

Hopfenaroma nach Maß

Gedanken zum optimalen Eintrag von Hopfenaromastoffen ins Bier

Hopfenbetonte Biere haben in der jüngeren Vergangenheit eine sehr große Bedeutung erlangt und dem Rohstoff Hopfen zu einer neuen Wertigkeit verholfen. Kaum eine Brauerei kann sich dieser aktuellen Entwicklung auf dem Biermarkt entziehen. Dementsprechend richtet sich das Augenmerk der Verantwortlichen nicht mehr ausschließlich auf die Bitterstoffe, sondern zunehmend auch auf die Aromastoffe des Hopfens. Eine Vielzahl verschiedenster Hopfensorten, mit teilweise sehr unterschiedlichen Aromaprofilen, stehen zur Auswahl. Hieraus können auch individuelle Hopfenmischungen kreiert werden.

Verbindet man die Sortenvielfalt mit den technischen und technologischen Parametern der Bierbereitung, so erhält man eine schier endlos scheinende Anzahl an Rezepturen und Möglichkeiten. Dabei ist eine Vorhersage über den endgültigen Aromaeindruck des Bieres oft schwierig zu treffen. Letztendlich wird der Weg über Vorversuche wohl eher zum Ziel führen.

Der folgende Beitrag soll einen Überblick über den Eintrag und das Verhalten von Hopfenaromastoffen über den gesamten Brauprozess veranschaulichen, verbunden mit praktischen Empfehlungen zum Nutzen für den Anwender.

Technische Unterschiede bei der Einbringung von Hopfenaromastoffen in Bier

Generell ergibt sich ein Unterschied in der Ausprägung und der Intensität von Hopfenaromastoffen im Bier aufgrund des gewählten Zugabe-Zeitpunkts während der Herstellung.

Im Heißbereich lassen ausschließlich späte Hopfengaben einen aromarelevanten Einfluss erwarten. Dies wird im angelsächsischen Sprachgebrauch als „late hopping“ bezeichnet.

Die Zugabe im Kaltbereich verlagert sich eher auf den Bereich nach der Hauptgärung. Diese Technologien werden bekannterweise unter dem Begriff „dry hopping“ zusammengefasst.

Eine Kombination beider Verfahren ist ebenfalls möglich. Die Aromausprägungen durch die Kalthopfung werden in diesem Fall allerdings stets dominieren.

Tab. 1 zeigt die Determinierung der Gruppen der bekannten Hopfenaromastoffe, von denen die Monoterpene, die Monoterpenoxide, die geruchsaktiven Thiole und die Carbonsäureester für die Ausbildung eines Hopfenaromas im Bier infrage kommen können.

Die Zusammenhänge zwischen der angewandten Technologie und dem Auftreten der einzelnen Aromastoffe im fertigen Bier werden nachfolgend erläutert.

Hopfenaromastoffe im Heißbereich

Traditionelle Hopfengaben zur Aromatisierung im Heißbereich, egal ob vor Kochende oder in den Whirlpool, erzeugen ein Hopfenaroma, das hauptsächlich durch das eingebrachte Monoterpenoxid Linalool definiert wird. An dieser Stelle ist allerdings auch der Einfluss der anderen in Tab. 1 genannten Monoterpenoxide zu beachten, die durch ihre Anwesenheit den Aromaeindruck verstärken (additiver Effekt) können.

Sonstige Vertreter anderer Aromastoffgruppen unterliegen meist einer sehr hohen Flüchtigkeit im Heißbereich. Spätestens bei der Gärung werden diese Stoffe dann weitestgehend aus dem Bier entfernt. Daraus

ergibt sich nur ein relativ geringer Beitrag in Bezug auf ein wahrnehmbares Hopfenaroma.

Erfolgt eine Aromagabe zur kochenden Würze, so muss teilweise auch mit erheblichen Verlusten an Monoterpenoxiden durch Verdampfung gerechnet werden. Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist am Beispiel von Linalool in Abb. 1 dargestellt. Über die gleiche Zeitachse ist auch zum Vergleich die Bildung von Iso- α -Säuren aufgeführt, die sich nachfolgend im Whirlpool weiter fortsetzt. Innerhalb eines kurzen Zeitintervalls von nur drei Minuten verringert sich die Konzentration des freien Linalools um mehr als 50 Prozent. Eine Aromagabe kurz vor Kochende birgt immer das Risiko, dass bei eventu-

Frank Peifer

Technischer Direktor
Europa, Simon H.
Steiner, Hopfen
GmbH, Mainburg
(www.hopsteiner.de)



Willi Mitter

Technischer Direktor,
Simon H. Steiner,
Hopfen GmbH



ell notwendiger Nachkochung zur Stammwürzeinstellung, seien es auch nur fünf Minuten, ein erheblicher Verlust an Monoterpenoxiden eintreten wird. Verdampfungsverluste im Whirlpool finden nur in geringem Maße statt. Als Konsequenz hieraus, zur Erzielung einer konstanteren Produktqualität, empfiehlt sich eher eine Zugabe im Whirlpool.

Die Verwendung eines sogenannten Hop Back zur Extraktion von Hopfenaromastoffen findet ebenfalls im Heißbereich statt, zwischen Whirlpool und Würzekühler. Aufgrund des geschlossenen Extraktionsgefäßes und der direkt danach anschließenden Abkühlung der Würze auf Anstelltemperatur wird auch ein beachtlicher Teil der leichtflüchtigen Aromastoffe mit in den Gärkeller gebracht. Nach 35-minütiger Extraktion waren ca. 90 Prozent des Linalools in die Würze übergegangen [2]. Diese Ausbeute kann mit einem Whirlpool nicht erzielt werden. Myrcen wurde im gleichen Zeitintervall etwa zu 50 Prozent gelöst.

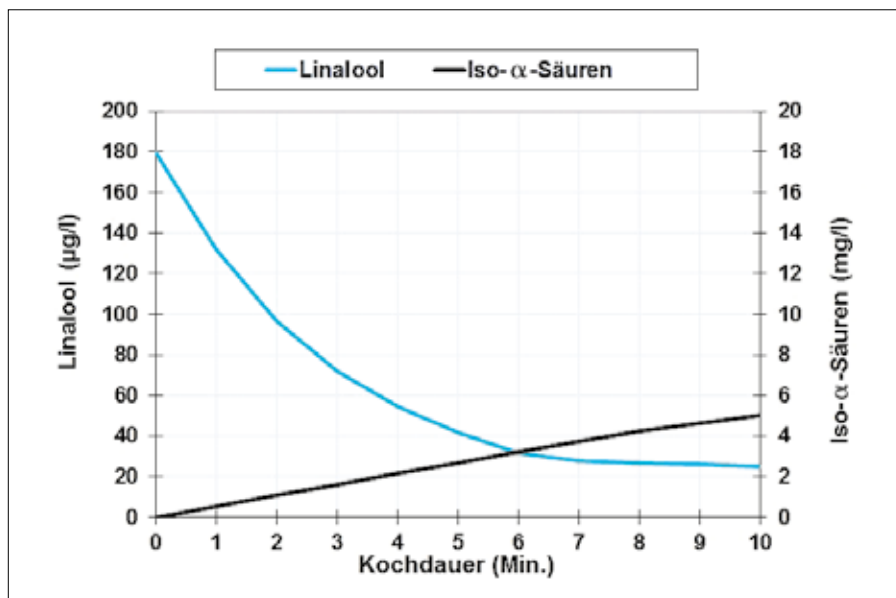


Abb. 1: Linaloolverluste und Bildung von Iso-α-Säuren bei der Würzekochung

Durch das Abkühlen der Würze vor dem Whirlpool („pre-cooling“) ist ebenfalls mit einer etwas höheren Ausbeute von Hopfenaromastoffen

zu rechnen. Außerdem wird dabei als positiver Effekt die Bildung von freiem DMS verhindert.

Tab. 1: Gruppen der Hopfenaromastoffe und deren Bedeutung [1]

Gruppe der Aromastoffe	Davon im Hopfen (Beispiele)	Bedeutung
Monoterpene	Myrcen, Limonen, α/β-Pinen	Sehr leichtflüchtig, Myrcen aber relevant in hopfengestopfen Bieren
Sesquiterpene	β-Caryophyllen, Humulen, Farnesen	Weniger leichtflüchtig, aber relativ unbedeutend, da sehr hohe Geruchsschwelle
Monoterpenoxide	Linalool, Geraniol, β-Citronellol, α-Terpineol	geringer flüchtig, sehr bedeutend im Heiß- und Kaltbereich, additive Effekte untereinander
Sesquiterpenoxide	Humulenol, Humulol, Eudesmol	Eher unbedeutend, da sehr hohe Geruchsschwelle
Aliphatische Aldehyde und Ketone	Hexenal, Epoxy-decenal, Octadienon	Sehr leichtflüchtig, geringe Wiederfindungsrate in Bier
Geruchsaktive Thiole (Mercaptane)	3M4MP (Nelson Sauvín) – weißweinartig 4M4MP (Cascade) – Schwarze Johannisbeere	Leichtflüchtig, Geruchsschwelle im Nanogramm-bereich – gering bis deutlich wahrnehmbar. Synergien mit anderen Hopfenaromastoffen denkbar
Carbonsäure-Ester	Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder (Iso-) Butylester	Fruchtige Noten, Geruchsschwellen werden oft nicht überschritten. Aber – Aromaeindrücke über Synergien mit anderen Hopfenaromastoffen
Freie Carbonsäuren	Butansäure, Pentansäure, Isovaleriansäure	Entstehen bei der oxidativen Alterung des Hopfens – käsige Note

Kalkulation der Aromahopfungabe im Heißbereich

Die Kalkulation der benötigten Aromahopfenmenge für den Heißbereich sollte stets nach Linaloolgehalt des Hopfenprodukts erfolgen.

Da die Konzentration an α-Säuren und auch der Linaloolgehalt jahrgangsbedingten Schwankungen unterliegen, müssen bei einem Jahrgangswechsel beide Werte berücksichtigt werden. Dementsprechend macht dies auch eine Anpassung bei der Bitterstoffgabe an anderer Stelle erforderlich.

Findet ein Sortenwechsel statt, so sollte ebenfalls der Linaloolgehalt als Anhaltspunkt dienen.

Hopfenaromastoffe im Kaltbereich

Eine deutliche Entfernung der leichtflüchtigen Aromastoffe erfolgt bei der Hauptgärung. Durch eine Art Gaswäsche ziehen aufsteigende CO₂-Bläschen diese Substanzen aus dem Bier mit sich an die Oberfläche. Hefe adsorbiert Aromastoffe, die mit der Hefefernte aus dem Bier entfernt, aber bei weiteren Hefeführungen wieder resorbiert werden können [1].

Mit Blick auf das Hopfenstopfen zeigt sich bei den leichtflüchtigen Substanzen aber eine ganz andere Denk-

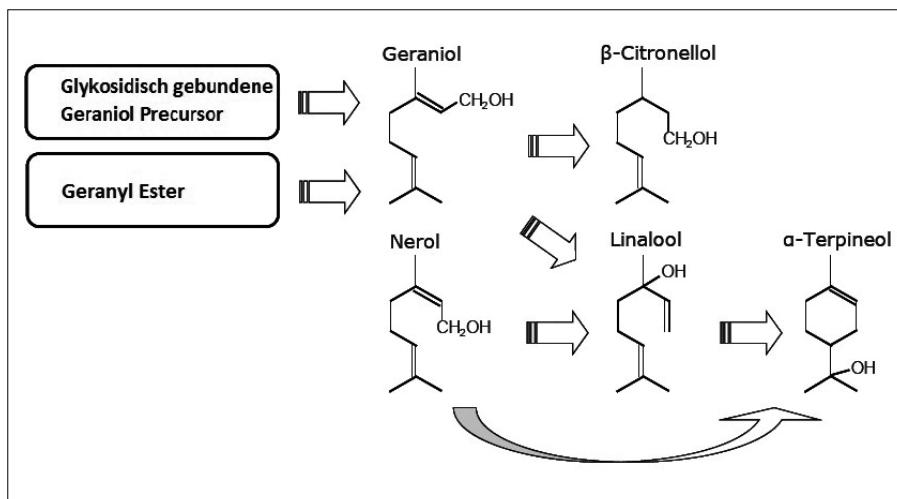


Abb. 2: Biotransformation von Monoterpenoxiden durch Bierhefen

weise. Hier sollen nicht wie im Heißbereich nur die Monoterpenoxide, sondern möglichst die gesamte zur Verfügung stehende Aromastoffkomposition ins Bier übertragen werden. Deshalb wird zur Erzeugung des angestrebten „Dry-Hopping“-Charakters vorzugsweise eine späte Hopfengabe angestrebt (zur Reifung oder auch später). Neben den bekannten Mono- und Sesquiterpenen sind dabei auch geruchsaktive Thiole und Carbonsäureester (soweit im jeweiligen Rohhopfen vorhanden) an der Aromaausprägung beteiligt.

Bei den Monoterpenoxiden wurde durch Takoi et. al. eine Biotransformation beschrieben, die es zu beachten gilt (siehe Abb. 2) [3]. Dabei wird Geraniol und auch dessen glykosidisch oder als Ester gebundene Vorläufer durch enzymatische Umwandlung hin zu β -Citronellol oder über Linalool zu α -Terpineol beschrieben. Ebenfalls denkbar ist auch, dass ohne diese Biotransformation eine direkte enzymatische Spaltung anderer glykosidisch gebundener Ester stattfinden kann. Insgesamt heißt das für die dargestellten Vorgänge, dass mithilfe der Hefe bzw. ihrer Enzyme die Aromaausprägung des Bieres deutlich beeinflusst wird. Die bereits erwähnten additiven Effekte sind dabei ebenfalls mitverantwortlich.

Beim Hopfenstopfen kann man sich diesen Effekt auch zunutze machen, wenn die Hopfengabe mit einer entsprechenden Menge an Hefe in Verbindung gebracht werden kann. Dementsprechend spielt der Zeitpunkt der Hopfengabe eine wichtige Rolle. Findet nach dem Hopfenstopfen allerdings eine weitere Vergärung von Restextrakt statt, ist mit erheblichen Verlusten an leichtflüchtigen Aromastoffen durch austretende Gärungskohlensäure zu rechnen.

Die Kontaktzeit hat einen erheblichen Einfluss auf die Extraktion von Hopfenaromastoffen. Monoterpenoxide lösen sich weitaus schneller als Monoterpene/Sesquiterpene. Das heißt zum Beispiel, dass bei verkürzter Kontaktzeit bei der Kalthopfung, im Verhältnis zum Hopfen selbst, mehr Monoterpenoxide eingebracht werden können.

Die Durchführung einer dynamischen Kalthopfung mithilfe eines Extraktionsgefäßes, oder auch durch Umwälzung im Tank bringt in jedem Fall höhere Ausbeuten bei allen Hopfenaromastoffen im Vergleich zu einer statischen Variante. Statisch bedeutet entweder die Fixierung von Hopfen an einer Stelle im Tank oder auch eine Tankzugabe ohne weitere Zwangsbewegung. Bei statischen Kalthopfungsverfahren fiel allerdings

auf, dass weniger Bitterstoffe in Lösung gingen, verglichen mit einer dynamischen Kalthopfung.

Sollte ein hopfengestopftes Bier entgegen der meist gängigen Praxis abschließend filtriert werden, ist mit erheblichen Veränderungen bei den Hopfenaromastoffen zu rechnen.

Monoterpene und Sesquiterpene erfahren eine deutliche Abnahme. Aufgrund ihrer unpolaren Struktur werden diese leichtflüchtigen Aromastoffe in hohem Maße durch die Filtration aus dem Bier entfernt.

Beim Linalool findet praktisch kein Verlust während der weiteren Bierherstellung statt. Aufgrund seiner polaren Struktur weist Linalool eine sehr gute Löslichkeit in Bier auf. Auch durch die Bierfiltration wird der Linaloolgehalt nur unwesentlich beeinflusst. Das Gleiche gilt für die bereits genannten weiteren Vertreter der Monoterpenoxide.

Tab. 2 zeigt beispielhaft die Aromastoffanalysen eines Pale Ales vor und nach der Filtration (Kieselgurfilter + Schichtenfilter). Die oben angesprochenen Auswirkungen sind dort deutlich sichtbar.

Rekapituliert man nun einmal die in diesem Abschnitt vorgestellten technologischen Informationen zur Einbringung von Hopfenaromastoffen im Kaltbereich, so lässt dies erahnen, welche Vielzahl an Möglichkeiten sich dort auftun, allein schon der Zeitpunkt der Kalthopfung hat hier einen entscheidenden Einfluss. Zudem sind unabhängig von der ein-

Tab. 2: Aromastoffverluste durch die Bierfiltration

	Unfiltriert: ($\mu\text{g/l}$)	Filtriert ($\mu\text{g/l}$)	Verluste (%)
Myrcen	439,9	73,5	83,3
Isoamylacetat	3983,1	3347,3	16,0
2-Methylbutylisobutyrat	4,3	4,3	0,0
Linalool	103,2	100,5	2,6
α -Terpineol	9,6	8,6	10,6
2-Decanon	1,5	1,5	2,0
β -Caryophyllen	5,3	1,1	78,8
2-Undecanon	3,8	3,0	19,3
Humulen	11,2	3,1	72,4
Ethyldecanoat	64,6	26,5	59,0
β -Citronellol	10,0	10,5	-5,0
Geraniol	68,6	67,4	1,7

gesetzten Hopfensorte zu beachten: Vergärungsgrad und/oder Reifungsgrad des Bieres, Kontaktzeit des Bieres mit dem Hopfen, eventuelle Nachreifungszeit nach Abtrennung des Hopfens, Hefezellzahl, Hefeaktivität, Hefestamm, Bier-Typ, Aromastoffe aus der Gärung inklusive aller Gärungsnebenprodukte und auch das gewählte Hopfenprodukt bzw. die eingesetzte Menge.

Diese Vielzahl an Parametern kann aber auch die genaue Reproduktion eines kaltgehopften Bieres erschweren. Exakt definierte Prozessparameter sind notwendig, um eine konstante Bierqualität zu erreichen.

Kalkulation der Aromahopfengabe im Kaltbereich

Eine Kalkulation der Hopfengabe im Kaltbereich nach dem Gesamtölgehalt oder dem Linaloolgehalt des Hopfens ist nicht zu empfehlen. Aufgrund der Vielzahl der hier mitwirkenden Einzelsubstanzen und unterschiedlichster Wirkweisen kann die Hopfenmenge nur über Praxisversuche ermittelt werden.

Hopfenaromastoffe im abgefüllten Bier

Auch nach der Abfüllung lohnt sich eine weitere Beobachtung der Hopfenaromastoffe aus gutem Grund.

Auf der Seite der leichtflüchtigen Aromastoffe ist relativ schnell nach der Abfüllung, besonders bei Flaschenbieren, mit deutlichen Verlusten zu rechnen. Bei höheren Temperaturen verstärkt sich dieser Effekt außerdem. Es wird vermutet, dass diese Substanzen durch die Compoundmasse des Kronkorkens adsorbiert werden und möglicherweise auch hindurch diffundieren können. Das Verhalten der leichtflüchtigen Bestandteile des Hopfenaromas bei Fass- und Dosenbier wird ebenfalls aktuell untersucht.

Grundsätzlich konnte ein maskierender Effekt von Hopfenaromastoffen gegenüber Bieralterungsaromen nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass die sensorische Wahrnehmung der fortschreitenden Alterung mit steigendem Gehalt an Linalool unterdrückt wird [4].

Linalool ist der einzige Hopfenaromastoff, der auch bei langen Haltbarkeitszeiträumen analytisch konstante Werte aufweist. Beim Linalool ist

allerdings zu berücksichtigen, dass zwei Enantiomere existieren, die eine sehr unterschiedliche Aromaintensität besitzen. Dies sind das hoch aromatische R(-)-Linalool und das gering aromatische S-(+)-Linalool. Durch die fortschreitende Umwandlung des im Hopfen dominanten R(-)-Linalool zu S-(+)-Linalool (Racemisierung) während der Bierherstellung und der Bieralterung verliert Linalool an sensorischer Intensität, bei weitgehend konstantem Linaloolgehalt [1].

Bei den anderen in Tab. 1 genannten Monoterpenoxiden treten nach der Abfüllung ebenfalls Veränderungen auf, die Einfluss auf die Aromastoffzusammensetzung und möglicherweise auch auf den Aromaeindruck haben. Beobachtet wurde zum Beispiel ein deutlicher Anstieg an α -Terpineol. Die Konzentrationen an Geraniol und β -Citronellol waren dagegen eindeutig rückläufig. Über den Beobachtungszeitraum von neun Monaten konnte auch eine temperaturabhängige Beschleunigung der Vorgänge festgestellt werden [5].

Die Ursachen für diese Prozesse könnten zum Beispiel in einer weiter fortlaufenden Spaltung glykosidischer Bindungen unter Freisetzung der oben genannten Aromastoffe liegen, die entweder durch enzymatische Vorgänge oder aufgrund des sauren pH-Wertes im Bier hervorgerufen werden [1]. Hier besteht noch weiterer Aufklärungsbedarf.

Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit aufgeführten Beobachtungen und Erfahrungen zeigen deutlich die Komplexität bei der Herstellung hopfenaromatischer Biere. Da die chemisch-physikalischen und die sensorischen Eigenschaften der

Aromastoffgruppen des Hopfens sehr unterschiedlich sind, ergeben sich für den Brauer unzählige Entfaltungsmöglichkeiten seiner Kreativität. Das macht auf der anderen Seite aber die Reproduzierbarkeit der Bierqualität zu einer Herausforderung.

Ob späte Hopfengaben im Sudhaus oder Kalthopfung im Kellerbereich, beide Technologien haben spezifische Gesetze, die es zu beachten gilt. Für Hopfengaben im Heißbereich kann nach wie vor Linalool als Leitsubstanz für das spätere Hopfenaroma im Bier genannt werden. Bei der Kalthopfung müssen alle in Lösung gehenden Hopfenaromastoffe mitberücksichtigt werden.

Leider ist auch das beste und edelste Hopfenaroma nach der Abfüllung nur von begrenzter Dauer. Hier bedarf es weiterer Arbeit, um die wissenschaftlich-technologischen Zusammenhänge in Bezug auf die Hopfenaromastoffe während der Bieralterung noch besser verstehen zu können. □

Literatur

- [1] M. Biendl, B. Engelhard, A. Forster, A. Gahr, A. Lutz, W. Mitter, R. Schmidt, C. Schönberger, Hopfen – Vom Anbau bis zum Bier, 2012
- [2] BrauKon, HopBack pellet – prototype results, 2013
- [3] Takoi, K., Koie, K., Itoga, Y., Katayama, Y., Shimase, M., Nakayama, Y., and 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 to 5058.
- [4] Narziss L., Back W., Die Bierbrauerei, Band 2: Die Technologie der Würzebereitung, 8. Auflage, 2009
- [5] C. Schmidt, M. Biendl, Headspace Trap GC-MS analysis of hop aroma compounds in beer, BrewingScience, January/February 2016 (Vol. 69)