

Hopfenbegleitbitterstoffe und ihre Bedeutung für die Qualität der Bierbittere

AKTUELLER KENNTNISSTAND | Was sind Hopfenbegleitbitterstoffe und was bedeuten sie für die Qualität der Bierbittere? Über die Frage, ob neben den α -Säuren andere Bittersubstanzen einen Beitrag zur Bierbittere leisten, liegen kontroverse Anschauungen vor. Die Bedeutung anderer Bittersubstanzen wird völlig unterschiedlich bewertet. Dieser Beitrag soll den derzeitigen Kenntnisstand gerafft darstellen.

WESENTLICHE Bittersubstanzen des Hopfens sind die α -Säuren. Sie isomerisieren beim Würzekochen, wobei je nach Kochdauer und verwendeten Hopfenprodukten bis etwa 45 Prozent der α -Säuren zu löslichen Iso- α -Säuren umgewandelt werden. Letztere sind primär für die Bittere im Bier verantwortlich. Für viele Brauereien gelten sie sogar als die einzig relevanten Bittersubstanzen im Bier. Anderen mit Hopfen dosierten Bittersubstanzen messen sie keine Bedeutung bei.

Nun enthält Hopfen neben den α -Säuren auch eine Vielzahl anderer Komponenten wie zum Beispiel die β -Säuren. Da sie in Würze nur begrenzt löslich sind, nicht isomerisieren und sich im Bier nur in Spuren finden, wird ihr sensorischer Beitrag im Bier häufig angezweifelt. Auch andere Bittersubstanzen, die in Hopfen und Bier nachweisbar sind, werden in ihrer Bedeutung für den Biergeschmack völlig unterschiedlich bewertet.

Autoren: Dr. Adrian Forster, Dr. Florian Schüll, beide HVG, Hopfenverwertungsgenossenschaft e.G., Wolnzach; Andreas Gahr, Forschungsbrauerei Hopfenveredlung St. Johann GmbH, Train

Definition von Hopfenbegleitbitterstoffen

In den letzten Jahren haben sich für Bitterstoffe im Bier, die nicht Iso- α -Säuren darstellen, verschiedene Begriffe etabliert, wie z. B. „Begleitbitterstoffe“ oder „Nicht-Iso- α -Säuren“. Im Folgenden wird der Begriff Hopfenbegleitbitterstoffe benutzt, der alle Bittersubstanzen im Bier umfasst, die keine Iso- α -Säuren darstellen. Dazu gehören folgerichtig auch unisomerisierte α -Säuren.

Bekannt ist, dass α - und β -Säuren in Hopfen bei Anwesenheit von Luft bzw. Sauer-

stoff instabil sind, womit sich zwangsläufig die Menge an Begleitbitterstoffen im Hopfen und in der Folge auch im Bier erhöht. Dieser Bereich an oxidativ gealterten Komponenten ist nicht Gegenstand der Betrachtungen. Alle Aussagen und Versuchsanstellungen basieren auf der Verwendung von „frischen“ Hopfen. Der Begriff „Frische“ ist in [1, S.152] erläutert und lässt sich vereinfacht wie folgt umschreiben: Hopfen wird nach der Ernte an Luft, also oxidativ, gelagert, bevor er innerhalb von 1 bis 8 Monaten zu einem vor Oxidation geschützten Produkt (Extrakt oder Pellets) verarbeitet wird. Geschieht die Lagerung gekühlt ($< 5^\circ\text{C}$), sind die Qualitätsverluste tolerierbar und man kann in der Folge von einem „frischen“ Produkt sprechen.

Analytik von Bitterstoffen in Hopfen und Bier

Die Methode der Wahl zur Bestimmung von Bitterstoffen ist heute die HPLC, die sich in den Anfängen mit der Bestimmung der α - und β -Säuren in Hopfen begnügte [EBC

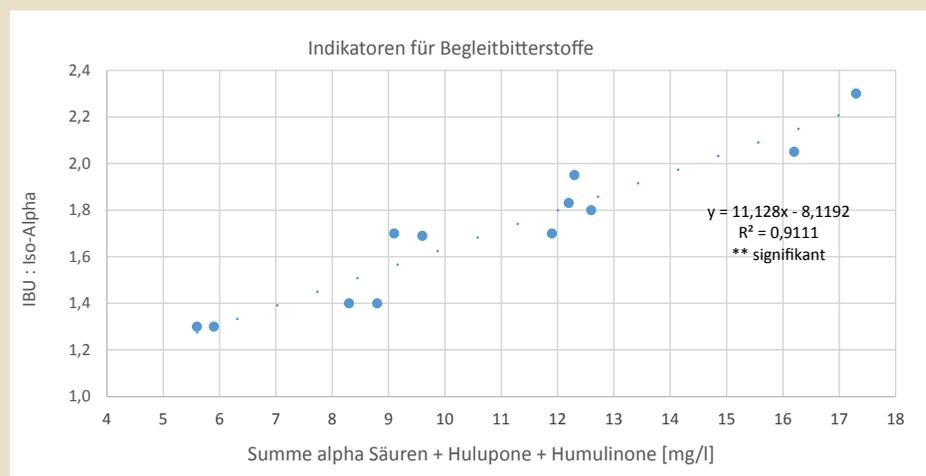


Abb. 1 IBU:Iso- α -Säuren als Funktion des Gehaltes von α -Säuren, Humulinonen und Huluponen von zwölf Bieren

BITTEREINHEITEN (IBU), ISO- α -SÄUREGEHALTE, ...

... Verhältnis IBU:Iso- α , IBU minus Iso- α = Nicht-Iso- α -Bittereinheiten und relativer Anteil dieser BU an den Gesamt-IBU

IBU	Iso- α -Säuren	IBU:Iso- α -Säuren	Nicht Iso- α -BU	% rel. Beitrag
20	20	1	0	0
25	20	1,25	5	20
30	20	1,33	10	33

Tab. 1

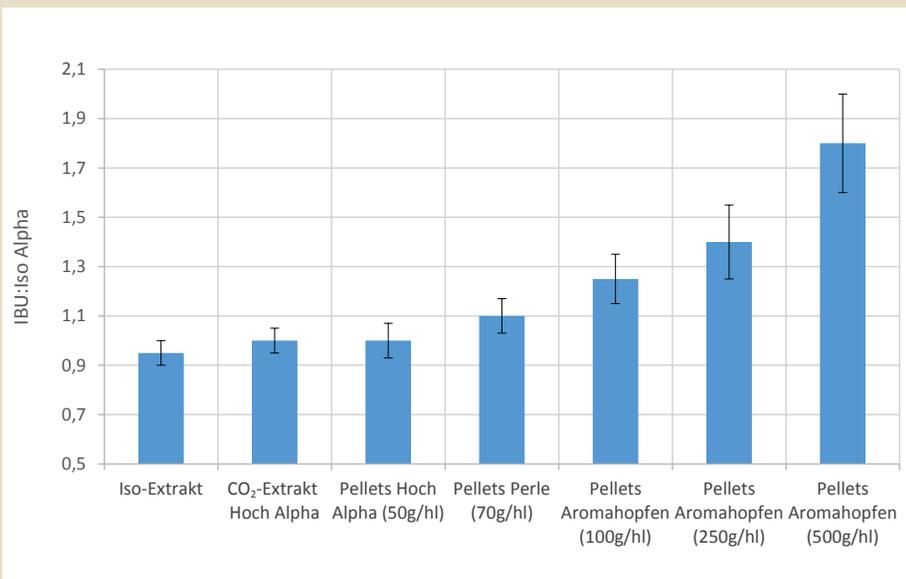


Abb. 2 Verteilung der Relation von IBU:Iso- α -Säuren bei verschiedenen Hopfungsarten

7.7]. Derzeit ist jedoch eine Trennung in eine Vielzahl von Komponenten in Hopfen und Bier möglich [2].

Wertvolle Erkenntnisse zu Hopfenbitterstoffen wurden im Arbeitskreis von T. Hofmann, TU München-Weihenstephan, erarbeitet [3, 4]. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich auch in Biendl et al. [1, S. 212 ff]. So wurden über 50 Substanzen im Bier gefunden, die sich im Wesentlichen aus folgenden Bereichen speisen:

- bereits im Hopfen vorhandene Komponenten, wie z. B. Deoxyhumulone;
- Substanzen mit polyphenolischem Charakter wie Xanthohumol, das sich zu Isoxanthohumol beim Würzekochen umwandelt;
- Substanzen, die sich z. T. während des Würzekochens aus α -Säuren bilden, wie z. B. Humulinone;
- Substanzen, die z. T. während des Würzekochens aus β -Säuren entstehen, wie z. B. Hulupone, Hulupinsäure oder Hydroxytricyclolupone.

Daneben existieren je nach der Aufteilung der Hopfengabe nicht isomerisierte α -Säuren. Bei einer Hopfengabe zu Kochbeginn sind nur Spuren von α -Säuren im Bier detektierbar, bei relevanten Dosagen bis Kochende nehmen die Gehalte bis zu einigen mg/l zu.

Die meisten dieser Substanzen wurden von Haseleu als angenehm bitter beschrieben. Auch wenn die Gehalte im Bier oft unter der jeweiligen sensorischen Schwelle liegen, sind additive und synergistische Effekte gegeben, die insgesamt zu sensorischen Wahrnehmungen führen.

Da die HPLC eine gut geeignete Methode zur Bestimmung der Hopfenbegleitbitterstoffe darstellt, aber nur wenigen Forschungsinstituten [2] und Laboratorien der Hopfenindustrie in dieser aufwendigen Form zur Verfügung steht, stellt sich die Frage, ob und gegebenenfalls welche Hilfsgrößen für die Brauereipraxis zur Verfügung stehen, um die Menge an Begleitbitterstoffen abzuschätzen.

Maßzahl für Hopfenbegleitbitterstoffe im Bier

Offenkundig ist, dass in den populärer werdenden, stark gehopften Bieren von z. B. Craft Brauern die Begleitbitterstoffe aus frischem Hopfen eine zunehmende Rolle für die Qualität der Bittere spielen. Damit bestehen zwei Probleme:

- Definition einer einfachen Methodik, die einen Indikator für die Menge an vorliegenden Nicht-Iso- α -Säuren im Bier liefert;
- Auffinden einer Kennzahl im Hopfen, die einen Zusammenhang zu dem gefundenen Indikator im Bier herstellt.

Zur Bestimmung der Bierbittere gibt es zwei EBC-Methoden. Die spezifische HPLC-Methode nach EBC 9.47 ermittelt den Gehalt an Iso- α -Säuren. Ferner existiert eine unspezifische spektralphotometrische Methode, bei der die Absorption von allen in Isooctan gelösten Substanzen bei 275 nm gemessen wird (EBC 9.8). Das sind nicht nur die Iso- α -Säuren, sondern auch α -Säuren und andere Bitterkomponenten. Das Verhältnis des unspezifischen Wertes in Form von Bittereinheiten (IBU) zum Gehalt der spezifischen Iso- α -Säuren (HPLC) stellt ein Maß für die relative Menge an Begleitbitterstoffen dar. Je größer die Differenz zwischen den unspezifischen Bittereinheiten und den spezifischen Iso- α -Säuren ist, desto mehr tragen diese sonstigen Bitterstoffe zum Messwert der IBU bei.

Zu beachten ist allerdings, dass die Relation IBU:Iso- α -Säuren keine absolute Größe darstellt. Sie liefert lediglich einen Hinweis darauf, wie hoch bei einem entsprechenden Bitterniveau der Beitrag von Begleitbitterstoffen einzuschätzen ist. Tabelle 1 soll das erläutern. Drei Biere mit unterschiedlichen IBU aber identischen 20 mg/l Iso- α -Säuren (IA) ergeben entsprechend ein Verhältnis von IBU:IA von 1,0 über 1,25 bis 1,5. Die Differenz in IBU beträgt demnach 0, 5 und 10 Bittereinheiten, die nicht Iso- α -Säuren darstellen. Der relative Beitrag dieser Nicht-Iso- α -IBU errechnet sich mit 0, 20 und 33 Prozent. Mit dieser Betrachtung kann auch der Begriff der „Nicht-Iso- α -IBU“ geprägt werden.

Aus mehreren durchgeführten Sudreihen ist in Abbildung 1 eine Serie herausgegriffen. Dabei wurde das Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren über die Gesamtmenge der von uns bestimmbaren Nicht-Iso- α -Säuren-Bitterstoffe aufgetragen. Es han-

delt sich dabei um α -Säuren, Hulupone und Humulinone. Der Zusammenhang ist hoch signifikant. Das bestätigt die getroffene Annahme, dass die Relation IBU:Iso- α -Säuren ein brauchbarer Indikator für die Menge an Begleitbitterstoffen im Bier darstellt.

Ein weiterer Zusammenhang leitet sich aus folgender empirischer Beobachtung ab: Je nach eingesetztem Hopfenprodukt und der Hopfensorte entstehen Biere mit unterschiedlichen Relationen von IBU:Iso- α -Säuren [1, S. 226]. In Abbildung 2 sind die Verhältnisse von IBU:Iso- α -Säuren, je nach verwendeter Hopfung, mit üblichen Schwankungsbreiten angegeben. Extrakt aus Hoch- α -Hopfen resultiert in Werten um 1,0. Biere, gebittert mit Hoch- α -Pellets, liegen etwas darüber (ca. 1,03). Mit Perle-Pellets ergeben sich etwa 1,1. Die Dosage von 100 g/hl traditionellen Aromasorten führt zu Werten um 1,3. Steigert man die Menge bis 500 g/hl, lassen sich Werte für IBU:Iso- α -Säuren bis zu 2,0 erzielen. Eine Verschiebung der Hopfengabe zum Kochende erhöht zusätzlich das Verhältnis. Je komplexer eine Dosage mit Aromahopfen gestaltet ist, desto mehr nehmen die Hopfenbegleitbitterstoffe zu.

Da sich nach Haseleu [3] viele der Bittersubstanzen von den β -Säuren ableiten, liegt es auf der Hand, nach einem Zusammenhang zwischen den β -Säuren in Hopfen und dem Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren zu suchen. Im Rahmen von sortenreinen Suden der CMA [5] aus dem Jahr 2005 entstanden 16 Biere. Abbildung 3 zeigt das Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren in den Bieren über die Verhältnisse der β - zu α -Säuren in den Hopfen aufgetragen. Mit dem hochsignifikanten Zusammenhang lässt sich der Bogen vom Hopfen zu den Hopfenbegleitbitterstoffen im Bier schlagen. Damit macht die Angabe der Relation β -: α -Säuren im Sortenführer Sinn [6].

Sensorische Ergebnisse zu Hopfenbegleitbitterstoffen

Die sortenreinen Sude der CMA wurden nach einem eigens entwickelten Schema verkostet. Die Teilnehmer beurteilten die Harmonie beziehungsweise Qualität der Bittere in Noten von 1 bis 10. Abbildung 4 gibt den Verlauf der sensorischen Bewertung über dem Verhältnis der Bittereinheiten zu den Iso- α -Säuren wieder. Es resultiert ein hochsignifikanter Zusammen-

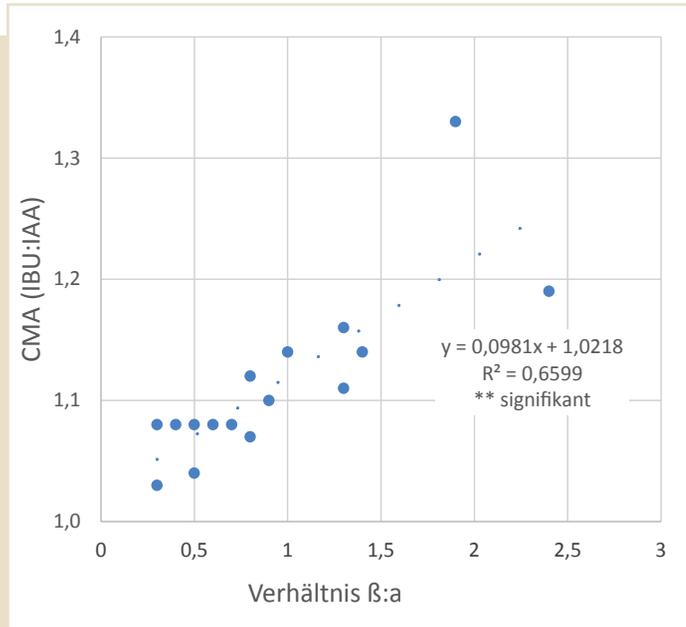


Abb. 3
Relation von IBU:Iso- α -Säuren in Bier über das Verhältnis β -: α -Säuren im Hopfen aufgetragen (16 reinsortige Biere)

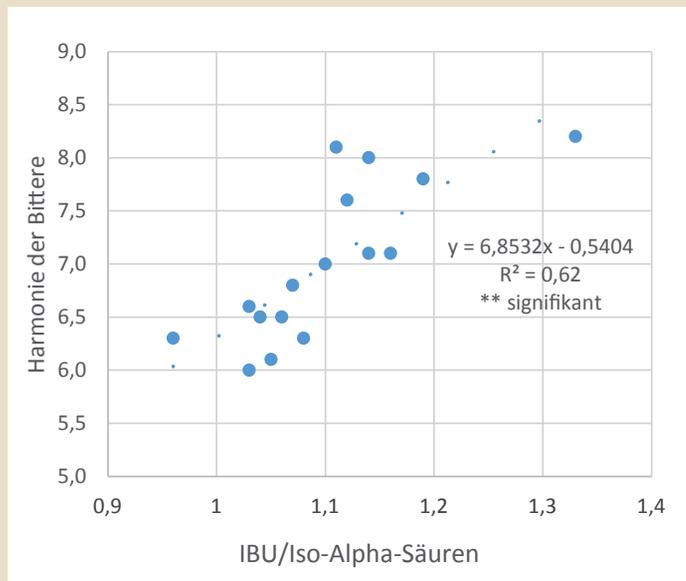


Abb. 4
Harmonie/Qualität der Bittere in 16 reinsortigen Bieren über das Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren aufgetragen

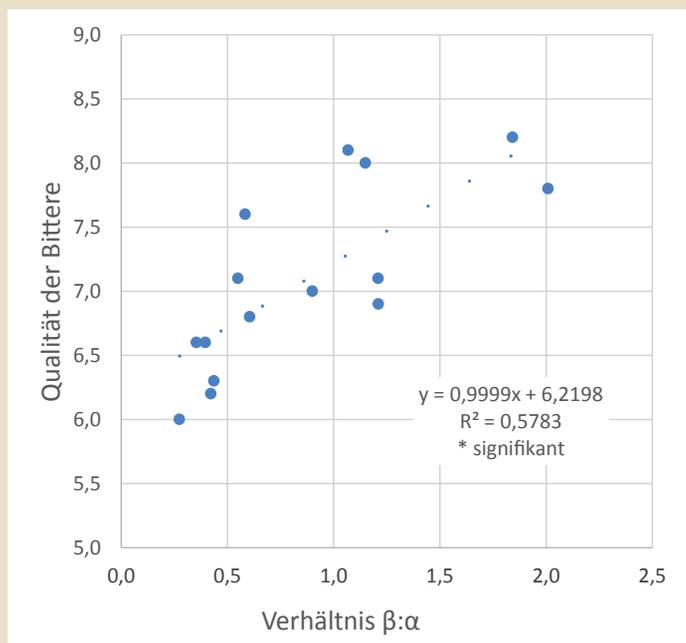


Abb. 5
Qualität der Bittere in 16 reinsortigen Bieren über das Verhältnis β -: α -Säuren der Hopfensorten aufgetragen

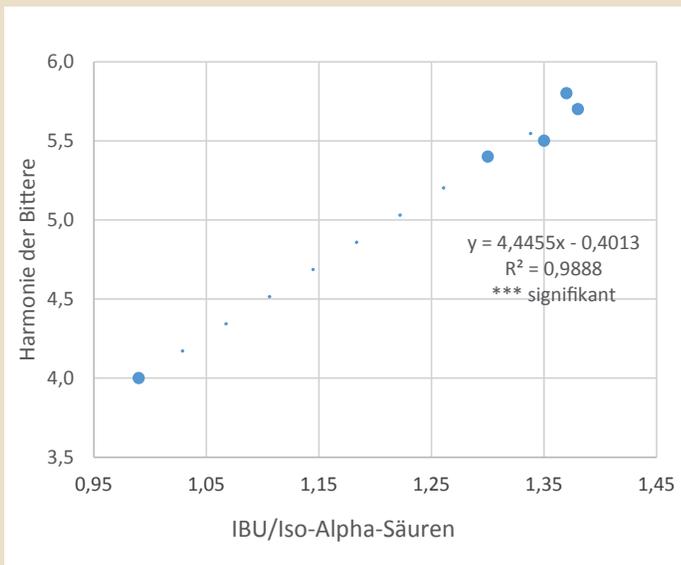


Abb. 6
Harmonie der Bittere in fünf Bieren über die Relation IBU:Iso- α -Säuren aufgetragen

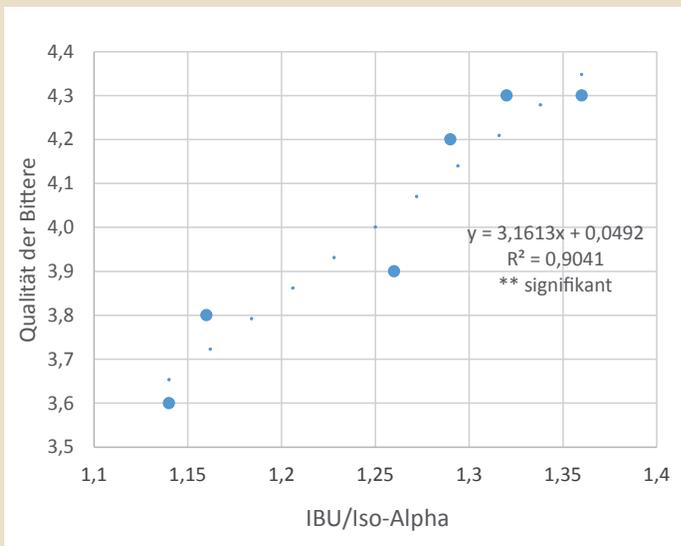


Abb. 7
Qualität der Bittere in drei Leichtbieren und drei alkoholarmeren Bieren über die Relation IBU:Iso- α -Säuren aufgetragen

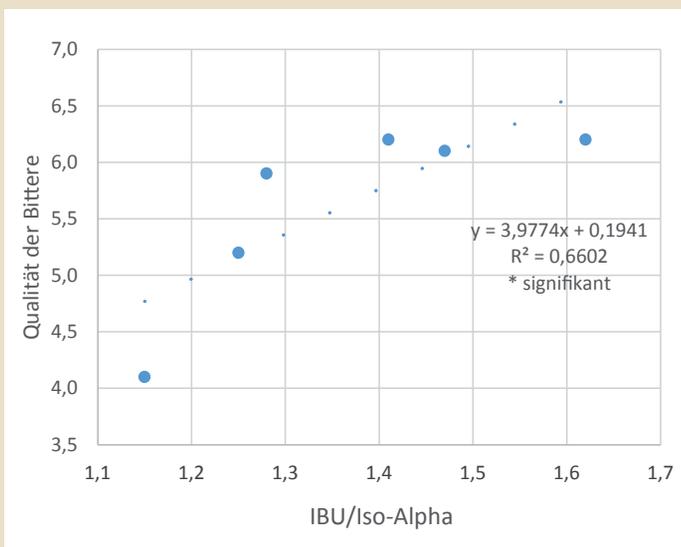


Abb. 8
Qualität der Bittere in sechs alkoholarmeren Bieren über die Relation IBU:Iso- α -Säuren aufgetragen (1. Serie)

hang. Die Harmonie der Bittere stieg also mit der Menge an Begleitbitterstoffen. Über die gute Korrelation zwischen IBU:Iso- α -

Säuren im Bier und dem Verhältnis von β - zu α -Säuren im Hopfen lässt sich der Zusammenhang zwischen der Harmonie/

Qualität der Bittere und dem β : α -Verhältnis (Abb. 5) herstellen.

Weitere sensorische Ergebnisse aus Brauversuchen können wie folgt zitiert werden: In Forster u. Gahr [7] ergeben sich fünf Wertepaare gemäß Abbildung 6. Die Versuche zeigen einen signifikanten Zusammenhang zwischen der Qualität der Bittere in Noten von 1 bis 10 und dem Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren. In Forster u. Gahr [8] sind jeweils drei Leichtbiere und alkoholarmeren Biere beschrieben. Der Zusammenhang zwischen der Qualität der Bittere nach DLG in Noten von 1 bis 5 und dem Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren ist in Abbildung 7 als hochsignifikant festgehalten.

In einer weiteren Arbeit [9] ergab sich eine Korrelation gemäß den Abbildungen 8 und 9. Die beiden Serien zur Herstellung alkoholarmerer Biere lassen ebenfalls erkennen, dass die Harmonie/Qualität der Bittere (Noten von 1 bis 10) mit steigenden Werten für die Relation IBU:Iso- α -Säuren zunimmt.

Bündelt man die Resultate aus den Abbildungen 6, 8 und 9, entsteht ein hochsignifikanter Zusammenhang zwischen der Bitterqualität und der Relation IBU:Iso- α -Säuren (Abb. 10).

Diese Brauversuche bestätigen die grundlegenden Arbeiten von Haseleu: Hopfenbegleitbitterstoffe aus frischen, oxidativ nicht geschädigten Hopfen, runden die Bierbittere ab.

Technologische Einflussfaktoren

Es gibt einige Regeln, um die Menge an Hopfenbegleitbitterstoffen zu beeinflussen:

- Die Verwendung von Hopfen mit einem höheren β : α -Verhältnis führt zu höheren Werten. Das sind im wesentlichen Aromahopfen. Neben den traditionellen Landsorten wie Saazer, Spalter, Tettnanger, Hallertauer mfr. und Hersbrucker mit einem Wert für β : α von 1,3 bis 2,4 sticht der Saphir mit 1,9 hervor. Hallertau Tradition, Spalter Select, Opal und Smaragd liegen bei 0,8 bis 1,0.
- Hochalphanhopfen werden nicht nur in wesentlich geringeren Mengen (20 bis 50 g/hl) eingesetzt. Das Verhältnis von β : α liegt zudem nur bei etwa 0,4. Damit ist das Potential von Hochalphanhopfen für relevante Mengen an Begleitbitterstoffen begrenzt.
- Kurze Kochzeiten erhöhen das Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren. Viele der Begleitbitterstoffe lösen sich aus Hopfen und be-

dürfen keiner langen Kochzeit. Dem steht eine geringere Bildung von Iso- α -Säuren gegenüber, was zu einer Betonung der Begleitbitterstoffe führt. Einer qualitativ positiven Wirkung steht allerdings eine wirtschaftlich schlechtere Ausnutzung der α -Säuren gegenüber.

■ Auch beim Hopfenstopfen gehen Bittersubstanzen ins Bier über, ohne dass Iso- α -Säuren entstehen. So wurden in ausschließlich hopfengestopften Bieren bei Dosagen von 500 g Hopfen/hl Bitterwerte von bis zu 28 IBU gemessen bei lediglich etwas über 1 mg/l Iso- α -Säuren.

Zusammenfassung

Unter Hopfenbegleitbitterstoffen können alle bitternden Substanzen des Hopfenharzes verstanden werden, die ins Bier gelangen und keine Iso- α -Säuren darstellen. In diesem Kontext sind es ausschließlich Komponenten, die nicht durch oxidative Alterung entstehen, sondern auf frischem Hopfen basieren. Dabei handelt es sich um eine Vielzahl von Bitterstoffen, die direkt aus Hopfen löslich sind oder sich beim Würzekochen aus z. B. α - und β -Säuren bilden.

Der Mehrzahl dieser Substanzen wird sensorisch positiv bewertet. Sie nehmen der Bittere von Iso- α -Säuren die Härte und den anhängenden Charakter und tragen positiv zur Qualität/Harmonie der Bierbittere bei. Ein Indikator für die Menge an Begleitbitterstoffen in Bier stellt das Verhältnis der unspezifischen spektralphotometrisch ermittelten EBC-Bittereinheiten zu den mittels HPLC spezifisch gemessenen Iso- α -Säuren dar. In Bieren mit einer ausschließlichen Dosage von Hochalphahopfen bei Kochbeginn entsprechen die Bittereinheiten den Iso- α -Säuren, das Verhältnis IBU zu Iso- α -Säuren beträgt also 1,0.

Mit Aromahopfen in mehreren Gaben komplex gehopfte Biere weisen dagegen deutlich höhere Bittereinheiten als Iso- α -Säuren auf. Das Verhältnis IBU:Iso- α -Säuren kann bis über 2,0 ansteigen. In diesem Fall umfassen die Nicht-Iso- α -Bittereinheiten eine ähnliche Menge wie die Iso- α -Bittereinheiten, ein wesentlicher Teil der Bittereinheiten speist sich also aus Begleitbitterstoffen.

Die beschriebenen Sudreihen haben gezeigt, dass die Bittere von Bieren mit höheren Relationen von IBU:Iso- α -Säuren weniger hart und anhängend ist, insgesamt also harmonischer und angenehmer zum Tragen kommt.

Abb. 9
Qualität der Bittere in sechs alkoholarmen Bieren über die Relation IBU:Iso- α -Säuren aufgetragen (2. Serie)

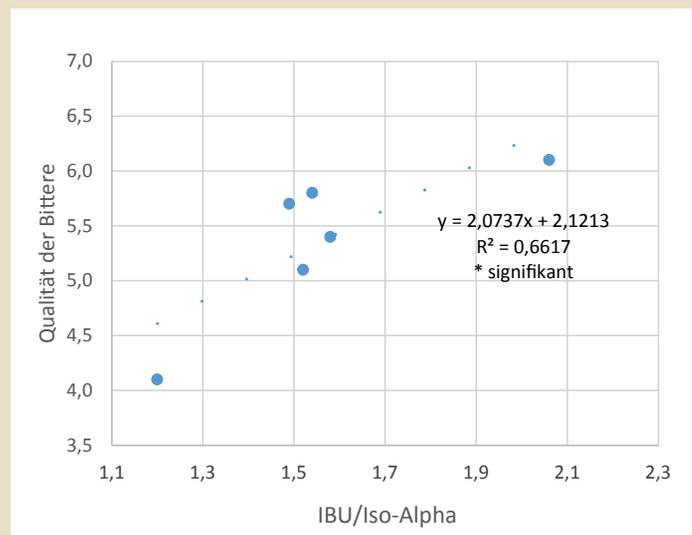
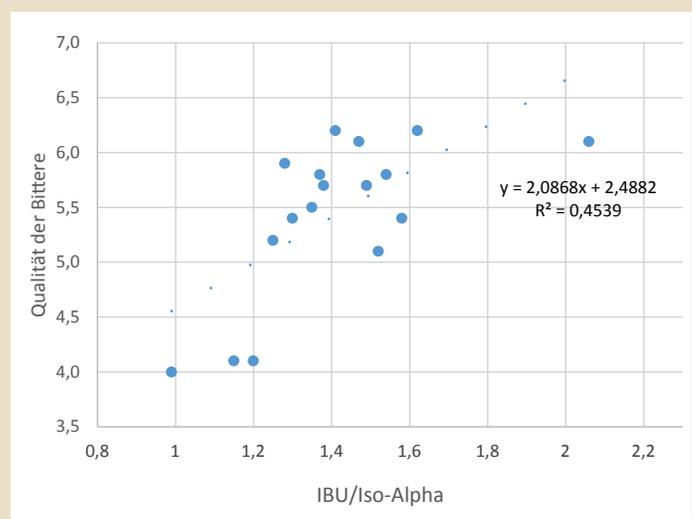


Abb. 10
Zusammengefasste Darstellung aller Biere aus Abbildung 6, 8 und 9 mit insgesamt 17 Bieren



Der Einsatz deutlicher Mengen an Aromahopfen, auf mehrere Gaben verteilt, beeinflusst nicht nur das Aroma des Bieres, sondern wirkt sich auch auf eine Abrundung der Bittere aus. ■

Literatur

1. Biendl, M.; Engelhard, B.; Forster, A.; Gahr, A.; Lutz, A.; Mitter, W.; Schmidt, R.; Schönberger, C.: Hopfen – Vom Anbau bis zum Bier; Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, 2012.
2. Dresel, M.; Vogt, C.; Dunkel, A.; Hofmann, T.: „The Bitter Chemodiversity of Hops (*Humulus lupulus*L.)“, J. Agric. Food Chem. 64 (41), 2016, S. 7789-7799.
3. Haseleu, G.: „Sensorische, strukturanalytische und quantitative Studien zu Bitterstoffen aus Hopfen (*Humulus lupulus* L.) und deren Beitrag zum Bittergeschmack von Bier“, Dissertation, TU-München, 2010.
4. Haseleu, G.; Intelmann, D.; Hofmann, T.: „Structure, determination and sensory evaluation of novel bitter compounds formed from beta-acids of hop (*Humulus lupulus* L.) upon wort boiling“, Journal of Food Chemistry, 2009, S. 71-81.
5. Hopfen aus Deutschland, Sortenmappe der Centralen Marketing-Gesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft (CMA), 2005.
6. Verband Deutscher Hopfenpflanzer e.V. (Hrsg.): Hops from Germany – Pocket Guide, 2017.
7. Forster, A.; Gahr, A.: „Der Einfluss der Hopfung auf die Bierqualität“, BRAUWELT Nr. 48-49, 2010, S. 1547-1551.
8. Forster, A.; Gahr, A.: „Aromahopfen und die Herstellung von Bieren mit reduziertem Alkoholgehalt“, BRAUWELT Nr. 18, 2011, S. 562-566.
9. Forster, A.; Gahr, A.: „Die Herstellung und Hopfung alkoholarmer Biere“, BRAUWELT Nr. 14-15, 2013, S. 397-406.