiterpenoiden

Lepidozia vitrea: Sesquiterpenoide wie Bicyclogermacran, Vitran, Eudesman
Zusätzlich auch Prenylbibenzyl welche eigentlich typische Marker
der Radulaceae sind

Calypogeiaceae: typische Marker sind 1,4-Dimethylazulen und deren Analoga

Calypogeia tosana: hat als Hauptkomponente 7-Hydroxycalamenen

Plagiochilaceae: sehr große Gruppe mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen

Plagiochila fruticosa: cyclische und acyclische Bis-bibenzyle mit 2-3-
Secoaromadendranen wie Isoplagiochin A und D
(makrocyclische Bisbibenzyle)

Plagiochila sciophila: Aromadenran- und Humulan-Sesquiterpenoide und
Fusicoccan-Diterpenoide

Radulaceae: reich an aromatischen Komponenten, Prenylbibenzylen und Bibenzylen

Radula perrotteitii: stellt eine große Ausnahme unter dieser Familie dar, denn als
Hauptkomponente enthält es 3,4,5-Trihydroxy-2-(3-
methylbutenyl)-bibenzyle und Derivate zusätzlich noch
Perrottetin, Cannabinoidderivate, Isoperrottetin A und
Flavonoide (sehr spezifisch für Radulaceae)

Porellaceae: sehr komplexe Gruppe, wird in 9 verschiedene Chemotypen eingeteilt

Porella acutifolia subsp. tosana: gehört zum Germacrean-Pinguisan-Sacculatan-
Chemotyp

Porella japonica: gehört zum Guaiane-Chemotyp

Beide *Porella*-Arten enthalten die gleichen Sesquiterpenoide wie Pinguisane,
Germacrane, Guaiane, Sacculatane und Perrottetinale

Porella perrottetiana: Perrottetianal, Labdan, (-)- α -Eudesmanol (ein Alkohol, welcher ein typischer Marker für *P. perrottetiana* ist) (16)

3.2.2 Metzgeriales

Pelliaceae:

Pellia endiviifolia: Sacculatal und Derivate, Perrottetin und Perrottetin-11'-methylether, Africanan-Sesquiterpenoide (kommen in der Natur nur sehr selten vor)

Makinoa crispata: hat 3 Chemotypen

1. Chemotyp (Japan): Sesquiterpenoide wie Eudesmanolide, Crispatanolide und Drimane
2. Chemotyp (Japan): Dactyol und Bicyclogermacrene³
3. Chemotyp (Taiwan): Makinin (Abeoabietan-Diterpenoid)

Pallaviviniaceae:

Pallavicinia subciliata: Labdan-Diterpenoide: typische Marker, welche in keiner anderen Pallaviciniaceae-Art gefunden wurden

Riccardiaceae: reich an verschiedenen Sesquiterpenoiden und aromatischen Komponenten

Riccardia multifida subsp. *decrescens*: makrocyclische Bis-bibenzyl-Derivate wie Riccardin A und B, Prenylindole wie 5-Hydroxy-3,4-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthrene, Cyclisches Bisbibenzyl wie Pusillatin Marchantin I (16)

3.2.3 Marchantiales

Grimaldiaceae:

Reboulia hemisphaerica subsp. orientalis: hat 3 Chemotypen

1. Chemotyp (Japan): Aristolan und deren Methylether-Derivate
2. Chemotyp (Japan): Gymnomitran und Bibbibenzyle, Marchantin C und O
3. Chemotyp (Japan): Gymnomitran-Cupran-Sesquiterpenoide wie Gymnomitral, Cyclopropanecuparenol Epoxycupar-3-en Marchantin C

Conocephalaceae:

Wiesnerella denudata: Germacranolide, Guaianolide, Tulipinolide, Costunolide

hat 3 Chemotypen

1. Costunolid-Guaianolid-Chemotyp
2. Costunolid- Chemotyp
3. Guaianolid- Chemotyp

Conocephalum conicum: hat 3 Chemotypen

1. Chemotyp: β -Sabinen-Chemotyp
2. Chemotyp: Bornylacetat-Chemotyp
3. Chemotyp: Methylcinnamat-Chemotyp

zusätzlich sind noch Flavonoide enthalten

Conocephalum japonicum: Germacranolid, Limonen

Marchantiaceae:

Marchantia paleacea subsp. diptera: Marchantin-Bibenzyle, Paleatin A, Isomarchantin C, 2-Hydroxy-3,7-dimethoxyphenantren, Labdan, Acetogeninlacton, Marchantin C, Isoriccardin C

Dumorteria hirsuta: es gibt einige Chemotypen, sie unterscheiden sich vor allem in dem Gebiet wo sie vorkommen

1. Argentinien: Dumortan-Sesquiterpenoid, Marchantin C, β -Barbaten, β -Caryophyllenoxid
2. Ecuador: α -Pyron-Derivate, Dumortin A-C, Luteolinflavonoide
3. Brasilien: Sesquiterpenoide wie α -Curcumen, Isoguaian, (Z)- γ -bisabolen
4. Japan: Riccardin, Marchantin C, Isomarchantin C, Germacrane (16)

4 Biologisch aktive Substanzen in Lebermoosen

Lebermoose werden in der heutigen Zeit nicht als Arzneipflanzen anerkannt. Doch das war nicht immer so. Schon die Ureinwohner verwendeten Lebermoose, zur Paste verrieben, als Umschlag bei Wunden. Die Bewohner des Himalayas mischten die Asche der verbrannten Moose mit Fett und Honig und verwendeten diese Mischung als Brandsalbe, welche eine heilende und lindernde Wirkung hatte. (1) (3) (14)

Wie schon im Kapitel über die Anwendung der Lebermoose in früheren Zeiten, wurden viele Lebermoose wegen ihrer Ähnlichkeit mit menschlichen Organen bei Erkrankungen ebendieser Organe eingesetzt. So wurde das Lebermoos *Marchantia polymorpha* als Mittel gegen Lebererkrankungen verwendet. Einerseits zur Reinigung der Leber, andererseits auch um Entzündungen zu heilen. Die Ureinwohner des Himalayas wiederum, verwendeten *Marchantia polymorpha* bei Geschwüren und Abzessen, und das Lebermoos *Riccia spp.* als Entwurmungsmittel. (15)

Durch die neuen Untersuchungsmethoden in der heutigen Zeit, hat man die zahlreichen Inhaltsstoffe isolieren können und war im Stande die biologischen Wirkungen, welche die verschiedenen Lebermoosarten hervorrufen, zu bestimmen.

4.1 Charakteristische Duftstoffe in Lebermoosen

Fast alle Lebermoose entwickeln sehr spezifische Duftnoten, wenn man sie zerreibt. Wie schon erwähnt, sind dafür die flüchtigen terpenoiden und aromatischen Komponenten verantwortlich, welche in den Ölkörpern lokalisiert sind.

Die Duftmarke erstreckt sich über eine breite Fläche von Gerüchen wie süßlich, holzig, moosig, pilzartig, meerestang-ähnlich, aber auch gemüseartig wie Karotten. Einige Beispiele sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. (14)

Inhaltsstoff	Duftnote	Lebermoose
Bicyclohumulenon	holzig, wald-ähnlich, moosig	<i>Plagiochila sciophila</i>
(-)-Sabinen	campher-ähnlich	<i>Conocephalum conicum</i>
(+)-Bornylacetat	Streng pilzartig	<i>Conocephalum japonicum</i>
Methylcinnamat		
(+)-Bornylacetat	streng süßlich	<i>Wiesnerella denudata</i>
α -Terpinen	pilzartig	
β -Phellandren		
Terpinolen		
α -Pinen, β -Pinen		
Camphen		

Tab.4

4.2 Schärfe und Bitterkeit der Lebermoose

In einigen Arten von Lebermoosen wurden Substanzen isoliert, welche eine Schärfe oder auch Bitterkeit aufweisen. Man vermutet, dass Lebermoose die Eigenschaften dieser Stoffe als Schutzmechanismus gegen Fressfeinde einsetzen. Zusätzlich kann es auch eine Erklärung sein für die Anwendung der Lebermoose bei Rheuma, wie es früher einige Ureinwohner gemacht haben. (14) (5)

Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele von diesen Verbindungen.

Inhaltsstoff	Lebermoose
Sacculatal	<i>Wiesnerella denudata</i>
Diplophyllolid	<i>Pellia endiviifolia</i>
Ent-7 α -hydroxydiplophyllolid	
Tulipinolid	
PlagiochilinA	<i>Plagiochila fruticosa</i>
Plagiochilin I	<i>Plagiochila ovalifolia</i>
Hydroxy-Sesquiterpenlacton	<i>Porella acutifolia</i> subsp. <i>tosana</i>

Tab.5

4.3 Antibakterielle, antifungale, antivirale und anitmikrobielle Eigenschaften der Lebermoose

Dass, Lebermoose diese Eigenschaften besitzen, wurde schon lange vermutet, da viele Arten der Lebermoose in Symbiose mit Pilzen oder anderen Organismen leben ohne das diese dem Moos Schaden zufügen.

Bei einigen Arten der Lebermoose sind die einzelnen Verbindungen, welche diese Wirkungen hervorrufen, bekannt. Bei anderen Arten weiß man nur über die Wirkung des Gesamtextraktes Bescheid, denn die einzelnen Wirkungskomponenten konnten bis heute noch nicht isoliert werden. Die Verbindungen stellen eine große Vielfalt an unterschiedlichen Strukturen dar. (1) (14) (15)

Inhaltsstoffe	Wirkungen	Lebermoosart
Sacculatal	antibakteriell gegen <i>Streptococcus mutans</i>	<i>Pellia endiviifolia</i>
Lunularin	antimikrobiell gegen <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Dumortiera hirsuta</i>
Marchantin A	antibakteriell gegen <i>Bacillus cereus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Salmonella typhimurium</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> ,	<i>Marchantia polymorpha</i>

	<i>Alcaligenes faecalis</i>	
Marchantin A	antifungal gegen <i>Alternaria kikuchiana</i> , <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Marchantia polymorpha</i>
Marchantin A Marchantin B Marchantin D Perrottetin F Paleatin B	antiviral gegen HIV-1	<i>Marchantia polymorpha</i> <i>Porella perrottetiana</i>
Riccardin D	antifungoral gegen Fluconazolresistente <i>Candida albicans</i> (in Kombination mit Fluconazol wird die Wirkung verstärkt)	<i>Marchantia polymorpha</i>
Neomarchantin A Riccardin D 13,13'-O-isopropyliden Riccardin D	antifungoral gegen <i>Candida albicans</i>	<i>Marchantia polymorpha</i>
Lepidozenolid	antibakteriell gegen Methicillinresistente <i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Lepidozia fauriana</i>
Riccardiphenol C	antibakteriell gegen <i>Bacillus subtilis</i>	<i>Riccardia crassa</i>

Tab. 7

4.4 Cytostatische Eigenschaften der Lebermoose

Forscher sind immer auf der Suche nach neuen krebshemmenden Wirkstoffen, nicht nur synthetischer Art sondern auch Naturstoffe werden zahlreich untersucht. Aus diesem Grund wurden auch die Lebermoose auf diese Eigenschaften hin erforscht. Man entdeckte zahlreiche Verbindungen aus mehreren Lebermoosarten, welche eine tumorhemmende Wirkung aufweisen. (1) (14) (15)

Inhaltsstoffe	Wirkungen	Lebermoosarten
Sesquiterpenlactone wie Eudesmanolid,	cytotoxisch gegen P-388 lymphozytische	<i>Bazzania pompeana</i> <i>Makinoa crispata</i>

Germacranolid, Guajanolid	Leukemiezellen	<i>Plagiochila fruticosa</i> <i>Porella japonica</i> <i>Porella perrottetiana</i> <i>Radula perrottetii</i>
2 α -5 β -dihydroxybornane- 3-cinnamat	cytotoxisch gegen HepC2-Zellen	<i>Conocephalum conicum</i>
Lunularin	cytotoxisch gegen HepC2-Zellen	<i>Dumortiera hirsuta</i>
Perrottetianal A	cytotoxisch gegen HL-60 und KB-Zellen	<i>Porella perrottetiana</i>

Tab.6

4.5 Muskelrelaxierende Eigenschaften der Lebermoose

Marchantin A aus *Marchantia polymorpha* und ähnliche Bis(bibenzyl)-Derivate haben eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem Muskelrelaxans Tubocurarin. Aus diesem Grund hat man das Bis(bibenzyl) Marchantin A auch auf muskelrelaxierende Wirkung getestet und das Ergebnis war positiv.

Der Wirkungsmechanismus von Marchantin A in diesem Bereich, ist aber bis heute noch nicht geklärt worden. (14) (15)

4.6 Keimungsfördernde und - hemmende Eigenschaften der Lebermoose

Huneck & Meininger (1990) haben bei dem sogenannten „Kresstest“ festgestellt, dass die Keimungsrate von Pflanzen erhöht werden kann, wenn man Moosextrakte verwendet. So wurden viele Moosarten untersucht und das Resultat war ganz unterschiedlich.

Einige Lebermoosarten fördern zwar das Wachstum, aber nur jenes der Keimpflanzen. Andere Arten wiederum fördern nur das Wachstum der Wurzeln. Einigen Arten rufen auch das genaue Gegenteil hervor, denn bei ihnen wurde eine keimhemmende Wirkung nachgewiesen.

Die keimungsfördernden Eigenschaften werden z.B. der Lunularsäure zugeschrieben, welche bei vielen Lebermoosarten stark verbreitet ist. (1) (14) (15)

4.7 Biozide und fraßhemmende Eigenschaften der Lebermoose

Es ist weitgehend bekannt, dass Moose kaum von Schädlingen befallen werden. Obwohl sie in ihrem natürlichen Lebensraum, wie z.B. am Waldboden, auf Holz, auf Steinen mit Organismen, wie Bakterien, Pilzen, Käfern, Schnecken und vielen anderen zusammenleben, werden die Lebermoose weder von ihnen befallen noch gefressen.

Das Interessante daran ist, dass die Lebermoose sich nicht wie höhere Pflanzen mit Borke oder Wachsüberzug dagegen schützen. Der Grund, warum sie nicht angegriffen werden ist, dass sie im Laufe der Evolution chemische Abwehrmechanismen entwickelt haben, um sich so von ihren Feinden zu schützen.

Diese Wirkung war schon sehr früh bekannt, wie man in den vielen alten Kräuterbüchern und Schriften nachlesen kann. Erst in den letzten 40 Jahren wurden diese Eigenschaften wieder entdeckt und man begann die Extrakte der Lebermoose genauer zu untersuchen.

Die isolierten Verbindungen stellen ganz unterschiedliche Strukturklassen dar und sie unterscheiden sich auch in ihrer Wirkungsstärke. (1) (15)

Inhaltsstoffe	Wirkungen
Plagiochilin A	fraßhemmend gegen Insekten und Motten giftig für Mäuse
Polygodial	insektizid gegen Larven von Mosquitos Zeigt eine stärkere Wirkung gegen Insekten als das Reppelent DEET fischtoxisch
Pinguison	fraßhemmend gegen Insekten
Diplophyllin	fischtoxisch
Frullanolidin	fischtoxisch

Tab.8

5 Nutzung der Moose

Moose werden in der heutigen Zeit nur noch begrenzt genutzt, und wenn dann hauptsächlich in ökologischen Bereichen. Es ist bekannt, dass Moose früher ein weitaus breiteres Einsatzgebiet hatten, wie schon im Kapitel 2.1 in den alten Kräuterbüchern eingehend beschrieben wurde. (1)

5.1 Dekorationsmaterial

Heute werden Moose größtenteils als Dekorationsmaterial benützt. Fast jeder kennt Moose als dekoratives Füllmaterial in Gärten, aber sie finden auch Verwendung als Tischschmuck oder als Dekorationsmaterial für Weihnachtskrippen. Des Weiteren stellen die Moose in der japanischen Gartenkunst ein sehr wichtiges Gestaltungselement dar. In diesen japanischen Gärten werden fast alle Moosarten verwendet. Durch ihre Verschiedenartigkeit, wie die unterschiedlichen Grüntöne und Formen, können die Gestalter einzigartige Effekte erzielen. (1) (6)

5.2 Torfmoose

Einige Moosarten, wie die Torfmoose, sind vor allem im 1. Weltkrieg sehr stark zum Einsatz gekommen, so wohl auf deutscher als auch auf der alliierten Seite. Sie besitzen eine wesentlich höhere Fähigkeit zur Wasseraufnahme als Baumwollkompressen und haben eine zusätzliche entzündungshemmende Eigenschaft. Sie wurden auch als Isoliermaterial, wegen ihrer kühlenden Wirkung, verwendet. In Nordamerika werden Torfmoose noch heute zur Herstellung von Vlies verwendet, aus welchen Binden für Menstruationsblutungen und auch Windeln für Säuglinge hergestellt werden. Gerade als Windelersatz ist nicht nur die Saugfähigkeit von Vorteil, sondern auch die antimikrobielle Wirkung. Zusätzlich sind Torfmoose wohl am besten bekannt als Aroma für eine bestimmte Sorte des schottischen Whiskys. (5) (6)

5.3 Bioindikatoren

Zur Bestimmung von Umwelteinflüssen kommen vor allem lebende Organismen zum Einsatz, da sie nur an bestimmten Orten lebensfähig sind. Vor allem Moose eignen sich für dieses Gebiet sehr gut, wegen ihrer Physiologie und Anatomie, welche sehr empfindlich und spezifisch ist. (1)

Vorteile der Moose als Bioindikatoren:

- Sie nehmen Wasser und Nährstoffe direkt auf und deshalb wirken sich Verunreinigungen direkt auf sie aus
- Sie reagieren sehr schnell auf Veränderungen in ihrer Umwelt, weil viele Moose einen eher kurzen Lebenszyklus besitzen.
- Moose haben keine jahreszeitliche Vegetationsperiode, sondern stehen das ganze Jahr hindurch als Bioindikatoren zur Verfügung.

Moose können einerseits Schadstoffe wie Schwermetalle oder Stickstoff aus dem Boden aufnehmen, oder durch Zerstörung ihres Zellinhaltes oder Stoffwechsel geschädigt werden. Durch die Analyse des Moosmaterials kann man Aussagen über die Qualität des Standortes machen. In der Vergangenheit hat man diese Methoden als Beweise für die Umweltverschmutzung eingesetzt. Heute macht man eher das Gegenteil und benützt die Moose als Bioindikatoren für die verbesserten Umweltverhältnisse.

Natürlich sind nicht alle Moose als Bioindikatoren geeignet, denn es sind bestimmte physiologische und anatomisch-morphologische Voraussetzungen notwendig. So sind Lebermoose aus der Gruppe der Marchantiales nicht geeignet, da sie im Besitz einer Kutikula sind, welche sie größtenteils vor Schadstoffen schützt. (1) (6)

5.4 Pestizide

Einige Menschen nützen Lebermoosextrakte als Pestizide für ihren Garten, vor allem um Schnecken oder andere Schädlinge, zu vernichten oder zu vertreiben. Der Vorteil bei diesen Lebermoosextrakten ist, dass sie nicht wie viele andere Pestizide synthetisch sind. Somit greifen sie weder die Pflanzen selbst, an noch sind sie schädlich für Haustiere wie Hunde, Katzen oder Kaninchen. (6)

5.5 Traditionelle Chinesische Medizin

Ein weiterer Bereich für die Nutzung der Moose ist die Medizin. Es handelt sich hier nicht um die westliche Medizin, sondern um die traditionelle chinesische Medizin, kurz auch TCM genannt. Diese sehr alte und fast ausschließlich Kräuter und organische Stoffe beinhaltende Medizin ist bei uns in Europa schon sehr lange bekannt. In den letzten Jahrzehnten wurde sie aber immer populärer und so haben sich viele einheimische Ärzte und Apotheker in diesem Bereich ausbilden lassen. Bei dieser Art der Medizin werden, wie schon erwähnt, auch Moose verwendet. Es handelt sich hauptsächlich um Laubmoose, aber auch einige Lebermoos- und Torfmoosarten kommen zum Einsatz. (17)

In der folgenden Tabelle sind einige dieser Lebermoosvertreter aufgelistet.

Lebermoos	Wirkung
<i>Conocephalum conicum</i>	entgiftend leitet innere Hitze oder Fieber aus
<i>Conocephalum supradecompositum</i>	Abschwellung Entgiftung Sedativum
<i>Frullania moriliata</i>	bei Augen- und Nierenleiden
<i>Marchantia polymorpha</i>	leitet innere Hitze oder Fieber ab dient als Wundverband
<i>Reboulia hemisphaerica</i>	blutstillend gegen Schwellungen

Tab.9

6 Conclusio

Lange Zeit wurden Forschungen im Bereich der Lebermoose, im Gegensatz zu den höheren Pflanzen, vernachlässigt. Wie im Kapitel über die Anwendung in den früheren Zeiten deutlich beschrieben, wusste man über die zahlreichen Wirkungen der Lebermoose schon damals sehr gut Bescheid. Dieses Wissen geriet über die Jahre leider immer mehr in Vergessenheit.

Erst in den letzten Jahrzehnten nahm das Interesse stetig wieder zu. Die Untersuchungen des Moosmaterials hat sich früher immer als schwierig erwiesen, weil den Forschern leider nie genügend Untersuchungsmaterial zu Verfügung stand. Der Vorteil unserer Zeit lag vor allem in den zunehmend verfeinerten Analysemethoden, welche bei den eher klein gewachsenen Moosen gut zum Einsatz gekommen sind.

Das Resultat war bemerkenswert, denn es wurden zahlreiche Verbindungen entdeckt. Viele dieser Verbindungen enthalten Strukturtypen, welche bis dato unbekannt gewesen sind. In der vorliegenden Arbeit wurde nur ein kleiner Auszug von der großen Vielfalt dieser Verbindungen beschrieben.

Durch die Identifizierung dieser neuen Verbindungen, begann auch die Forschung auf dem Gebiet der biologischen Wirksamkeit dieser Strukturen. Im Kapitel über die biologisch aktiven Substanzen in Lebermoosen werden die wichtigsten Wirkungen beschrieben, welche bis heute nachgewiesen wurden. Das Interessante daran ist, dass das Wirkungsspektrum sehr breit gefächert ist.

Obwohl schon in zahlreichen Studien eine große Anzahl dieser Verbindungen isoliert und größtenteils auch die biologische Wirkung identifiziert wurde, ist die Forschung auf diesem Gebiet noch lange nicht ausgeschöpft. Einerseits finden Botaniker auf der ganzen Welt neue Arten von Lebermoosen, bei welchen auch immer wieder noch unbekannte Verbindungen entdeckt werden. Auf der anderen Seite werden die Untersuchungsmethoden immer wieder erneuert und verfeinert. Deshalb kann man auch in schon untersuchten Moosen immer wieder neue Entdeckungen machen.

In der vorliegenden Arbeit sollte ein Überblick über dieses Thema gegeben und gezeigt werden, dass auch wenn, von außen gesehen, Lebermoose kleine Gewächse

ohne Blüten oder Farbpracht sind, sie von innen gesehen außergewöhnliche und bemerkenswerte Pflanzen darstellen.

7 Literaturverzeichnis Teil 1

1. Frahm, J.P.: (2001) Biologie der Moose, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin
2. Zinsmeister, H.D., Becker, H., Eicher, T.: (1991) Moose, eine Quelle biologisch aktiver Naturstoffe, Angew. Chem. **103**:134-151
3. Brechner, E., Dinkelaker, B., Dreesmann, D: (2002) Kompaktlexikon der Biologie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin
4. Becker, H., Eicher, T., Mues, R., Zinsmeister, H.D.: (1992) Neue Naturstoffe aus Moosen – Ergebnisse eines interdisziplinären Forschungsprojektes, Forschungsmagazin der Universität des Saarlandes
5. Glime, J.M, Sayena, D.: (1991) Uses of Bryophytes, Today and Tomorrow's Printers & Publishers, New Delhi
6. Glime, J.M.: (2007) Bryophyte Ecology; E-book sponsored by Michigan Technological University and the international Association of Bryologists (<http://www.bryoecol.mtu.edu/>)
7. Hortus sanitatus, Straßburg **1536**, CCXLXII(B)
8. Hortus sanitatis, Straßburg **1536**, CCXLVII(D)
9. Kräuterbuch-von aller Kräutern und Gewürzen, **1610**. S272
10. Kräuterbuch-von aller Kräutern und Gewürzen, **1610**. S15
11. Blackwell's Kräuterbuch, **1757**, Band 1, Nürnberg
12. Das Kräuterbuch des Hieronymus Bock, **1577**, EII. Teil 1, Kapitel 179, S233
13. Das Wörterbuch der deutschen Pflanzennamen, Marzell, Teil3, S58
14. Asakawa, Y., Ludwiczuk, A., Nagashima, F.: (2012) Phytochemical and biological studies of bryophytes, Phytochemistry, In Press, Corrected Proof, 29 May 2012
15. Asakawa, Y.: (2007) Biologically active compounds from Bryophytes, Pure Appl. Chem., Vol **79**:557-580
16. Asakawa, Y.: (2004) Chemosystematics of the Hepaticae, Phytochemistry, Vol **65**:623-669
17. Zinsmeister, H.D.: (1997) Moose, eine verkannte Gruppe unserer Pflanzenwelt, Informationsschrift aus dem Botanischen Garten der Universität des Saarlandes, Heft **12**:37-51

8 Tabellenverzeichnis Teil 1

Tab.1 Merkmale der Lebermoose

Tab.2 Nutzung der Lebermoose

Tab.3 Die häufigsten Verbindungen in Lebermoosen

Tab.4 Einige charakteristische Duftstoffe einiger Lebermoosarten

Tab.5 Einige Scharfstoffe und Bitterstoffe einiger Lebermoosarten

Tab.6 Antibakterielle, antifungale, antivirale und antimikrobielle Inhaltsstoffe einiger
Lebermoosarten

Tab.7 Cytotoxische Inhaltsstoffe einiger Lebermoosarten

Tab.8 Biozide und fraßhemmende Inhaltsstoffe einiger Lebermoosarten

Tab.9 Einige Lebermoosarten die in der TCM verwendet werden

Flüchtige Inhaltsstoffe im Bier und bei der Bieralterung

Teil 2

Vorwort:

Das Aroma eines Bieres setzt sich nicht nur aus den Ausgangsstoffen zusammen, sondern auch aus den Komponenten welche bei der Gärung eines Bieres entstehen. Viele dieser Komponenten sind flüchtige Verbindungen wie ätherische Öle, Alkohole, Ester, u.v.m.

In dieser Arbeit werden beide Teile beschrieben und zusätzlich die Veränderung des Aromas während der Bieralterung.

Dieses Thema ist vor allem in den letzten Jahrzehnten immer interessanter geworden, durch den zunehmenden Import ausländischer Biersorten.

Abstract:

The flavor of beer is composed not only of the basic materials, but also of the components which were built by the fermentation of beer. Many of these components are volatile compounds, such like essential oils, alcohols, esters, and much more.

In this paper both parts will be described, and further the changes of the flavor during beer aging.

This issue has become more interesting in the last decades, because of the increasing import of foreign beer.

Inhaltsverzeichnis Teil 2

1	Bier.....	1
1.1	Allgemein	1
2	Inhaltsstoffe des Bieres	2
2.1	Wasser	3
2.2	Ethanol.....	3
2.3	Kohlenhydrate	4
2.4	Hopfenöl	4
2.5	Hopfenbitterstoffe	5
2.6	Säuren	6
2.7	Stickstoffverbindungen	7
2.8	Proteine.....	7
3	Aromastoffe	8
3.1	Hopfenaromastoffe	9
3.2	Gärungsbedingte Aromastoffe	10
3.2.1	Säuren.....	11
3.2.2	Höhere Alkohole	11
3.2.3	Ester.....	13
3.2.4	Aldehyde	19
3.2.5	Ketone	20
3.2.6	Schwefelverbindungen.....	21
4	Bieralterung	26
4.1	Allgemein	26
4.2	Sensorische Veränderungen	26
4.3	Chemische Veränderung	28
4.3.1	Flüchtige Carbonylverbindungen.....	28
4.3.2	CyclischeAcetale.....	32

4.3.3	Heterocyclische Komponenten	33
4.3.4	Ester.....	34
4.3.5	Schwefelkomponenten	35
5	Conclusio	36
6	Literaturverzeichnis Teil 2	39
7	Tabellenverzeichnis Teil 2.....	41

1 Bier

1.1 Allgemein

Bier ist ein alkoholhaltiges und kohlensäurehaltiges Getränk welches durch Gärung aus seinen Rohstoffen gebildet wird.

Die Rohstoffe sind Gerste, Hopfen, Wasser und Hefe. Die Gerste ist der Hauptrohstoff und wird wegen ihres hohen Stärkegehaltes verwendet. Sie muss vor der Verarbeitung in Malz umgewandelt werden und kann durch andere Getreide wie Mais oder Reis ersetzt werden. Des Weiteren wird Hopfen verwendet, welcher für den bitteren Geschmack im Bier verantwortlich ist und einen weiteren Beitrag für das Aroma liefert. Die Qualität des Hopfens ist von großer Bedeutung für ein gutes Endprodukt. Den größten Rohstoffanteil bildet das Wasser, welches durch verschiedene Herstellungsvorgänge Einfluss auf die Bierqualität nimmt. Zusätzlich wird es für viele weitere Vorgänge in der Brauerei eingesetzt. Zuletzt ist Hefe für die alkoholische Gärung im Bier notwendig. Es werden 2 Arten von Hefen verwendet, je nachdem ob man obergärige oder untergärige Biere herstellen möchte.

- Obergäriges Bier – *Sacchromyces cerevisiae*
- Untergäriges Bier – *Sacchyromyces calenbergensis*

Die Kenntnis über den Stoffwechsel der Hefe ist für das Brauen eines Bieres von großer Wichtigkeit, denn durch diesen entscheidet sich die Qualität des fertigen Produktes.

Stoffwechselvorgänge der Hefe:

- Vergärung des Zuckers
- Kohlenhydrat-Stoffwechsel
- Eiweiß-Stoffwechsel
- Fett-Stoffwechsel
- Mineral-Stoffwechsel

Bei diesen Prozessen entstehen als Gärungsnebenprodukte die Aromastoffe. Sie werden als Nebenprodukte bezeichnet, obwohl sie ausschlaggebend für das Aroma des fertigen Bieres sind. Sie prägen nicht nur den Geschmack des Bieres, sondern auch andere wichtige Eigenschaften wie Geruch, Farbe und Stabilität. (1) (10) (15)

2 Inhaltsstoffe des Bieres

Die Hauptinhaltsstoffe eines Bieres stammen vorwiegend aus den Rohstoffen Hopfen und Malz und nur ein geringer Teil entsteht während des Brauvorganges. Dieser geringe Teil ist jedoch nicht weniger wichtig, denn eben dieser enthält die Aromastoffe, welche einen entscheidenden Beitrag zum Geschmack und Geruch des fertigen Produkts liefern. (1) (15)

Wasser
Ethanol
Kohlenhydrate
Hopfeninhaltsstoffe • Hopfen Öl • Hopfenbitterstoffe • Hopfenaromastoffe
Gärungsbedingte Aromastoffe • Säuren • Alkohole • Ester • Aldehyde • Ketone • Schwefelverbindungen
Säuren • Organischen Säuren

• Fettsäuren • Flüchtigen Säuren
Stickstoffverbindungen
Proteine
Weitere • Mineralstoffe • Spurenelemente • Ballaststoffe • Nukleinsäure Bausteine • Vitamine u.v.m

Tab.1

2.1 Wasser

Das Wasser, ist aufgrund seines Mengenanteiles, einer der Hauptrohstoffe beim Brauprozess. Die Anforderungen für ein Brauwasser sind genau festgelegt. Es muss die Qualität von Trinkwasser haben. Das bedeutet, es muss alle sensorischen, physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Anforderungen welche an ein Trinkwasser gestellt werden, erfüllen. Zusätzlich müssen die im Wasser enthaltenden Substanzen den genau vorgegebenen Richtlinien entsprechen. (1) (15)

2.2 Ethanol

Der Ethanol Gehalt beeinflusst wesentlich das Aroma jedes alkoholhaltigen Bieres und variiert zwischen den einzelnen Sorten. Neben Ethanol gibt es geringe Mengen an höheren Alkoholen wie 3-Methyl-butanol oder 2-Phenylethanol, welche ebenfalls als Gärungsnebenprodukte dienen. (1) (15)

2.3 Kohlenhydrate

Ein Hauptteil des Inhaltes bilden die Kohlenhydrate, welche sich aus Dextrinen, Mono-, Di- und Trisacchariden zusammensetzen, wobei die Menge der Zucker von den Vergärungsgegebenheiten der einzelnen Biersorten abhängt. (2)

2.4 Hopfenöl

Das Hopfenöl ist ein ätherisches Öl welches zu 0.5% bis 1.2 % im Hopfen enthalten ist. Gebildet wird dieses Öl in den Hopfendrüsen und ist für das charakteristische Aroma des Hopfens verantwortlich. Die Zusammensetzung umfasst hunderte an chemischen Komponenten, welche 200 bis 250 unterschiedliche flüchtige Verbindungen enthalten. Unterteilt wird das Hopfenöl in kohlenwasserstoffhaltige und sauerstoffhaltige Verbindungen. (10)

Kohlenwasserstoffverbindungen umfassen ca. 75% des Gesamtöles und werden unterteilt in:

- Monoterpene (z.B Myrcen)
- Sesquiterpene (z.B β -Caryophyllen, Humulen)
- Diterpene (z.B Dimyrcen)
- Einige andere

Sauerstoffhaltige Verbindungen umfassen ca. 25 % des Hopfenöles und unterteilt man in:

- Oxidierte Mono-, Sesqui- und Diterpene
- Andere sauerstoffhaltige Verbindungen
- Sauerstoff- und schwefelhaltige Terpene
- Einige andere Verbindungen

Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Komponenten kann man nur mit gaschromatographischen Untersuchungen erfassen, wobei zu beachten ist, dass sich daraus keinen falls Schlüsse ziehen lassen über das Zusammenspiel der einzelnen

Komponenten und das daraus resultierende Aroma. Aus diesem Grund arbeiten die Brauereien mit unterschiedlichen Hopfensorten um ein spezifisches Bieraroma zu erhalten.(10) Bei einigen Verbindungen ist das Aroma, welches diese erzeugen bekannt. Ein gutes Beispiel dafür ist die Komponente Myrcen. Diese Verbindung macht ca. 60 % des Gesamtöles aus und gehört zu den Kohlenwasserstoffverbindungen des Hopfenöles. Dieses Monoterpen gibt dem Aroma des Hopfens eine bestimmte Schärfe und entwickelt beim fertigen Bier eine raue, unedle Note. Deshalb wird Myrcen von den Brauereien als eher unerwünschte Komponente angesehen, ganz im Gegensatz zu den Sesquiterpenen wie β -Caryophyllen oder Humulen die als positive Aromakomponenten gelten.

Es ist bekannt, dass ätherisches Öl flüchtig ist und dadurch beim Kochvorgang größtenteils verdampft. Aus diesem Grund setzen die Brauereien einen Teil des Hopfenöles zu einem späteren Zeitpunkt des Brauvorgangs zu. Dieser Hopfen, welcher reich an den positiven Aromakomponenten ist, wird speziell gezüchtet, um ein feines Aroma zu erzielen. (10)

2.5 Hopfenbitterstoffe

Die Bitterstoffe gelten als die wichtigsten und charakteristischsten Inhaltsstoffe des Hopfens. Sie verleihen dem Bier nicht nur den bitteren Geschmack, sondern haben einen positiven Einfluss auf die Schaumstabilität und erhöhen die Haltbarkeit durch ihre antiseptische Eigenschaft. Eingeteilt werden diese Komponenten in die α -Bittersäuren (Humulone) und die β -Bittersäuren (Lupulone). Der Unterschied zwischen den beiden liegt nicht nur in ihrem Bitterwert, denn die α -Säuren sind wesentlich bitterer, sondern auch in ihrer chemischen Struktur. Die Lupulone haben eine zusätzliche Seitenkette, anstatt einer Hydroxylgruppe. Im Verlauf der Reifung wird ein Teil von Ihnen in Humulone umgewandelt.

Die Bittersäuren des Hopfens sind sehr instabile Verbindungen, welche beim Kochen der Würze in einem Brauprozess, durch Isomerisation in die wesentlich bitteren Isoverbindungen umgewandelt werden. Diese Iso- α -Säuren sind nicht nur stabiler sondern habenzusätzlich eine wesentlich bessere Wasserlöslichkeit. (1) (10)

2.6 Säuren

Die Säuren im Bier werden in drei Gruppen unterteilt

- organische Säuren
- niedere freie Fettsäuren
- flüchtige Säuren

Die organischen Säuren, welche hauptsächlich während der Gärung gebildet werden, prägen auch das Aroma des Bieres und dessen Vollmundigkeit. Sie führen zu einer Senkung des pH-Wertes von 4.5 bis 4.3, welche zur Folge die Ausscheidung von Eiweiss-Gerbstoffverbindungen und Hopfenharzen hat. Diese Verbindungen sind des Weiteren für die Erhöhung der Stabilität erforderlich.

Zu diesen organischen Säuren gehören Pyruvat, Malat, Citrat und Lactat. Sie werden nicht nur während der Gärung gebildet, sondern auch durch Desaminierung von Aminosäuren. Aus diesen sogenannten „fixen Säuren“ können Ester gebildet werden, welche sich auf das Bieraroma positiv auswirken. Der Gehalt von Pyruvat, Malat und D-Lactat lässt sich positiv beeinflussen durch die Heferasse, die Gärintensität und die Gärungstemperatur. Bei L-Lactat und Citrat ist kein Einfluss zu erkennen. (2)

Bei den niederen freien Fettsäuren handelt es sich zum einen um Säuren die während des Citrat Zyklus gebildet werden, zum anderen um mittelkettige Fettsäuren - mit einer Kettenlänge von C_6 - C_{12} - die bei der Fettsäuresynthese entstehen. Die Fettsäuren werden im Laufe der Hauptgärung als Stoffwechselprodukte der Hefe freigesetzt, aber gelangen auch schon teilweise mit Hopfen und Malz in das Bier. Hierbei handelt es sich um

- Capronsäure(Hexansäure)
- Caprylsäure (Octansäure)
- Caprinsäure (Decansäure)
- Laurinsäure (Dodecansäure) (1), (2, S206)

Zu den flüchtigen Säuren zählen Essigsäure und Ameisensäure, welche durch den Abbau von Glucose in das Bier gelangen. Die Bildung von Acetat ist abhängig von der Höhe der Hefegabe, der Gärtemperatur und der Stärke der Würzebelüftung, aber auch die Heferasse hat einen nicht unbedeutenden Einfluss. (2)

2.7 Stickstoffverbindungen

Weiteres sind die stickstoffhaltigen Verbindungen von großer Wichtigkeit, da diese nicht nur zum Geschmack beitragen, sondern auch für die Schaumbildung und die chemische Stabilität verantwortlich sind. Diese Verbindungen stammen hauptsächlich aus den Eiweißstoffen der Rohstoffe und der Hefe. Hefe braucht für die Vermehrung Stickstoff, welcher in Form von Aminosäuren zur Verfügung steht. Sie wandelt diese Aminosäuren anschließend in jene um, welche für die Zelleiweißsynthese benötigt werden. Aus diesem Grund ist der Aminosäuregehalt am Anfang der Gärung wesentlich höher als im fertigen Bier. (1)

Zu diesen Stickstoffverbindungen zählen auch die biogenen Amine, die - wenn sie in höheren Konzentrationen vorkommen - gemeinsam mit dem im Bier vorhandenen Ethanol Allergien, Kopfschmerzen und Migräneanfälle verursachen können.

Es handelt sich dabei um Amine

- Pyrrolidin
- Tryptamin
- 2-Phenylethylamin
- Putrescin (1,4-Diaminobutan)
- Cadaverin
- Histamin
- Tyramin
- Spermidin

Laut Literatur kann der Stickstoffgehalt einer Biersorte durch Adsorptionsmittel verringert werden. (1) (2)

2.8 Proteine

Die Proteine des Bieres haben einen großen Einfluss auf die Qualität des Getränkes, da sie den Geschmack, die Farbe aber auch die Stabilität des Schaumes beeinflussen.

Die im Bier vorhandenen Proteine sind Glutelin (Hordenin), Prolamin (Hordein), Globuline, Albumine und andere Proteingruppen. Es wurden über 900 Inhaltsstoffe im Bier identifiziert, wobei sich viele Studien auch mit den Grenzwerten der einzelnen Stoffe beschäftigt haben. In diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Inhaltsstoffe sich während des Brauprozesses verändern. Einige sind lediglich am Anfang des Prozesses vorhanden und werden wieder abgebaut oder umgewandelt in andere Stoffe. Bei anderen ändert sich nur das Mengenverhältniss während des Brauvorganges

Aus diesem Grund ist eine genaue Auflistung der Inhaltsstoffe eine recht komplizierte Angelegenheit und variiert auch zwischen den Biersorten. (2) (10)

3 Aromastoffe

Die Aromastoffe des Bieres lassen sich in zwei Klassen unterteilen. Die Hopfenaromasstoffe und die gärungsbedingten Aromastoffe. Der größte Teil der Stoffe, die für das Aroma eines Bieres verantwortlich sind, kommen aus dem Hopfen, beziehungsweise aus dem Hopfen - Öl. Diese Aromastoffe gehen, während des Kochvorganges in die Würze über(1). Der andere Teil, welcher im Bezug auf die Menge deutlich geringer ist, aber deshalb nicht weniger wichtig, beinhaltet die gärungsbedingten Aromastoffe. Diese entstehen während der Gärung aus der Hefe und werden an das Bier abgegeben. Wie zuvor beschrieben, sind diese Verbindungen im Bier, verglichen mit den anderen Inhaltsstoffen nur geringfügig vorhanden. Trotzdem haben sie einen großen Einfluss auf das Aroma und die damit verbundene Qualität eines Bieres. (2)

Für die Brauereien sind die gärungsbedingten Aromastoffe nicht weniger wichtig für das Aroma, denn sie müssen durch geeignete technologische Maßnahmen die optimalen Grenzwerte der gärungsbedingten Aromastoffe im Auge behalten. (10)

3.1 Hopfenaromastoffe

Das Hopfenaroma ist sehr wichtig für den guten Geschmack eines Bieres. Viele Brauereien bezeichnen das feine Hopfenaroma als „die Seele eines Bieres“. Die Aromastoffe aus dem Hopfen stammen, wie schon erwähnt, aus den Hopfenölen. Die darin vorkommenden Inhaltsstoffe sind flüchtige aromatische Verbindungen, wie zum Beispiel Terpenkohlenwasserstoffe und oxidierte Derivate, wie zum Beispiel Ester, Carbonyle und Alkohole. (1) (2) (9) (18)

In der folgenden Tabelle sind die flüchtigen Inhaltsstoffe des Hopfenöles aufgelistet. (2) (9)

Monoterpene	• Myrcen • α – Pinen • β - Pinen
Sesquiterpene	• α – Humulen • β – Caryophyllen • β - Farnesen
Weitere	• Linalool • 2-Methyl-3-buten-2-ol • Isobutyryl- und Isovaleraldehyd • Isobutylisobutyrat • 2-Methylbutylisobutyrat

Tab.2

Die Konzentration der einzelnen Verbindungen variiert je nach Hopfensorte aber auch das Verarbeitungsverfahren und die Art der Trocknung sowie der Lagerung nehmen großen Einfluss darauf. Während der Gärung werden die Inhaltsstoffe der Hopfenöle auf Grund ihres lipophilen Charakters von der Hefe adsorbiert und tragen so zum Aroma des Bieres bei. (2) (18)

3.2 Gärungsbedingte Aromastoffe

Während der Gärung eines Bieres erzeugt die Hefe über ihren Stoffwechsel mehr als 1000 chemisch unterschiedliche Verbindungen, welche an das fertige Bier abgegeben werden. Diese sogenannten gärungsbedingten Produkte haben einen entscheidenden Einfluss auf das Aroma, den Geschmack sowie den Geruch und folglich auch der Qualität des Bieres.

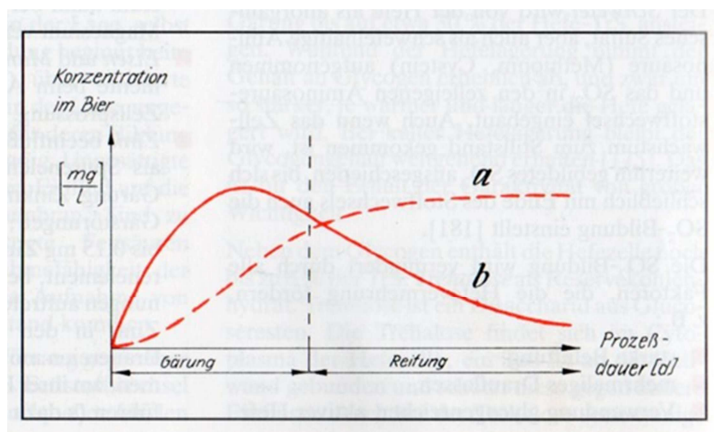
Diese Aromastoffe werden in zwei Gruppen eingeteilt:

- Jungbukettstoffe : Diacetyl, Aldehyde, Ketone und Schwefelverbindungen

Sie geben dem Bier nach der Hauptgärung einen unreinen Geschmack und Geruch, werden aber im Laufe der Reifung wieder abgebaut. Aus diesem Grund lassen Bierbrauereien ein gutes Bier länger reifen.

- Bukettstoffe: Höhere Alkohole, Ester, Säuren

Diese Stoffe haben den größten Einfluss auf das Bieraroma und sind in bestimmten Konzentrationen Voraussetzung für ein gutes Endprodukt und werden nach ihrer Entstehung natürlich nicht aus dem fertigen Bier entfernt. (9)



Konzentrationsverlauf von Gärungsnebenprodukten während der Gärung und Reifung: a. Bukettstoffe, b. Jungbukettstoffe (10)

3.2.1 Säuren

Es wurden mehr al 110 Säuren im Bier identifiziert, aber die meisten von ihnen haben keinen bedeutenden Einfluss auf das Bieraroma. Die wichtigsten sind aufgelistet in der nachfolgenden Tabelle. Kohlendioxid gehört auch zu dieser Gruppe und ist eine sehr wichtige Komponente für den spritzigen und erfrischenden Geschmack bei einem Bier. (9)

Säuren	Aroma
Kohlendioxid	
Essigsäure	sauer, Essigaroma
Buttersäure	käsigt, Butteraroma
Isovaleriansäure	käsigt, süßlich
Capronsäure	Gemüsearoma, ölig, süßlich
Caprylsäure	
Caprinsäure	talig

Tab. 3

3.2.2 Höhere Alkohole

Sie werden aus Aminosäuren gebildet, welche durch Transaminierungsreaktionen in α -Ketosäuren umgewandelt werden, aus denen durch Reaktionen wie Decarboxylierung und Reduktion die gewünschten Alkohole entstehen. Die Menge der höheren Alkohole liegt im Bereich von 60-130mg/L. Wenn von den Brauereien

erwünscht, kann die Konzentration beeinflusst werden durch unterschiedliche Heferassen, Veränderung der Gärungsbedingungen oder der Zusammensetzung der Würze.

Vor allem der Würze wird große Beachtung geschenkt, da die Zusammensetzung einen Einfluss auf die Entstehung der sogenannten „Fuselalkohole“ hat, welche einen negativen Effekt auf den Geschmack ausüben. Bei der Entstehung der Fuselalkohole ist eine hohe Aminosäurekonzentration in der Würze nötig. Aus diesem Grund greift man, in der Regel, auf eiweißarme Braugerste zurück. (1)

Höhere Alkohole	Aromanote
2-Methyl-1-butanol	
3-Methyl-1-butanol	geröstete Mandeln, weinartig
2-Methyl-1-propanol	weinartig
Phenylethylalkohol	blumig, rosig
1-Octen-3-ol	
Tyrosol	galliges Aroma, phenolisch
1-Pentanol	
Glycerol	
3-Methyl-thiopropanol	Kartoffeln, Sojasauce
Propanol	

Isobutanol	blumig
Isoamylalkohol	

Tab. 4 (3) (7) (8) (9)

Das Aroma der Alkohole ist ganz unterschiedlich. Es kann angenehm sein, wie beim Phenylethylalkohol mit seinem spezifisch blumigen Geschmack. Es kann aber auch das Gegenteil eintreten, wie beim Tyrosol, welcher einen leicht galligen Geschmack und phenolischen Geruch aufweist. Die aromatisch höheren Alkohole gelten als geschmacklich wirkungsvoller. Deshalb sind die höheren Alkohole in den einzelnen Biersorten in ganz unterschiedlicher Konzentration vorhanden, je nachdem ob die jeweilige Aromakomponente erwünscht ist oder nicht. Zum Beispiel wird bei Tryptophol (3-Indol-ethylalkohol), bei welchem durch seinen bitteren und leicht phenolartigen Geschmack eine geringere Konzentration wünschenswert wäre, auf die Konzentration nicht geachtet, da dieser Alkohol im Laufe der Lagerung wieder abgebaut wird. (2)

3.2.3 Ester

Ester bezeichnet man als die sogenannten Hauptträger des Bier Aromas, denn sie sind die wichtigsten Geschmacksträger eines Bieres und haben bedeutenden Einfluss auf das Aroma. Aus diesem Grund zählen sie zu der größten Gruppe aromaaktiver Substanzen, welche im Bier enthalten sind. Die wichtigsten aromaaktiven Ester sind Ethylacetat, Isoamylacetat, Ethylcaproat, Ethylcaprylat und Phenylethylacetat.

3.2.3.1 Ester im Bier

Ester	Aroma
Ethylacetat	Lösungsmittelaroma, fruchtig, süß

Isobutylacetat	Bananenaroma, Apfelaroma, esterartig
Isoamylacetat	Lösungsmittelaroma, esterartig, Bananenaroma, Erdnüsse
Ethylcaproat	saurer, roter Apfel, Anisaroma, fruchtig
Ethylcaprylat	fruchtig, apfelartig
Phenylethylacetat	Rosenaroma, Honigaroma, Apfelaroma, süßlich
Ethylnicotinat	
Ethylbutyrat	
Ethyl-2-methylbutanoat	tropisch fruchtig, Ananas, Fruchtkaugummi

Tab. 5 (3) (4) (5) (7) (8) (9)

- Ethylacetat ist ein sehr spezieller Ester, da er in höheren Konzentrationen ein Aroma entwickelt, welches an Nagellackentferner oder Lösungsmittel erinnert. Dagegen hat er in niedrigen Konzentrationen ein angenehmes fruchtiges Aroma.
- Isobutylacetat ist ein Ester mit einem bananenartigen Aroma, das vor allem in Weizenbieren vertreten ist. Zwar ist die Leitsubstanz, die sogenannten „impact flavour compound“, für das typische nelkenartige Weizenbieraroma, das 4-Vinylguajacol, trotzdem trägt dieser Ester mit seiner fruchtigen Aromanote sehr stark dazu bei.
- Isoamylacetat ist einer der bekanntesten Ester im Bier, vor allem vertreten im Weizenbier. Das Aroma ist sehr spezifisch und erinnert an Bananen und Erdnüssen.
- Ethylcaproat hat ein ausgeprägtes Aroma wie rote Äpfeln und Anis und ist ein häufiger Vertreter in verschiedenen Biersorten, vor allem in starken und obergärigen. Die Konzentration dieser Komponente kann durch die Anstelltemperatur beim Brauen beeinflusst werden. So steigen die Werte bei

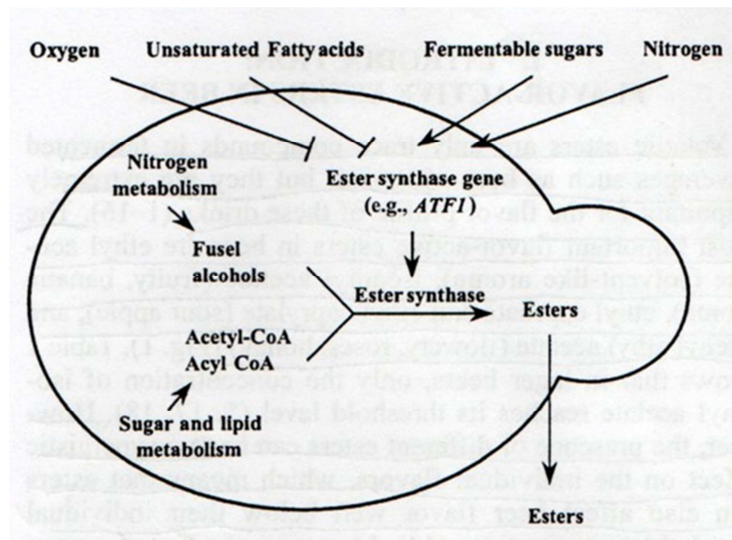
geringer Belüftung in die Höhe, im Gegensatz dazu kommt es bei starker Belüftung wieder zu einer Senkung.

- Ethylcaprylat ist eine der Hauptkomponenten in der Hefe und dieser Ester ist nur in geringen Mengen im fertigen Bier zu finden. Diese Komponente entwickelt zwar ein fruchtiges apfelartiges Aroma, hat aber für die Bierbrauer, in Bezug für den Geschmack, keine Bedeutung. Dieser Ester wird als Indikator für die korrekten Lagerbedingungen verwendet, denn wenn die Lagertemperatur zu warm ist, dann steigt der Wert dieses flüchtigen Esters stark an.
- Ethylbutyrat ist auch in vielen verschiedenen Biersorten zu finden. Sein Aroma entwickelt sich von fruchtig-tropisch, ananas-ähnlich bis hin zu ein wenig wie Fruchtkaugummi. (14) (2) (4)

3.2.3.2 Bildung der Ester

Ester sind das Produkt einer enzymkatalysierten Reaktion zwischen Acetyl-Coenzym A und einem höheren Alkohol, welcher beim Brauen eines Bieres auch Gärungsalkohol genannt wird. Es sind mehrere unterschiedliche Enzyme an der Bildung von Estern beteiligt, wobei die Alkohol-Acetyltransferase I und II die bekanntesten sind. Je nachdem wie hoch der Anteil der Enzyme und deren Aktivität ist, verändern diese die Menge der gebildeten Ester.

Zusammengefasst, hängt die Höhe der Ester Bildung von zwei Faktoren ab, von der Konzentration der beiden Substrate, Acetylcoenzym A und des Gärungsalkohols und von der Gesamtaktivität der Enzyme, welche an der Entstehung der jeweiligen Ester beteiligt sind. (4) (5)



Modell: (4) Fig.2 Biochemischer Weg der Esterproduktion

Wie schon am Anfang des Kapitels erwähnt, sind Ester wichtige Geschmacksträger des Aromas eines Bieres, auch wenn sie mengenmäßig nur in geringer Konzentration vorkommen. Oft hat die Anwesenheit von verschiedenen Estern einen synergistischen Effekt auf die unterschiedlichen Aromen, obwohl die einzelnen Ester deutlich unterhalb ihrer individuellen Grenzwerte liegen. Dadurch kann auch die kleinste Veränderung in der Konzentration eine gravierende Auswirkung auf den Biergeschmack haben. Aus diesem Grund beschäftigen sich viele Studien mit dem Thema, welcher Faktor für die Bildung der Ester verantwortlich ist. (4)

Die ersten Modelle legten ihren Schwerpunkt auf Acetylcoenzym A als den wichtigsten Faktor. Sie beschrieben, dass durch den Einfluss von Temperatur, Fettsäureanteil, Stickstoff und Sauerstoff der Acetylcoenzym A Anteil verändert werden kann und somit auch die Esterbildung gefördert wird. Diese These wurde aber widerlegt, durch den Beweis, dass, wenn man den Sauerstoffgehalt erhöht, die Folge ein erhöhtes Hefewachstum ist. Dies führt wiederum zu einem erhöhten Verbrauch von Acetylcoenzym A, welches dann nicht für die Esterbildung zur Verfügung steht. (4)

Ein weiteres Modell beschäftigte sich mit dem Beweis, dass die Anwesenheit der Gärungsalkohole der entsprechend wichtigste Faktor für die Esterbildung ist. In diesen Studien wird beschrieben, dass die Verfügbarkeit von bestimmten Gärungsalkoholen Einfluss auf die Entstehung von Estern hat. Wobei auch darauf

hingewiesen wird, dass nicht allein die Alkohole dafür verantwortlich sind. Auch dieses Modell wurde widerlegt, weil bei einigen Parametern, welche die Bildung an Gärungsalkoholen fördern, ein negativer Einfluss auf die Esterproduktion nachgewiesen wurde. (4)

Die Brauereien haben eine große Vielfalt an Möglichkeiten, durch Veränderung einiger Parameter, Einfluss auf die Esterbildung zu nehmen, in Form von Förderung der Bildung aber auch Unterdrückung einer Überproduktion der einzelnen Ester. Diese Kontrolle der Esterproduktion ist ein sehr kompliziertes und schwer zu bewältigendes Verfahren. (4)

3.2.3.3 Kontrolle der Ester Produktion

Hefestamm: Einer der wichtigsten Faktoren, welche die Esterproduktion beeinflussen ist der Hefestamm. Dieser wirkt sich nicht nur auf die durchschnittliche Esterproduktion aus, sondern auch auf den prozentuellen Anteil der verschiedenen Ester. Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass auch die Fermentationsparameter wie Sauerstoff und Temperatur mit der Art des Hefestammes in Zusammenhang stehen. (4)

High-Gravity-Brewing: Die meisten Biersorten werden heute mittels High-Gravity-Brewing (siehe Kapitel Bierherstellung) produziert. Das Problem bei dieser Art von Vergärung ist, die Bildung eines unausgewogenen Geschmacksprofils. Das zeigt sich durch die Überproduktion von flüchtigen Acetatestern. Infolgedessen verändert sich der Geschmack des Bieres. Diese Veränderung zeigt sich hauptsächlich in Form von fruchtigem Aroma, aber auch der Geschmack von Lösungsmittel kann überwiegen, je nachdem welcher Ester in höherer Konzentration gebildet wurde. Allerdings steht die Überproduktion von diesen Estern im Zusammenhang mit der Art des Hefestammes. (4)

Zuckerprofil: Abgesehen vom Gesamtzuckergehalt des Produktes haben auch die einzelnen Zucker, Einfluss auf die Entstehung dieser flüchtigen Ester. Es wurde beobachtet, dass Würzen mit einem hohen Gehalt an Zuckern, wie Glucose und Fructose, eine deutlich höhere Esterproduktion aufweisen, als Würzen in welchen der Gehalt an Maltose überwiegt. Wiederum bei Würzen bei welchen ein Maltose Sirup hinzugefügt wurde konnte, man die Konzentration von Ethylacetat um 10% senken

und die des Isoamylacetat sogar bis zu 40%. Aus diesem Grund wird bei High-Gravity-Brewing immer eine Würze mit hohem Maltosegehalt empfohlen. Der Grund für die unterschiedliche Esterproduktionsrate ist aber bis heute ungeklärt. (4)

Stickstoffgehalt: Ein weiterer Faktor welcher in vielen Artikeln behandelt wird, ist der Einfluss von Stickstoffverbindungen auf die Esterbildung. Größtenteils wird dieser Einfluss als sehr komplex beschrieben und keine von den vielen Theorien wurde bis jetzt bewiesen. (4)

Sauerstoff: Der Sauerstoffgehalt während der Bierherstellung hat eine große Bedeutung, vor allem im Bereich der flüchtigen Ester, deren Bildung unterdrückt wird bei Anwesenheit von Sauerstoff im Fermentationsmedium. Forscher haben entdeckt, dass keine Ester bildenden Enzyme erzeugt werden solange Sauerstoff im Nährmedium ist. Andererseits sinkt die Esterkonzentration wenn der Sauerstoffgehalt in der Würze zu gering ist, wegen des niedrigen Hefewachstums. (4) Das zeigt, dass eine Würze Belüftung bzw. eine gezielte Sauerstoffzufuhr als leistungsstarkes Werkzeug zur Kontrolle der Esterproduktion dient. (4)

Lipidgehalt: Die Anwesenheit von ungesättigten Fettsäuren im Gärmedium hat einen negativen Einfluss auf die Ester Bildung und wird dadurch eingesetzt, um eine Überproduktion von Estern zu unterbinden. Der Lipidgehalt von Würzen kann leicht angepasst werden, durch die Änderung der Filtration. Der Nachteil von Würzen mit einem hohen Lipidgehalt ist, dass sie Einfluss auf die Haltbarkeit und den Geschmack des Bieres haben können. (4)

Hefewachstum: Es wird angenommen, dass der Wachstumsfaktor der Hefe ebenfalls eine Wirkung auf die Esterentstehung hat. Beispielsweise kann durch Zugabe von Pantothenat die Produktion von Ethylacetat erhöht werden, allerdings sind diese Vermutungen noch nicht in der Praxis bewiesen worden. (4)

Gärungstemperatur: Generell arbeitet man mit Gärungstemperaturen in einer Höhe von 10 -25°C um eine Bildung der Ester zu erwirken. Eine Studie im Jahr 2000 hat sich mit dem Thema beschäftigt und bewiesen, dass die Esterproduktionsrate gesteigert werden kann wenn man mit einer Gärungstemperatur von 16°C arbeitet. Man muss aber erwähnen, dass dies nicht für alle Arten von Estern gilt. Andere Studien haben gezielt mit einzelnen Estern gearbeitet und beschrieben, dass Ester wie Ethylacetat und Phenylacetat für ihre Entstehung eine Temperatur von 20°C

bevorzugen. Isoamylacetat und Ethylcaprylat entstehen, im Gegensatz dazu, schon bei Temperaturen im Bereich um 15°C. (4)

Zusätzlich ist zu beachten ist, dass nicht nur die einzelnen Arten von Estern sensibel auf die Temperaturen reagieren, auch die Hefearten reagieren empfindlich auf unterschiedliche Temperaturen.

Der Grund für die Temperaturabhängigkeit der Estersynthese ist noch unbekannt. Eine Vermutung ist die Beeinflussung der Enzymaktivität. Eine weitere, dass durch die Änderung der Temperatur die Bildung von Alkoholen beeinflusst wird, welche notwendig sind für eine effektive Ester Bildung.

Zusätzlich muss beachtet werden, dass aromaaktive Ester größtenteils flüchtig sind und hohe Gärungstemperaturen diese verdampfen lassen. Aus diesem Grund sind hohe Temperaturen am Ende der Gärung nicht empfehlenswert, weil zu diesem Zeitpunkt die Esterkonzentration hoch ist und die neue Esterbildung sehr gering ist. (4)

3.2.4 Aldehyde

Aldehyde kommen im Bier nur in geringer Konzentration vor. Jedoch ist dies in Bezug auf den Geschmack eines Bieres von Vorteil, denn die meisten Aldehyde haben ein eher unvorteilhaftes Aroma. Ein gutes Beispiel sind die längerkettigen Aldehyde Nonanal und trans-2-Nonenal, welche bei Anwesenheit im Bier ein Aroma entwickeln welches als papierartig oder insekten-aldehydartig bezeichnet wird.

Eine große Ausnahme ist der kurzkettige Acetaldehyd, denn sein Aroma wird beschrieben als fruchtig, apfelartig oder auch wie grüne Blätter. Er ist durch sein Aroma auch verantwortlich für den sogenannten „grünen“ Geschmack eines Jungbieres, der auch als Kellergeschmack bezeichnet werden kann.

Acetaldehyd wird in den ersten 48 Stunden der Hauptgärung, als Zwischenprodukt aus Pyruvat durch dessen Decarboxylierung, gebildet. Im Verlauf der Gärung nimmt seine Konzentration immer mehr ab, weil Acetaldehyd zu Ethanol hydriert wird. Wenn eine Anwesenheit von diesem Aldehyd gewünscht wird, kann die Bildung erhöht werden durch Maßnahmen wie hohe Hefegaben, eine geringe Belüftung, warme Anstelltemperaturen oder durch warme Hauptgärung. Wünscht man aber

keine Jungbierproduktion, kann der Abbau auch gefördert werden durch höhere Temperaturen während der Reifungsphase des Bieres und durch eine gute Belüftung der Würze. Mit diesen Maßnahmen sinkt der Gehalt an Acetaldehyd durch Verdunstung und Reduktion zu Ethanol. (2) (10)

3.2.5 Ketone

Die beiden Ketone Diacetyl - (Butandion-2,3) und Pentandion bezeichnet man als vicinale Diketone, weil beide Stoffe Diketone mit nebeneinanderliegenden Ketogruppen sind. Pentadion wird auf Grund seiner geringen Wahrnehmbarkeit kaum als Jungbukettstoff erwähnt, ganz im Gegenteil zu Diacetyl, welches ein Stoffwechselprodukt der Hefe ist, welches am Anfang der Gärung entsteht und im Laufe des Reifeprozesses wieder abgebaut wird. Dieser Abbau ist von großem Vorteil, denn dieses Keton entwickelt ein unreines, süßlich-widerliches Aroma, welches in hohen Konzentrationen ein Butteraroma erzeugt. Da Diacetyl wie schon erwähnt, am Ende des Reifungsprozesses ganz abgebaut wird, dient es heute den Brauereien als Indikator bei der Bierreifung. Seine Anwesenheit ist ein Indiz für eine unvollständige Ausreifung eines Bieres.

Die Geschwindigkeit des Abbaus ist von mehreren Faktoren abhängig, wie z.B. der Hefekonzentration. Je stärker der Kontakt zwischen dem diacetylhältigen Bier und der Hefe ist, desto schneller verläuft der Abbau des Diketons. Ein weiterer Faktor ist die Temperatur, denn mit steigender Temperatur nimmt der Abbau von Diacetyl stark zu. Bei einer Standardbierreifung erstreckt sich der Diacetylabbau auf einen Zeitraum von 3 Wochen. Vielen Brauereien ist dieser Zeitraum zu lang, deshalb arbeiten sie mit Schnellgärverfahren wie der Druckgärung, womit sie den Zeitraum des Abbaus auf 5 Tage verkürzen können. (1) (2) (7) (9)

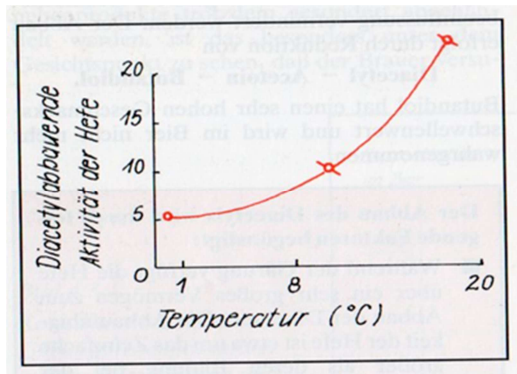


Bild 4.4 (10)

3.2.6 Schwefelverbindungen

Die flüchtigen Schwefelverbindungen im Bier können als Inhaltsstoffe von Hopfen und Malz stammen oder sie werden durch chemische bzw. enzymatische Reaktionen während der Bierherstellung synthetisiert. Am häufigsten entstehen sie durch den Stoffwechsel der Hefe aber auch beim Kochen der Würze, der alkoholischen Gärung, der Reifung und der Lagerung können diese Verbindungen gebildet werden. Sie sind fähig das Aroma eines Bieres deutlich zu beeinflussen, weil sie bereits in sehr geringen Konzentrationen geruchs- und geschmacksintensiv sind. Wenn sie ihren Geschmacksschwellenwert überschreiten, verleihen sie dem Bier einen unvorteilhaften „unreinen“ Jungbiergeschmack. (3) (9) (10) (11)

Schwefelkomponenten	Aromanoten
Schwefeldioxid	verbrannte Streichhölzer
Thiole Schwefelwasserstoff Methanthiol	verfaulte Eier, beissend verfaultes Gemüse
Polyfunktionelle Thiole 3-Methyl-2-buten-1-thiol	Zwiebeln, ranzig, Lauch

2-Mercaptoethanol	
3-Mercaptoethanol	
3-Sulfanyl-4-methylpentan-1-ol	Grapefruit, Rhabarber
3-Sulfanyl-4-methylpentylacetat	Grapefruit, Rhabarber
Sulfide	
Dimethylsulfid	Kohl, Mais, Zwiebeln, schwarze
Dimethyldisulfid	Johannisbeere
Dimethyltrisulfid	gekochter Kohl, Zwiebeln
Dimethyltetrasulfid	frische Zwiebeln, gekochtes Gemüse, Zwiebeln, gekochtes Gemüse
Thioester	
S-Methylthioacetat	Käse, gekochtes Gemüse
S-Ethylthioacetat	Reifer Käse, Kohl
3-Methylthiopropionsäureethylester	
Schwefelalkohole	
Methional	Seife, Kartoffeln
Methionol	Cauliblume
Schwefelterpene	
1,2-Epithiohumulene	muffig, Karton, Pappe
Niedermolekularen Merkaptane	
Ethylmerkaptan	
Methylmerkaptan	

Tab. 6 (9) (11)

3.2.6.1 Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid

Beide Verbindungen sind am Biergeschmack beteiligt, haben aber im Bereich der Stabilität eine weitaus größere Beteiligung. Die Geschmacksschwelle von Schwefelwasserstoff ist sehr niedrig und wird von Faktoren wie Hefestamm, Würze-Sauerstoffkonzentration oder auch durch Schwermetalle beeinflusst. Im Gegensatz dazu ist der Wert von Schwefeldioxid höher, wird aber durch Bindung an Carbonyle unter der Wahrnehmungsschwelle gehalten. (11)

Wie schon erwähnt haben beide Komponenten einen Einfluss auf die Stabilität eines Bieres, denn durch die Carbonylreduktion kann ein schnelles Altwerden des Bieres gefördert werden. Aus diesem Grund halten die Brauereien durch die Wahl der geeigneten Heferasse und Belüftungsverhältnisse die Sulfidproduktion unter Kontrolle. (11)

3.2.6.2 Thiole

Thiole sind auch stark am Bieraroma beteiligt. Im Gegensatz zu anderen alkoholischen Getränken sind im Bier nur 6 Thiole von Bedeutung. Wobei die Wichtigkeit von einigen dieser Verbindungen erst vor einigen Jahren entdeckt wurde wie z.B. 1-Mercapto-2-pentanol, 2-Mercaptoethanol und 2-Methyl-3-furanthiol (Vermeulen 2006). (11)

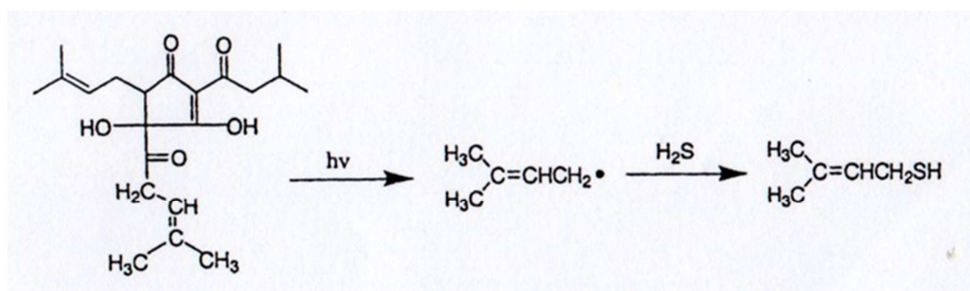
Weiter wurden in einer Studie aus dem Jahr 2009 zwei neue Thiole identifiziert, welche am Bieraroma beteiligt sind. Diese sind 3-Sulfanyl-4-methylpentan-1-ol (3S4MP) und 3-Sulfanyl-4-methylpentylacetat (3S4MPA). Diese beiden Komponenten haben ein ganz spezifisches Aroma in Richtung Grapefruit und Rhabarber und werden oft mit dem Aroma des Weines Sauvignon Blanc verglichen. (12)

Ein weiterer Vertreter dieser Gruppe ist 3-Methyl-2-buten-1-thiol. Dieses Thiol ist bekannt, weil es für den sogenannten „Lichtgeschmack“ (engl. Lightstruck off-flavor) verantwortlich ist. In höheren Konzentrationen entwickelt es einen abstoßenden skunkigen Geruch. Anzumerken ist, dass in niedrigen Konzentrationen

einige Verbraucher das Aroma dieser Komponenten als durchaus positiv beschrieben haben.

Lichtgeschmack:

Der Lichtgeschmack entwickelt sich hauptsächlich bei Flaschenbieren welche in farblosen, grünen oder sehr hellen Glasflaschen abgefüllt werden. Dieses Glas kann die Sonnenstrahlen welche mit einer Wellenlänge von 350 bis 500 nm auftreten nur unvollständig absorbieren. Es kommt durch eine Reaktion von Mercaptanen mit der 3-Methyl-2-butenylgruppe der Hopfenbittersäuren zur Bildung von 3-Methyl-2-buten-1-thiol, welches in höheren Konzentrationen ein unangenehm skunkiges Aroma entwickelt. Die Vermeidung der Bildung dieses Lichtgeschmacks beruht auf der Verwendung von reduzierten Hopfenextrakten und eine lichtgeschützte Lagerung des fertigen Produktes. (2)



Isohumulon 3-Methyl-2-butenyl Radikal 3-Methyl-2-buten-1-thiol

Fig. 3.3 Entwicklung des Lichtgeschmacks und chem. Struktur (9)

3.2.6.3 Sulfide

Bei den Sulfiden ist Dimethylsulfid (DMS) wohl der bekannteste Vertreter. Das Aroma dieses Sulfides wird als gemüseartig beschrieben, aber der interessante Aspekt dieser Verbindung ist sein Grenzwert, welcher zwischen 30 ppb und 100 ppb variiert. Erst wenn der Grenzwert von 100 ppb überschritten wird, entwickelt sich ein Aroma in Richtung „abgekochter süßer Mais“ welcher von den Brauereien eher unerwünscht ist.

Ein weiteres wichtiges Polysulfid von Bedeutung ist das Dimethyltrisulfid (DMTS), hier liegt der Grenzwert, im Vergleich zu DMS, deutlich niedriger bei 0.1 ppb. Bei den Brauereien ist es bekannt durch sein charakteristisches Aroma nach „frischen Zwiebeln“. Wobei anzumerken ist, dass sobald der Grenzwert überschritten wird, entwickelt sich ein Aroma, welches an ein gealtertes Bier erinnert. (11)

3.2.6.4 Thioester

Bei den Thiostestern sind nur 2 Komponenten von Bedeutung bezüglich des Bieraromas. Diese sind das S-Methylthioacetat (MTA) und S-Ethylthioacetat, wobei zu erwähnen ist, dass die Konzentrationen beider Verbindungen im niedrigen Bereich liegen. Eine Ausnahme davon ist das Lagerbier, hier wurden deutlich höhere MTA Konzentrationen nachgewiesen.

Eine größere Vielfalt von Thioestern wurde in einer Studie des Jahres 2003 beschrieben. Diese Thioester sind im ätherischen Öl des Hopfens vorhanden, wobei deren Konzentration abhängig ist von der Herkunft und den Anbaubedingungen der verwendeten Hopfensorte. (11)

3.2.6.5 Alkylthioderivate

Bei diesen Verbindungen ist Methional ein sehr wichtiger Vertreter, denn dieses Alkylthioderivat ist die Schlüsselkomponente für den würzigen Geschmacksfehler, welcher oft bei alkoholfreien Bier auftritt. Der Geschmacksschwellenwert sinkt drastisch bei Abwesenheit von Alkohol. Für das Bieraroma eines normalen alkoholhaltigen Bieres hat diese Schwefelkomponente keinen Einfluss. (11)

3.2.6.6 Schwefelterpene

Es ist eine große Vielfalt an Schwefelterpenen im ätherischen Öl vom Hopfen vorhanden, aber diese Terpene haben keinen Einfluss auf die Bierqualität und das Bieraroma, da sie in unbedeutenden Konzentrationen im Endprodukt auftreten. (11)

4 Bieralterung

4.1 Allgemein

Im Gegensatz zu Wein wo die Lagerung und die damit verbundenen Veränderungen des Inhaltes erwünscht sind, kann dieser Prozess beim Bier genau das Gegenteil bewirken. Wie bei vielen anderen Lebensmitteln unterliegt auch Bier Änderungen in der Qualität während der Lagerung. Die Haltbarkeit von Bier wird festgelegt durch die mikrobiologische und kolloidale Stabilität und die Stabilität von Schaum, Farbe und vor allem Geschmack.

In der Vergangenheit wurde das Aussehen, wie Trübung und das Wachstum von Mikroorganismen, als gravierendstes Problem betrachtet. Doch mit dem Fortschritt auf dem Gebiet des Brauens wurden diese Probleme weitgehend unter Kontrolle gebracht. Das Hauptinteresse liegt zurzeit auf der Erhaltung des Bieraromas, da dieses als wichtigster Qualitätsparameter des Produktes betrachtet wird.

In einer Studie aus dem Jahr 2002 von Stephenson & Bamforth wurde darauf hingewiesen, dass die Aromen die bei Bieralterung auftreten nicht immer als Off-Flavours angesehen werden. Viele Teilnehmer dieser Studie beschrieben den Geschmack der veränderten Aromastoffe als durchaus annehmbar. Trotzdem werden die Veränderungen im Bereich des Geschmacks als unerwünscht betrachtet, da viele Endverbraucher des Produktes in der Regel immer die gleiche Biermarke konsumieren und es von ihrer Seite aus wünschenswert ist, dass das Aroma unverändert bleibt.

Durch den zunehmenden Export von Bier, welcher aufgrund der Globalisierung der Märkte auf der ganzen Welt immer größer wird, ist die Bierhaltbarkeit ein Thema von großer Wichtigkeit für die Brauereien geworden. (10) (13) (16)

4.2 Sensorische Veränderungen

Bezüglich der sensorischen Veränderungen ist in der Literatur nicht viel beschrieben worden. Am meisten mit diesem Thema hat sich Daglish 1977 beschäftigt.

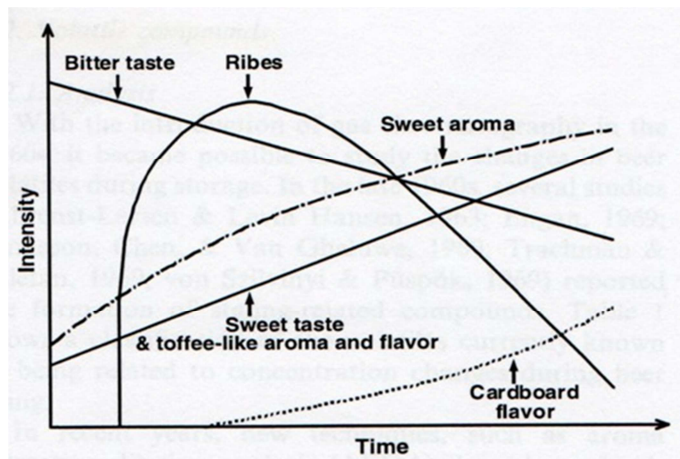


Abb.1 (13)

Die Abb. von Daglish ist eine vereinfachte Darstellung der sensorischen Entwicklungen eines Bieraromas, wobei das natürlich nicht für jede Biersorte gleich anzusehen ist.

Am Anfang des Alterungsprozess ist eine konstante Abnahme der Bitterkeit zu beobachten, welche vermutlich auf die stetige Zunahme des süßen Aromas zurückzuführen ist. Dieses süße Aroma entwickelt sich in Richtung Karamell/Toffee-ähnlich und schmeckt nach angebrannten Zucker. Ferner tritt zusätzlich ein intensives Aroma nach Blättern der schwarzen Johannisbeere auf, dessen Intensität mit der Zeit wieder abnimmt. Mit Abnahme des Johannisbeerengeschmacks entwickelt sich der sogenannte „cardboard flavour“ welcher an Karton erinnert und in der Regel als „pappeartig“ beschrieben wird. Stark gealterte Biere zeigen ein Aroma nach Sherry, welches manchmal auch als whiskyähnlich beschrieben wird.

Wie schon erwähnt, ist diese Beschreibung der sensorischen Aromaentwicklung eine sehr vereinfachte Darstellung und kann nicht für alle Biersorten und Biermarken ausgelegt werden. Die Alterungsaromen variieren zwischen den einzelnen Sorten, in ihrem Auftreten wie auch in ihrer Intensität. Oft wird das Altwerden eines Bieres gleichgesetzt mit dem Auftreten des „cardboard flavour“. Es gibt aber Biersorten wo die Alterungsaromen sich hauptsächlich in Richtung Karamell, Lakritze oder teilweise leicht herben Aromen entwickeln und der bekannte pappeartige Geschmack gänzlich fehlt. (13)

Ein wichtiger Faktor, welcher Bieralterung fördert, ist der Sauerstoff. Durch den Kontakt des Bieres mit Sauerstoff kommt es zu einer raschen Verschlechterung des Geschmacks und Geruchs. In älteren Studien wurde eine Verbindung zwischen dem Auftreten des Johannisbeerenaromas und Anwesenheit von Sauerstoff nachgewiesen.

Doch Sauerstoff fördert nicht nur die Bildung dieses Alterungsaromas sondern auch einige anderer, deshalb ist er auch der Hauptfeind des Bieres. (10)

Ein weiterer Faktor ist die Lagerungstemperatur. In einigen Studien wurde erläutert, dass wenn man Bier zu hohen Lagerungstemperaturen aussetzt sich bestimmte Alterungsaromen wie „cardboard flavour“ wesentlich schneller entwickeln.

Zusammengefasst, hängt die Aromaveränderung beim Altwerden eines Biers hauptsächlich von der Biersorte, der Sauerstoffkonzentration und der Lagertemperatur ab. (13)

4.3 Chemische Veränderung

Die chemischen Veränderungen des Aromas ist das Ergebnis von Abbaureaktionen während der Lagerung und den damit verbundenen Verlust des ursprünglichen frischen Bieraromas, aber auch der Bildung neuer Verbindungen, durch welche der Biergeschmack verändert wird. Darüber hinaus kommt es auch zu Wechselwirkungen zwischen verschiedenen flüchtigen Aromastoffen oder zu Unterdrückung der Geschmackswirkung der Moleküle.

4.3.1 Flüchtige Carbonylverbindungen

Seit Beginn der Forschung über die Bieralterung, wurde flüchtigen Carbonylverbindungen die meiste Aufmerksamkeit zuteil, denn solche Verbindungen waren bekannt für die Veränderung des Geschmacks in vielen Lebensmitteln, wie in Milch, Butter, Gemüse oder Öle. Einer der ersten, die sich damit beschäftigt haben war Hashimoto (1966), er entdeckte eine deutliche Zunahme von flüchtigen Carbonylverbindungen während der Lagerung welche sich parallel mit der Entwicklung des abgestandenen Aromas entwickelten.

4.3.1.1 Lineare Aldehyde

Acetaldehyd war eine der ersten Verbindungen bei welchen ein Konzentrationsanstieg während der Lagerung beobachtet wurde. Weiter Forschungen konzentrierten sich danach auf die Alkane. Die nächste bedeutende Verbindung war (*E*)-2-nonenal, diese Verbindung verursacht einen kartonähnlichen Geschmack in höheren Konzentrationen. Mit der Entdeckung dieser Verbindung haben sich viele Forschungen mit der Vermutung beschäftigt, dass (*E*)-2-nonenal der Grund für das Alterungsaroma eines Bieres ist und man durch die Verringerung seiner Konzentration das Problem beheben kann.

In neueren Studien (Vesely, et al 2003) wurden diese Thesen widerlegt. Es ist bewiesen, dass verschiedene Verbindungen, hauptsächlich Carbonylverbindungen, an der Alterung und der damit verbundenen Aromaveränderung beteiligt sind, aber (*E*)-2-nonenal nicht die Schlüsselkomponente für diese Vorgänge ist. (13) (16)

Lineare Aldehyde	Aromanote
Acetaldehyd	grüne Äpfel, fruchtig
Hexanal	bitter, Wein
(<i>E</i>)-2-Nonenal	abgestanden, papierartig, Gurke
(<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal	papierartig, frittiert

Tab. 7 (13) (16) (19)

4.3.1.2 Streckeraldehyde

Weiter Aldehyde die während der Lagerung im Bier entstehen, sind die sogenannten „Streckeraldehyde“.

Streckeraledehyde	Aromanote
2-Methylpropanol	körnig, lackartig, fruchtig
2-Methylbutanol	Mandeln, apfelähnlich, malzig
3-Methylbutanol	malzig, Kirsche, Mandeln, Schokolade
Benzaldehyd	Mandeln, Kirschkerne
Phenylacetaldehyd	Hyazinthe, blumig, Rosen
Methional	gekochte Kartoffeln,

Tab. 8 (13) (16) (19)

Die Konzentration dieser Aldehyde steigt mit Zunahme von Sauerstoff. Die Studie von Schieberle & Komarek im Jahr 2002 ergab, dass nur zwei von diesen Streckeraledehyden an der Veränderung des Aromas beteiligt sind und zwar Methional mit einem Aroma von gekochten Kartoffeln und Phenylacetaldehyd mit einem süßlich bis honig-ähnlichen Aroma. Die anderen Streckeraledehyde scheinen nicht an dem schalen Geschmack beteiligt, werden trotzdem als geeignete Marker für Bieralterung in Betracht gezogen. (13) (16)

4.3.1.3 Ketone

Weitere Verbindungen welche zu den Alterungscarbonylen zählen sind Ketone.

Ketone	Aromanote
3-Methyl-buten-2-on	
4-Methylpentan-2-on	lackartig
β -Damascenon	Kokosnuss, Tabak, rote Früchte
Diacetyl (vicinales Diketon)	butterartig
2-3-Pentandion (vicinales Diketon)	

Tab. 9 (11) (13) (16) (19)

Wie bei allen flüchtigen Carbonylverbindungen steigt auch die Konzentration der Ketone, wenn vermehrt Sauerstoff zugegen ist. (11) (16)

4.3.1.4 Bildung der flüchtigen Carbonylverbindungen

Wie schon einmal erwähnt, ist Sauerstoff der Hauptfeind für die Haltbarkeit eines Bieres doch die Bildung der Alterungscarbonyle beginnt nicht erst bei der Lagerung, sondern bereits bei der Malz und Bierherstellung. Deshalb ist es notwendig, die Sauerstoffkonzentration während des ganzen Brauvorganges so niedrig wie möglich zu halten.

Folgende Reaktionen sind in erster Linie für die Bildung der Alterungscarbonyle und ihrer Vorstufen verantwortlich:

- Stecker-Abbau von Aminosäuren
- Oxidativer Abbau von Isohumulonen
- Oxidation von Alkoholen
- Autooxidation von ungesättigten Fettsäuren
- Maillard-Reaktion

Das Aroma der entstandenen Verbindungen kann den einzelnen Reaktionen zugeordnet werden.

Reaktionen	Hervorgerufenes Aroma
Sauerstoffzufuhr	Johannisbeeren
Fettabbau	Pappkarton
Maillard-Reaktion	brotartig
Maillard-Reaktion	Sherryaroma
Steckerabbau	süßlich, malzig
Oxidation höherer Alkohole	süßlich, malzig

Tab. 10 (10)

Einen großen Einfluss auf die Entstehung der Alterungcarbonyle haben die Maillard-Produkte, die hauptsächlich beim Kochen der Würze entstehen. Da sich ein wesentlicher Teil dieser Produkte bereits hier bildet und später nicht reduziert werden kann, ist es sehr wichtig schon, vorher darauf zu achten diesen Vorgang zu vermeiden. (10) (16)

4.3.2 CyclischeAcetale

Diese Verbindungen treten vor allem dann auf, wenn das Bier während der Lagerung in Kontakt mit Sauerstoff kommt. Cyclische Acetale, welche während der Alterung eines Bieres entstehen sind 2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan, 2-Isopropyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan, 2-Isobutyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan, 2-sec-Butyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan. (13)

4.3.3 Heterocyclische Komponenten

Heterocyclische Verbindungen stellen eine große Gruppe an Verbindungen dar, deren Konzentration während der Bieralterung starken Schwankungen unterliegt.

Einen großer Teil dieser Verbindungen sind Furane.

Furane	Aromanote
Furfural	karamell, brotartig, gekochtes Fleisch
5-Hydroxymethyl-furfural	brotartig, Karamell
5-Methyl-furfural	Mandeln, Marzipan
2-Acetyl-furan	nussig, Mandeln, angebrannt
2-Acetyl-5-methyl-furan	
2-Propionylfuran	
Furan	
Furfuryl Alkohol	

Tab. 11 (11) (13) (16) (19)

Sie liegen in der Regel weit unterhalb ihres Aromaschwellenwertes und werden somit im Bereich der Bieralterung als Indikatoren verwendet. (11) (16)

Pyrazine bilden eine weitere Gruppe von Verbindungen mit heterocyclischem Charakter, deren Konzentration während der Bierlagerung sich stark verändert. So sinken die Konzentrationen einiger Pyrazine wie z.B. Pyrazin, 2-Ethyl-6-

methypyrazin und 2-Ethyl-5-methypyrazin sehr schnell ab und einige wie Acetylpurazin verschwinden sogar ganz, im Gegensatz zu anderen Purazinen, wie 2,6-Dimethypyrazin, Trimethypyrazin und Tetramethypyrazin, bei denen die Werte deutlich ansteigen.

Gijs beschreibt in seiner Studie im Jahr 2002 nur 3 relevante Purazine im Bereich der Bieralterung.

Purazine	Aroma
2 Acetyl-purazin	süßlich, Zuckerwatte, Karamell
2-Methoxy-purazin	geröstetes Getreide
Maltol	Karamell

Tab. 12 (13)

4.3.4 Ester

Flüchtige Ester sind dafür bekannt, dass sie dem Bier eine fruchtige Note verleihen, die für den Geschmack eines frischen Bieres eine der Schlüsselkomponenten ist. Jedoch sinkt die Konzentration von diesen flüchtigen Estern im Lauf der Lagerung stark ab, was zu einem reduzierten fruchtigen Aroma beim Bier führt. (11)

Im Gegensatz dazu haben einige Studien wie Gijs im Jahr 2002 gezeigt, dass einige flüchtige Ester erst während der Lagerung gebildet werden. (13)

Ester	Aromanote
2-Methyl-butyrat	fruchtig, apfelartig, süßlich

Ethyl-2-methyl-propionat	
Ethyl-nicotinat	Anis, Lösungsmittelartig, medizinisch
Diethyl-succinat	
Ethyl-lactat	fruchtig, butterartig
Ethyl-phenylacetat	
Ethyl-format	
Ethyl-furoat	
Ethyl-cinnamat	

Tab. 13 (11) (16) (19)

4.3.5 Schwefelkomponenten

Schwefelkomponenten haben einen sehr geringen Geschmacksschwellenwert im Bier und so haben schon geringe Konzentrationsänderungen deutliche Auswirkungen auf das Aroma. (13) (16)

Die bedeutendsten Schwefelverbindungen die bei der Bieralterung auftreten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Schwefelverbindungen	Aromanote
Dimethyltrisulfid	frische Zwiebeln
3-Methyl-3-mercapto-butylformat	Johannisbeeren
4-Mercapto-4-methyl-penta-2-on	Johannisbeeren

5 Conclusio

Bier ist eines der beliebtesten alkoholischen Getränke auf der ganzen Welt. Es hat eine anregende und berauschende Wirkung, welche durch den Alkohol hervorgerufen wird. Die aromatische Wirkung wird dem Hopfen und den gärungsbedingten Aromastoffen zugeschrieben, seine nährenden Eigenschaften den Kohlenhydraten und Proteinen und schließlich seine erfrischende Wirkung der Kohlensäure.

Wenn man aber Bierkosumenten fragt, sagt jeder, dass das Aroma eines der wichtigsten Kriterien eines guten Bieres darstellt.

Hat man sich zur Aufgabe gestellt, das Aroma eines Bieres zu beschreiben, stellt das eine komplizierte Angelegenheit dar. Denn betrachtet man die einzelnen Geschmacksnoten der Aromastoffe, welche ganz unterschiedlich sind, haben sie mit dem jedermann bekannten Biergeschmack nur wenig gemeinsam. Nur wenn alle Aromastoffe und Inhaltsstoffe gemeinsam zusammenwirken, entwickelt sich das richtige Aroma eines guten Bieres.

Es wurden viele Studien durchgeführt, um herauszufinden welche Verbindungen für ein gutes Bier ausschlaggebend sind. In diesen Studien wurden mehr als 900 Inhaltsstoffe identifiziert, wobei sich die Studien auch mit den Grenzwert der einzelnen Verbindungen beschäftigt haben. In einigen dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Inhaltsstoffe und Aromastoffe sich während der einzelnen Phasen des Brauprozesses sehr stark unterscheiden und teilweise auch verändern. So sind einige nur am Anfang des Brauvorganges vorhanden und werden wieder abgebaut oder in andere Verbindungen umgewandelt. Bei anderen verändert sich während des Brauprozesses nur das Mengenverhältnis, wobei anzumerken ist, dass auch wenn die Grenzwerte niedrig sind diese Stoffe deshalb nicht weniger am Aroma beteiligt sind.

Ich der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die neuesten Erkenntnisse bezüglich der Aromastoffe zusammenzufassen. In den letzten Jahren haben sich die Forscher auf diesem Gebiet sehr stark mit den Aromastoffen im Bereich der Ester und Schwefelkomponenten und mit dem Thema der Bieralterung beschäftigt.

Bierester sind bekannt für ihren hauptsächlich fruchtigen Geschmack. Es wurden viele Studien auf diesem Gebiet durchgeführt, weil man der Annahme war, dass Ester die Geschmacksträger eines Bieres sind. Zugegeben sind sie sehr wichtig für das Aroma und deshalb haben sich einige Studien auf die Erforschung der Kontrolle der Ester Produktion konzentriert. Für die Brauereien ist dieses Wissen sehr hilfreich wenn sie das fruchtige Aroma ihrer Biersorte stärker hervorheben möchten. Trotzdem sind die Ester keine Leitkomponenten für das Aroma eines Bieres.

Ganz im Gegensatz zu den Estern stehen die Schwefelkomponenten. Die Aromanoten dieser Verbindungen sind sehr unterschiedlich und einzeln betrachtet entwickeln sie keine Aromanoten, welche direkt mit dem Geschmack eines Bieres in Verbindung gebracht werden. Zusätzlich sind die Schwefelkomponenten ein hervorragendes Beispiel für die Grenzwerte der Aromakomponenten. Wie schon im Kapitel 3.2.6 erwähnt, sind sie schon in sehr geringen Konzentrationen wirkungsvoll am Bieraroma beteiligt. Sobald sie jedoch ihre Grenzwerte überschreiten treten die einzelnen Aromanoten dieser Verbindungen verstärkt in den Vordergrund und das Bier entwickelt einen unangenehmen Geschmack.

In den letzten Jahren hat man sich besonders auf die Schwefelkomponenten im Bier konzentriert, da man die Vermutung hatte, dass sie die Schlüsselkomponenten für das Aroma sind. Die Vermutung lag nahe denn man wusste, dass Schwefelverbindungen wichtige Aromastoffe in vielen Nahrung und Genussmittel sind, wie im Wein, vielen Käsesorten, Gemüse und Obstsorten u.v.m. Diese Schwefelverbindungen sind wohl stark am Biergeschmack beteiligt, aber nur im Zusammenspiel mit anderen Stoffen.

Ein weiterer Punkt stellt die Bieralterung da, ein Thema, das vor allem in den letzten Jahrzehnten an großer Bedeutung gewonnen hat. Durch die Öffnung der internationalen Märkte wurden viele Biersorten aus den einzelnen Ländern sehr populär und der Export dieser Biersorten immer gefragter. Somit entstand das Problem der längeren Haltbarkeit des Produktes. Aus diesem Grund haben sich viele

Studien auf die Haltbarkeit, die Stabilität und die Veränderung der Inhaltsstoffe und der Aromastoffe fokussiert.

Wie schon im Kapitel der Bialterung beschrieben, wird eine Veränderung der Aromastoffe nicht immer als negativ betrachtet. Bei manchen Biersorten entwickelte sich ein Aroma, das von vielen Studienteilnehmern als durchaus angenehm und interessant beschrieben wurde.

Zusammengefasst können jedoch keine Studien und keine Analysenapparate das Aroma so erfassen wie der menschliche Geruchs - und Geschmackssinn. Denn der Geschmack eines Bieres hängt immer von dem Gaumen des Verbrauchers ab.

6 Literaturverzeichnis Teil 2

1. Grasser, A., Woest, V.: (2009) Chemie des Bieres, Chemkon, **16**, Nr.3
2. Narziß, L.: (1995) Abriß der Bierbrauerei, Stuttgart
3. Vera, L., Acena, L., Guasch, J., Boque, R., Mestres, M., Busto, O.: (2011) Characterization and Classification of the aroma of beer samples by means of an MS e-nose and chemotric tools, Anal Bioanal Chem, Feb; **399** (6): 2073-81
4. Verstreppe, K.J., Derdelinckx, G., Dufour, J.P., Winderickx, J., Thevelein, J.M., Pretorius, I.S., Delvaux, F.R.: (2003) Flavour active esters: adding fruitness to beer. J. Biosci. Bioeng., **96**: 110-118
5. Kobayashi, M., Shimizu, H., Shioya, S.: (2008) Beer volatile compounds and their application to low-malt beer fermentation, J. Biosci. Bioeng., **106**:317-323
6. De Schutter, D.P., Saison, D., Delvaux, F., Derdelinckx, G., Rock, J.M., Neven, H., Delvaux, F.R.: (2008) Characterization of Volatiles in unhopped wort, J. Agric. Food Chem., **56**: 246-254
7. Saerens, S.M., Verbelen, P.J., Vanbeneden, N., Thevelein, J.M., Delvaux, F.R.: (2008) Monitoring the influence of high-gravity brewing and fermentation temperature on flavour formation by analysis of gene expression levels in brewing yeast, Appl. Microbiol. Biotechnol., **80**: 1039-1051
8. Kishimoto, T., Wanikawa, A., Katsunori, K., Kazunori, S.: (2006) Comparison of the odor-active compounds in unhopped beer and beers hopped with different hop varieties, J. Agric. Food Chem., **54**: 8855-8861
9. Jackson, J.F., Linskens, H. F.: (2002) Analysis of Taste and Aroma, Vol. 21, Springer, Berlin, p 29-45
10. Kunze, W.: (2011) Technologie Brauer und Mälzer, 10. Auflage, VLB Berlin
11. Landaud, S., Helinck, S., Bonnarme, P.: (2008) Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food, Appl. Microbiol. Biotechnol., **77**:1191-1205
12. Takoi, K., Degueil, M., Shinkaruk, S., Thibon, C., Maeda, K., Ito, K., Bennetau, B., Dubourdieu, D., Tominaga, T.: (2009) Identification and Characteristic of new volatile thiols derives from the hop (*Humulus lupulus* L.) cultivar Nelson Sauvin, J. Agric. Food Chem., **57**: 2493-2502

13. Vanderhaegen, B., Neven, H., Verachtert, H., Derdelinckx, G.: **(2006)** The chemistry of beer aging-a critical review, *Food Chemistry*, **95**:357-381
14. Heyse, K.U.: **(1995)** *Handbuch der Brauerei-Praxis*, Carl, Nürnberg
15. Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P.: **(2001)** *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
16. Saison, D., De Schutter, D.P., Vanbeneden, N., Daenen, L., Delvaux, F., Delvaux, F.R.: **(2010)** Decrease of aged beer aroma by reducing activity of brewing yeast, *J. Agric. Food Chem.*, **58**:3107-3115
17. Takoi, K., Koie, K., Itoga, Y., Katayama, Y., Shimase, M., Nakayama, Y., Watari, J.: **(2010)** Biotransformation of hop-derived monoterpene alcohols by lager yeast and their contribution to the flavor of hopped beer, *J. Agric. Food Chem.*, **58**: 5050-5058
18. Tsuji, H., Mizuno, A.: **(2010)** Volatile compounds and their changes in their concentration levels during storage in beers containing varying malt concentration, *J. Food Sci.*, **75**(1): 79-84
19. Saison, D., De Schutter, D.P., Uyttenhove, B., Delvaux, F., Delvaux, F.R.: **(2009)** Contribution of staling compounds to the aged flavour of lager beer by studying their flavour thresholds, *Food Chemistry*, **114**: 1206-1215
20. Titica, M., Landaud, S., Trelea, I. C., Latrille, E., Corrieu, G., Cheruy, A.: **(2000)** Modelling of the kinetics of higher alcohol and ester production based on CO₂ emission with a view to control of beer flavour by temperature and top pressure. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **58**:167-174
21. Vesely, P., Lusk, L., Basarova, G., Seabrooks, J., Ryder, D.: **(2003)** Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**:6941-6944

7 Tabellenverzeichnis Teil 2

Tab.1 Inhaltsstoffe des Bieres

Tab.2 Flüchtige Inhaltsstoffe im Hopfenöl

Tab.3 Säuren mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.4 Höhere Alkohole mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.5 Ester mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.6 Schwefelkomponenten mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.7 Lineare Aldehyde mit der dazugehörigen Aromanote

Tab.8 Streckeraldehyde mit der dazugehörigen Aromanote

Tab.9 Ketone mit der dazugehörigen Aromanote

Tab.10 Durch Bieralterung hervorgerufene Reaktionen mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.11 Bieralterung-Furane mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.12 Bieralterung-Pyrazine mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.13 Bieralterung-Ester mit dem dazugehörigen Aroma

Tab.14 Bieralterung-Schwefelkomponente mit dem dazugehörigen Aroma

Lebenslauf von Monika Jamka

Persönliche Daten:

Geburtsdatum: 26.03.1980

Geburtsort: Krakau

Staatsangehörigkeit: Österreich

Ausbildung:

1986-1990 Volksschule in Wien

1990-1998 Bundesgymnasium und Bundesrealgymnasium in Wien

Seit 1998 Studium Pharmazie an der Universität Wien

Berufstätigkeit:

08/2000 Herba Chemosan (Ferialpraxis)

08/2001 IBM Österreich (Ferialpraxis)

10/2001-06/2002 Erzherzog Karl Apotheke, 1020 Wien

07/2002-09/2002 IBM Österreich (Ferialpraxis)

10/2002-02/2005 Schütz Marketing Services, 1180 Wien

03/2005-02/2009 Vitalapotheke Strebersdorf, 1210 Wien

Seit 03/2009 C21-Apotheke, 1210 Wien