



Hopfen – mehr als nur ein α -Säureträger

von Adrian Forster*

Einleitung

Hopfen ist im Vergleich zu anderen Pflanzen analytisch gut beschrieben. Über die Wirkung der etwa 100 Bitterstoffe, 300 Aromakomponenten oder 100 Polyphenole auf die Bierqualität ist allerdings wenig bekannt. Die Kenntnisse über Inhaltsstoffe des Hopfens einerseits und über Ihre Wirkung im Bier andererseits entsprechen einander also in keinster Weise. Es liegen zwar zahlreiche Arbeiten über den Einfluß von Hopfeninhaltsstoffen, Hopfensorten oder Produkten auf das Bier vor, aber zu den meisten Fragestellungen lassen sich widersprüchliche Aussagen finden. Die Relation zwischen den wenigen klaren, unstrittigen Erkenntnissen über die Wirkung von Inhaltsstoffen des Hopfens, den Einfluß von Sorten oder Produkten und der Unzahl an Publikationen darüber ist bescheiden. Im folgenden werden wenige Beispiele herausgegriffen mit dem Ziel, zu Teilaussagen zu kommen.

Hopfenbitterstoffe

Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie ermöglicht derzeit die Auftrennung der Bitterstoffe in etwa 100 Einzelkomponenten. Damit lassen sich Sorten, Anbauggebiete und Alterungsgrad von Hopfen beschreiben (1). Im Bier können heute immerhin bis etwa 50 einzelne Bitterkomponenten getrennt werden. Ob all diese Substanzen sensorisch aktiv sind, ist weitgehend unbekannt. Genauso wenig weiß man über ihr Verhalten bei der Bieralterung und ihren Einfluß auf die Geschmacksstabilität des Bieres.

Zum Co-Anteil der α -Säuren, also dem Cohumulonanteil von Hopfen werden drei Aspekte behandelt.

1. Einfluß des Isocohumulonanteiles auf die Bierbittere

Eine Wiedergabe von Literaturbeispielen zur Frage des Einflusses des Isocohumulonanteiles auf die Qualität der Bierbittere unterbleibt. Man wählte hier eine möglichst einfache Versuchsanstellung zur Klärung. Zwei isomerisierte Hopfenextrakte, hergestellt aus Hopfen mit extremen Cohumulonanteilen (Hersbrucker mit 20 % und Brewers Gold mit 45 % relativ), führten zu deutlich unterschiedlichem Isocohumulonanteilen. Diese beiden Iso-Extrakte wurden in fünf europäischen Großbrauereien ungehopften Bieren zugesetzt. Die Biere wiesen damit Isocohumulonanteile von 25% bzw. 50% auf.

In jedem Fall wurden die Biere mit den niedrigen Isocohumulonanteilen aufgrund ihrer angenehmeren Bittere bevorzugt. Die in der Mehrzahl der Veröffentlichungen dargelegte Aussage, Cohumulon verursache als Isocohumulon eine etwas härtere Bittere als n- und Adhumulon, konnte so eindeutig bestätigt werden. Als Konsequenz empfiehlt es sich, nicht nur bei Aromahopfen, sondern auch bei Bitterhopfen

* Mitteilungen Österreichisches Getränkeinstitut Nr. 11/12, Jahrgang 54, 116-120, 2000
*Gekürzte Fassung nach einem Vortrag anlässlich der 48. Arbeitstagung der
österreich. Braumeister und Brauereitechniker, Innsbruck 17.9. – 19.9.1998*

auf die Qualität zu achten und Sorten mit einem niedrigen Cohumulonanteil zu bevorzugen. Hierzu zählen besonders die Sorten Hallertauer Magnum mit 28, Taurus mit 24 oder Nugget mit 30 Cohumulonanteil in % relativ. Interessant dürfte in diesem Zusammenhang auch die neue Sorte Merkur (ca. 21 % Cohumulonanteil) sein.

2. Einfluß des Isohumulonanteiles auf den Bierschaum

Isohumulone reichern sich im Bierschaum an und stabilisieren diesen. Im Allgemeinen weisen daher stark gehopfte Biere einen voluminöseren und stabileren Schaum auf. Die besser löslichen Isohumulone sind hierzu weniger geeignet als die etwas unpolaren Iso-n- und Isoadhumulone. Aufgrund ihrer schlechteren Löslichkeit finden sich Letztere überproportional im Schaum.

Tabelle 1 zeigt ein Beispiel einer Verteilung der Iso- α -säurehomologen in Bier und Schaum. Mit Iso-n- und Isoadhumulon erzielt man demnach eine höhere Isohumulondichte im Schaum und damit eine bessere Schaumstabilität. Hopfensorten mit niedrigem Cohumulonanteil sind somit zu bevorzugen, da sie verstärkt schaumpositive n- und Ad-Isohumulone ins Bier eintragen.

3. Alterungsstabilität von Isohumulonen im Bier

Isohumulone nehmen bei der Bieralterung in unterschiedlichem Ausmaß ab. Eine erste Versuchsserie gab hier Aufschluß, indem verschieden gehopfte Biere (2 Sorten, 2 Produktarten) in braunen und weißen Flaschen über 10 bzw. 20 Wochen bei 25°C hell und dunkel gealtert wurden (2). Die Versuchsanstellung wurde im wesentlichen wiederholt und mit einer modernen HPLC-Analytik nachvollzogen. Tabelle 2 gibt die gemittelten α -Säurenverluste über alle Versuche wieder.

Zunächst steht fest, daß die Cisformen der Iso- α -Säuren stabiler sind als die Transformen. Die Relation der Cis- zu den Trans-iso- α -Säuren im Bier ist jedoch durch technologische Maßnahmen nicht beeinflussbar. Es leitet sich aber auch ab, daß die Isoadhumulone stabiler als die Iso-n-humulone und diese wiederum stabiler als die Iso-cohumulone sind. Geht man davon aus, daß chemische Reaktionen von Bierinhaltsstoffen bei der Bieralterung keinesfalls positiv zu bewerten sind, sondern eher die Geschmacksstabilität von Bier negativ beeinflussen können, so sind technologische Maßnahmen, die eine geringere Veränderung bei der Bieralterung bewirken, positiv zu bewerten. Unter diesem Aspekt sind konsequenterweise niedrigere Iso-cohumulonanteile im Bier zu bevorzugen, was wiederum zur Wahl von Hopfensorten mit niedrigerem Cohumulonanteil führt.

Hopfenaromastoffe

Aus den unzähligen Varianten, Aromastoffe des Hopfens zum Bieraroma beitragen zu lassen, wird nur ein Aspekt herausgegriffen. Oft stellt sich nämlich die Frage, wie ein hopfenaromatisches Bier hergestellt werden kann (3). Eine wesentliche Rolle spielt bei allen Überlegungen auch die mangelnde Stabilität eines Hopfenaromas. Üblicherweise wählt man in Deutschland eine späte Hopfengabe z. B. bei Kochende oder erst im Whirlpool in Form von Pellets Typ 90 oder 45 aus Aromahopfen. Die Dosage erfolgt nach dem Meßmerkmal der α -Säuren.

Folgende Ansatzpunkte für definierte Verhältnisse zur Erzielung eines Hopfenaromas werden vorgeschlagen:

1. Die Dosage eines zur Aromatisierung gedachten Produktes sollte nicht nach α -Säuren, sondern nach Kriterien wie z. B. dem Hopfenöl (Angaben in ml/100g) erfolgen. Je nach gewünschtem Effekt sind Mengen zwischen 0,1 bis über 1,0 ml Hopfenöl/hl Bier konstant einzuhalten. Eine Dosage nach α -Säuregehalten ist nicht sinnvoll.

2. Als Produktart sind neben Pellets auch hopfenölreiche CO₂-Extrakte interessant, da sie bei verbesserter Wirtschaftlichkeit ein definiertes und stabiles Produkt darstellen. Eine Aufteilung der Hopfenöldosage in z.B. die Hälfte Pellets und die andere Hälfte hopfenölreicher CO₂-Extrakt hat sich bewährt. Über Herstellung und Eigenschaften hopfenölreicher CO₂-Extrakte wurde bereits ausführlich berichtet (4, 5, 6).
3. Die Zugabe von hopfenölreichen Extrakten oder Hopfenölkompositionen zu einem späteren Zeitpunkt zwischen Gärung und Filtration ist ebenfalls praktikabel. Zwar ist auf die Vermeidung eines parfümartigen Charakters durch einen zu hohen Anteil an Mono- und Sesquiterpenen zu achten, andererseits lassen sich so deutlich differenzierte sensorische Effekte erzielen, wie z. B. fruchtartige oder citrusartige.

Es bestehen somit viele Varianten, ein Hopfenaroma in Bier zu erzielen, die individuell erprobt werden müssen. Das Basiswissen für eine gesicherte Applikation ist allerdings immer noch ungenügend.

Hopfenpolyphenole

Dieser Bereich soll etwas eingehender beschrieben werden. Polyphenole aus Gerstenmalz oder Hopfen werden heute noch von vielen Brauern eher als störend empfunden, da bestimmte Polyphenolgruppen die Bildung irreversibler Trübungen im abgefüllten Bier fördern. Um eine hohe physikalische Stabilität zu erzielen, verringert man daher lieber die Dosage von Polyphenolen oder man reduziert sie bei der Filtration durch eine PVPP-Behandlung.

Dem steht allerdings eine interessante Entwicklung gegenüber: In der Lebensmittel- und Pflanzenforschung ist man verstärkt bemüht, natürliche Antioxidantien z. B. in Kräutern, Tee oder Samen zu finden. Die Wirkung dieser Antioxidantien, die oft polyphenolischen Charakter aufweisen, sieht man in zweierlei Richtungen. Sie können Lebensmittel wie z. B. Fette vor einer zu schnellen geschmacklichen Beeinträchtigung durch Sauerstoff schützen. Darüber hinaus vermutet man, daß sie als Radikalfänger im menschlichen Körper agieren und so eine anticancerogene Wirkung ausüben. Als Beispiele dienen Rosmarin, Tee, und zwar besonders grüner Tee, oder Rotwein. Hopfen ist nun eine Pflanze mit vergleichsweise hohen Polyphenolgehalten (4 - 6 Gew.-%), was die Frage aufwirft, ob und wie man gezielt diese Stoffgruppe nutzen kann.

Bis vor einigen Jahren standen zur analytischen Beschreibung von Polyphenolen meist nur unspezifische Färbemethoden zur Verfügung. Inzwischen existieren wesentlich aussagefähigere Methoden unter Einsatz von Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) gekoppelt mit einem Dioden-Array-Detektor (DAD). Damit vermag man ein Polyphenolgemisch in seine einzelnen Komponenten aufzutrennen (7, 8). Tabelle 3 zeigt die Spannweite von Polyphenolgehalten an Hand der wichtigsten Gruppen.

Viele Brauer hegen Vorurteile gegenüber Polyphenolen, da diese nicht nur die Trübungsbildung im Bier fördern, sondern angeblich auch Farbe, Schaum und Geschmack des Bieres negativ beeinflussen. Zur Klärung dieser Fragen wurden folgende Brauversuche in einer 120 l-Pilotbrauerei durchgeführt:

Zu mit polyphenolfreiem Reinharzextrakt gehopften Suden gab man Hopfenpolyphenole in Form einer Doldenblattfraktion, wie sie aus der mechanischen Anreicherung von Hopfenpulver Typ 45 entsteht.

Der Vergleichs- oder Nullsud enthielt keine derartige Hopfenpolyphenolfraktion. In der 1. Serie lag die Dosage bei null (Vergleichssud), 300 und 600 g/hl einer Hopfenpolyphenolfraktion aus Saazer Hopfen sowohl bei Kochbeginn als auch bei Kochende. Die Kochzeit der Hopfenpolyphenole betrug demnach 10 bzw. 80 Minuten. In der 2. Serie kamen neben dem Vergleichssud Mengen zwischen 50 und 300 g/hl Hopfenpolyphenolfraktion zum Einsatz. Variiert wurden die Faktoren Hopfensorte und Kochzeit der Hopfenpolyphenolfraktion in der Würze. Beobachtet wurden die Merkmale Schaum, Farbe, physikalische Stabilität, Reduktionskraft, Polyphenolwerte und insbesondere Geschmack.

Die bereits veröffentlichten Ergebnisse (7, 9) beider Serien lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Farbe und Schaum wurden durch die Dosage einer Hopfenpolyphenolfraktion nicht beeinflusst.
- Die physikalische Stabilität litt, insbesondere bei einer längeren Kochzeit der Hopfenpolyphenolfraktion.
- Die Reduktionskraft nach der MEBAK-Methode 2.20.1, nur in der 2. Serie ermittelt, verbesserte sich von 45 (Vergleichssud) über 50 (100 g/hl Hopfenpolyphenolfraktion) bis 55 (150 – 300 g/hl Hopfenpolyphenolfraktion).
- Die Polyphenolverhältnisse in den Bieren sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Die Biere wurden im Dreiglastest mit dem Vergleichsbier mit 11 bis 14 Kostern geprüft (siehe Tabelle 5).

Bei der 1. Serie standen 4 Biere zur Verfügung:

- Vergleichs- oder Nullbier ohne Hopfenpolyphenole = 0
- 600 g/hl Hopfenpolyphenolfraktion dosiert bei Kochbeginn = 600 KB
- 300 g/hl Hopfenpolyphenolfraktion dosiert bei Kochende = 300 KE
- 600 g/hl Hopfenpolyphenolfraktion dosiert bei Kochende = 600 KE

Die Ergebnisse waren:

- Es ergaben sich bezüglich Differenzierung und Präferenz signifikante Befunde, wobei die mit Hopfentreber versetzten Biere durch eine angenehmere, hopfige, leicht fruchtige Geruchs- und Geschmacksnote überraschten. Noch unklar ist, ob diese Geschmackseindrücke auch mit den Beobachtungen über glykosidische Verbindungen in Hopfen (10) in Beziehung gebracht werden können.
- Lediglich beim Bier 600 KB stellte man eine etwas breitere Bittere fest.
- Bei einer Wiederholung der Verkostung mit den gleichen Probanden änderte sich nichts am Ergebnis. Die gleichen Verkoster bevorzugten auch beim zweiten Mal entweder das Nullbier oder die Biere mit Hopfenpolyphenolen. Demnach erzielt man mit dem Zusatz einer Hopfenpolyphenolfraktion definierte, sensorische Effekte, die die Mehrzahl der Verkoster positiv, einige aber auch negativ einstufen.
- Die prinzipielle Bewertung änderte sich nach 4 Wochen Lagerzeit bei 27°C nicht.

Die Biere wurden bei 22°C über 15 Monate im Dunklen stark gealtert. Die Verkostungen ergaben wieder klare Resultate. Das Vergleichsbier ohne Hopfenpolyphenolfraktion war völlig gealtert und ungenießbar. Es folgte das Bier mit 600 g Hopfenpolyphenolfraktion, dosiert bei Kochbeginn (600 KB). Die Biere mit 300 und 600 g Hopfenpolyphenolfraktion, dosiert am Kochende, waren zwar gealtert

aber durchaus noch trinkbar. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die frischen Flaschenabzüge der Pilotbrauerei eine Gesamtsauerstoffbelastung von etwa 0.8 bis 1.0 mg/l aufwiesen.

Diesen positiven Ergebnissen standen auch negative Effekte gegenüber. Die Nitratwerte der Biere entsprachen den mit der Hopfenpolyphenolfraktion dosierten zusätzlichen Mengen und nahmen kräftig zu (siehe Tabelle 6). Auch die chemisch-physikalische Stabilität verschlechterte sich entsprechend.

Daraus leiten sich für die Dosage von Hopfenpolyphenolen folgende Schlußfolgerungen ab:

- Es existiert kein negativer Einfluß auf Schaum und Farbe der Biere.
- Es entsteht keine harte Bittere bei kürzeren Kochzeiten. Eher das Gegenteil ist der Fall.
- Definierte Geschmacksnoten können erzielt werden.
- Die reduzierende Kraft der Biere steigt an, die Geschmacksstabilität nimmt zu. Diese Aussage gilt zumindest für die Pilotabzüge mit relativ hoher Sauerstoffbelastung.
- Allerdings nimmt die Trübungsneigung zu, besonders bei längeren Kochzeiten (z. B. 80 Minuten).
- Der Nitratgehalt steigt entsprechend den dosierten Mengen an.

Für die Praxis bedeutet das eine bewußte Dosage von Hopfenpellets und zwar in einer Größenordnung ab etwa 50 g/hl. Eine Bremse für hohe Dosagen stellen die jeweiligen Erwartungen an den Nitratgehalt im Bier und an die physikalische Stabilität dar. Bis zu diesen für jede Brauerei oder den individuellen Biertyp gültigen Grenzen kann man jedoch versuchen, Hopfenpolyphenole bewußt nutzbar zu machen.

Dabei leiten sich einige Empfehlungen ab:

- Man wähle geeignete Hopfensorten mit höherem Anteil an niedermolekularen Polyphenolen, bzw. Flavonoiden aus (z. B. Aromasorten aus gemäßigten Klimazonen).
- Vorzugsweise sind frische statt gealterte Hopfen bzw. Pellets einzusetzen, um den niedermolekularen Charakter der Polyphenole zu erhalten.
- Die Kochzeit der entsprechenden Hopfengabe in der Würzpfanne ist zu begrenzen.
- Wenn z. B. das Nitrat die möglichen Pelletmengen limitiert, kann man zu Kochbeginn Reinharzextrakt und erst ab Kochmitte Pellets dosieren.
- Um die Polyphenoldosagen über die Jahre konstant zu halten, lassen sich die Jahrgangsschwankungen der α -Säuren über eine flexible mechanische Anreicherung (variabler Typ) ausgleichen. Damit bleibt das Verhältnis α -Säuren zu Polyphenole konstant.
- Eine Lupulinanreicherung macht Sinn, da die Doldenspindel mit geringerem Polyphenolgehalt ausgeschieden wird und damit ein günstigeres Verhältnis Polyphenole zu Nitrat im Pellet resultiert.

Das Löseverhalten von Polyphenolen in Würze und Bier ist nicht für alle Komponenten identisch. Hydrophile Substanzgruppen wie Hydroxybenzoe – bzw. Hydroxyzimtsäuren, Flavanole oder Proanthocyanidine gehen leichter in Lösung als die lipophileren Prenylflavonoide; Flavonoide liegen dazwischen. Die Ausbeute der niedermolekularen HPLC-Polyphenole liegt mit durchschnittlich 66 % höher als die der EBC-Polyphenole mit 40 %, was der besseren Löslichkeit der hydrophilen, niedermolekularen Struktur zuzuschreiben ist (siehe Tabelle 7). Verluste ergeben sich durch thermische Umwandlungen und Ausscheidungen mit Heiß- bzw. Kühltrub, Hefe und Geläger sowie bei der Filtration.

Bei den Prenylflavanoiden mit dem Hauptvertreter Xanthohumol liegen die Verhältnisse anders. Xanthohumol ist schlechter löslich als alle anderen Polyphenole (11, 12) und muß erst ähnlich wie die α -Säuren isomerisiert werden. Die hohen Verluste erklären sich durch mangelhafte Löslichkeit und verstärkte Adsorption an Trub. Es darf auch bei längeren Kochzeiten und verminderten Ausscheidungen durch Trub und Filtration nur mit maximal 30 % Ausbeute in Form von Isoxanthohumol in Relation zum eingesetzten Xanthohumol gerechnet werden. Tabelle 8 liefert Anhaltswerte hierzu.

Die Aspekte zu Hopfenpolyphenolen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Ihre Dosage geht zwar mit einer Nitratzunahme und einer gesteigerten Trübungsneigung einher. Bei einer technologisch gezielten Vorgehensweise ist andererseits ihr Einsatz mit interessanten sensorischen Effekten verbunden. Es besteht also kein Grund, unter dem Dogma „wenig Nitrat“ oder „hohe Trübungsstabilität“ gänzlich auf Hopfenpolyphenole zu verzichten.

Neuerdings erleichtern moderne selektive HPLC-Methoden die Auswahl geeigneter Rohstoffe. Hierzu zählen insbesondere frische Aromahopfen aus gemäßigten Anbauzonen. Mittlere und kurze Kochzeiten sind langen vorzuziehen, weil so weder Farbe noch Schaum der Biere leiden. Die Reduktionskraft steigt, Geschmack und Geschmacksstabilität lassen sich positiv beeinflussen. Für Brautechnologen, die eine „Polyphenolphilosophie“ entwickeln wollen, gibt es also bereits einige Erkenntnisse und Möglichkeiten einer Umsetzung dieser Gedanken.

Zusammenfassung

Anhand einiger weniger Beispiele wird aufgezeigt, daß Hopfen differenziert zu bewerten ist. So sind niedrigere Iso-Cohumulongehalte in Bier vorteilhaft für die Bierbittere, die Stabilität der Bitterstoffe und den Schaum. Damit bietet sich der Einsatz von Hopfensorten mit niedrigem Cohumulonanteil an, eine Empfehlung, die gerade auch die Bitterhopfen einbezieht. Zur Darstellung eines Hopfenaromas in Bier werden Lösungsansätze diskutiert, bei denen auch der Einsatz hopfenölreicher CO₂-Fraktionen eine Rolle spielen kann. Einen breiteren Raum nehmen Versuche mit Hopfenpolyphenolen ein. Es werden Vorschläge zur Nutzung von Hopfenpolyphenolen gemacht, da sie positiv auf Geschmack und Geschmacksstabilität wirken können.

Literatur:

- (1) Forster A., Beck B., Köberlein A., Schmidt R.
Hochauflösende Gradienten-HPLC mit Dioden-Array-Detektor zur verbesserten Auftrennung von Hopfenbitterstoffen
Text zum Poster: 26. EBC-Kongress, Maastricht, 1997
- (2) Forster A., Beck B., Anderegg P., Pfenninger H.
Untersuchungen an Hopfenbitterstoffen in Bier mittels HPLC während verschiedener Alterungsbedingungen
Monatsschr.f. Brauwiss. 41, Nr. 6, 236 - 243, (1988)
- (3) Kaltner, D.
Dissertation Weihenstephan, 2000
- (4) Forster A., Beck B., Schulmeyr J.
Versuche zur Hopfung von Bieren mit Bitterstoff- und Aromafraktionen, die bei der CO₂ -Hopfenextraktion anfallen
Monatsschr. f. Brauwiss. 42, Nr. 9, 355 - 363, (1989)
- (5) Benitez J. L., Forster A., De Keukeleire D., Moir M.,
Sharpe F. R., Verhagen L. C., Westwood K. T.:
Hops and Hop Products (EBC-Manual of good practice)
Hans Carl-Verlag, Nürnberg, 1997, ISBN 3-418-00758-9.
- (6) Forster A.
Hopfen – ein natürlicher Rohstoff oder Basis für maßgeschneiderte Moleküle
Mitteilungen Österreichisches Getränkeinstitut Nr. 3/4, Jahrgang 52, 1998, 28-34 oder
Brauwelt 138, Nr. 22/23, 1007 - 1010, (1998) – 1. Teil
Brauwelt 138, Nr. 27, 1231 - 1234, (1998) – 2. Teil
- (7) Forster A., Beck B., Schmidt R.
Untersuchungen zu Hopfenpolyphenolen
EBC Proceedings of the 25th Congress, Brussels, 143 - 150, (1995)
- (8) Forster A., Beck B., Schmidt R.
Hopfenpolyphenole – mehr als nur Trübungsbildner im Bier
Hopfenrundschaue International, 68 – 74, (1999)
- (9) Forster A., Beck B., Schmidt R.
Hopfenpolyphenole: Eine brautechnisch interessante Substanzgruppe
Posterpräsentation bei der 24. Tagung des Institute of Brewing, Asia Pacific Section,
im März 1996 in Singapur

- (10) Goldstein H., Ting P., Navarro A., Ryder D.
Proceedings of the 27th EBC Congress, 53 – 62, Cannes 1999
- (11) Piendl A., Biendl M.
Brauwelt 140, S. 526, 539 – 544, 2000
- (12) Forster A., Köberlein A.
Der Verbleib von Xanthohumol aus Hopfen während der Bierbereitung
Brauwelt 138, Nr. 37, 1677 - 1679, (1998)