

Von Hopfen, Filtern und wertvollen Ölen

EINZIGARTIGE NOTE | Flüchtige Öle und Aromastoffe in den Hopfendolden sind dafür verantwortlich, dass Bier eine besondere und einzigartig würzige Note hat. Die Konzentration der Hopfenöle in Bier zu erhalten ist demnach eine wesentliche Aufgabe im Brauprozess. Dieser Artikel untersucht den Einfluss der Schichtenfiltration auf die Konzentration von Hopfenölen.

HOPFEN, EINE PFLANZE aus der Familie der Hanfgewächse, ist seit vielen Jahrhunderten einer der Grundstoffe beim Bierbrauen. Er verleiht unter anderem dem „kühlen Blondem“ nicht nur die besondere Geschmacksnote, sondern auch die Würze. Verantwortlich dafür sind eine Vielzahl an flüchtigen Ölen und Aromastoffen in den Hopfendolden – ähnlich denen in Blumen, Parfüms und Gewürzen –, die den angenehmen und „hopfigen“ Geruch verleihen. Obwohl der Anteil an diesen Ölen bei nur etwa 0,5 - 3 Prozent liegt, sind sie doch für das Aroma entscheidend. Im fertigen Bier können wir noch eine Konzentration von 10 ppm = 0,001 Prozent deutlich riechen. Schon bei der Filtration gilt es diese wertvollen Aromen bestmöglich zu erhalten.

Der Charakter des Hopfens

Hopfen ist nach Menge, Sorte und Anbaugbiet für den Brauer ein wichtiger Rohstoff.



Autor: Dr. Ilona Schneider, Dipl.-Oenologin, Team Leader Product Management Beverage Treatment and R&D, Eaton Technologies GmbH, Langenlonsheim

um den Charakter eines Bieres zu beeinflussen [5]. Dies betrifft einmal die Bittere des Bieres, die nach den sogenannten „EBC-Bittereinheiten“ (BE) oder häufig auch nach dem Gehalt an Iso- α -Säuren (den Isomeren der Haupt-Bitterkomponente des Hopfens, den α -Säuren) gemessen wird. Eine zweite Gruppe von Bittersäuren, die β -Säuren, sind unter den Bedingungen des Sudprozesses fast nicht löslich. Jedoch sind ihre Oxidationsprodukte, die β -Weichharze, löslich und tragen mit ihrer milden Bittere ebenfalls zum Bittergeschmack eines Bieres bei [4]. Bei der Charakterisierung der Bitter-Säuren ist das Verhältnis von β : α -Säuren eine wichtige Kennzahl zur Beschreibung eines Hopfens [3].

Neben der Bittere des Bieres ist in zunehmendem Maße sein Hopfenaroma von Bedeutung. Die dafür zuständigen flüchtigen Substanzen sind Terpenkohlenwasserstoffe (Mono- und Sesquiterpene) oder gehö-

ren der Sauerstoff-Fraktion an (Alkohole, Aldehyde, Ester, Ketone u. a.), und sind wiederum für die einzelnen Hopfensorten spezifisch. Die Terpene Myrcen, Humulen, β -Caryophyllen, Farnesen, α - und β -Selinene und Selinadien erlauben eine Gruppierung der Hopfen: Bitter- und Hoch- α -Sorten weisen deutlich über 40 Prozent Myrcen auf, ebenso ist der Ester Methylbutylisobutyrat typisch mit einem Myrcenanteil von 1,5 - 3,5 Prozent. Aromahopfen weist 30 Prozent oder weniger Myrcen auf, Farnesen ist in den Hopfen des Saazer Formenskreises signifikant, die „Posthumulene“ wie Selinene etc. beim Hersbrucker Hopfen und dessen Abkömmlingen [5]. Doch findet man die Terpene nach dem üblichen Brauprozess nur in äußerst geringen Mengen im fertigen Bier. Dagegen sind die Alkohole wie z. B. Linalool, Terpeneol, Geraniol sowie einige Ester in bedeutenderen Mengen nachweisbar [5].

Die Hopfenaromen werden als „flüchtige Öle“ bezeichnet. Sie neigen also dazu, mit der Zeit aus dem Hopfen und aus dem Bier zu verschwinden, einerseits durch Verdunstung, andererseits durch Oxidation. Gegen beides helfen die gleichen Methoden wie sie auch bei den α -Säuren angewendet werden: kühl lagern und die Säckchen möglichst luftdicht und mit wenig enthaltener Luft verschließen. Auch später in der Flasche können die Aromen verloren gehen, indem

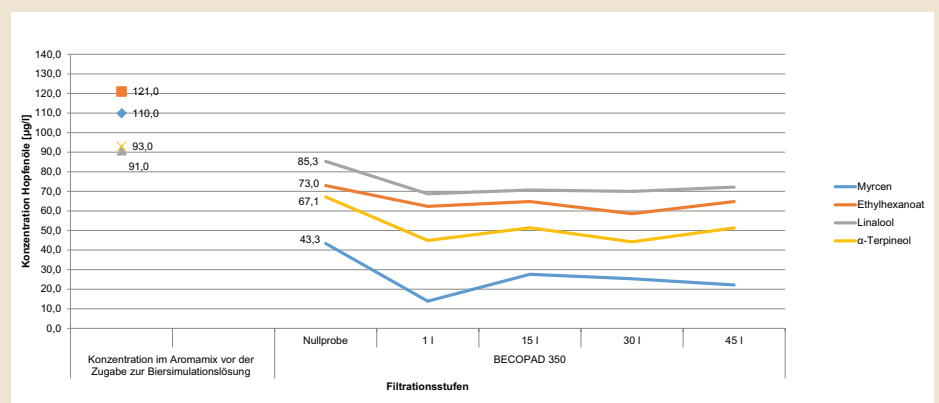


Abb. 1 Konzentrationsverlauf von Hopfenöl-Aromen in Biersimulationsmodell-Lösung

sie mit dem Restsauerstoff reagieren. Aus diesem Grund sollte man bei der Filtration und bei der Abfüllung darauf achten, dass so wenig Sauerstoff wie möglich in das Bier gelangt.

Die Aromen des Hopfens

Myrcen ist mengenmäßig der wichtigste Inhaltsstoff des Hopfenöls, der sich in fast jeder Hopfensorte befindet. Der Gehalt kann 20 bis 70 Prozent des Gesamtöls betragen. Myrcen ist höchst flüchtig und daher in der Würzekochung sehr ineffektiv, da er bereits innerhalb von wenigen Minuten ausgedampft ist. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit und auch der geringen Löslichkeit ist er in normal gehopften Bieren in Spuren von wenigen µg/l vorhanden. In hopfengestopften Bieren hingegen sind Mengen von 20 bis 200 µg/l zu messen, je nach verwendeter Hopfensorte und -menge. Die Geschmacksschwelle für Myrcen beträgt zwischen 30 und 100 µg/l. Die Aromabeschreibung ist äußerst breit gefächert und reicht von harzig, pinienartig, kräuterartig, grün und würzig bis hin zu zitrusartig und blumig [1].

Ethylhexanoat findet man in frischen, geschnittenen Ananasfrüchten. Es wird entsprechend auch in die Gruppe der Fruchtester klassifiziert. Der Geruchsschwellenwert ist mit 1,5 µg/l sehr gering, es werden ein tropisches Fruchtaroma und blumige Aromanoten assoziiert [2].

Linalool wird als Schlüsselkomponente und Indikatormolekül für das Hopfenaroma gesehen. Linalool hat einen direkten Einfluss auf das Bieraroma. Wenn der Geruchsschwellenwert 8 bis 80 µg/l überstiegen wird, werden Zitrusnoten und ein blumig-fruchtiges Aroma assoziiert [2].

Das α-Terpineol alleine leistet keinen direkten Beitrag zum Hopfenaroma. Erst in Kombination mit anderen Hopfenaromastoffen wie β-Caryophyllen oder Humulen kann es zu einer Intensivierung des Hopfenaromas beitragen. Das Aroma von α-Terpineol wird als blumig und zitrusartig beschrieben [2].

Tabelle 1 zeigt die Schwellenwerte ausgewählter Hopfenaromastoffe unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus [2].

Einfluss der Schichtenfiltration

Die flüchtigen und aromagebenden Öle müssen so gut wie möglich erhalten bleiben, um dem Bier seinen besonderen Geschmack zu verleihen. Entsprechend sollten alle Prozessschritte auf maximalen Aromaerhalt

SCHWELLENWERTE AUSGEWÄHLTER HOPFEN-AROMASTOFFE

Substanzen	Schwellenwerte* in µg/l	Schwankungsbreiten** in µg/l
Linalool	27,1	5; 27; 80; 100
α-Terpineol	1075,6	2000
Myrcen	118,8	10; 30; 125
Ethylhexanoat	1,5	

* Ermittelte Werte im Rahmen der Doktorarbeit

** Werte aus der Fachliteratur

Tab. 1

optimiert sein. Ein wichtiger Prozessschritt ist die Filtration. Um zu ermitteln, welchen Einfluss die Schichtenfiltration auf die Konzentration von Hopfenölen in Biersimulationsmodell-Lösung und in Bier hat, wurde dies in an der VLB, der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin untersucht.

Die Versuche wurden mittels eines Beco Compact® Plate 200-Schichtenfilters (20 x 20 cm) mit Becopad 350-Tiefenfilterschichten (s. Abb. 1 - 3) und einer kieselgurhaltigen Tiefenfilterschicht (s. Abb. 3) bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 200 l/m²/h durchgeführt. Der Filtrationsdurchsatz betrug 13,6 l/m². Die Analyse der Filtratproben erfolgte mittels einer Flüssig-Flüssig-Extraktion (je dreifach) unter der Verwendung von ²H₃-Myrcen, ²H₅-Linalool und ¹-¹³C-Ethylhexanoat als interne Standards. Die Analyse der Extrakte erfolgte mittels GC-MS/MS im Multiple Reaction Monitoring Mode.

Der Aromamix setzte sich wie folgt zusammen: Von den Substanzen Linalool,

α-Terpineol, Myrcen und Ethylhexanoat wurden jeweils 100 µg/l in eine Biersimulationsmodell-Lösung (95 % Wasser, 5 % Ethanol und Phosphatpuffer auf pH 4,3) und einem Bier zugegeben.

Die Probenahme erfolgte zuerst vor der Filtration, welche als Nullprobe bezeichnet wurde, und dann nach den Filtrationsstufen 1 Liter Filtrat, 15 Liter Filtrat, 30 Liter Filtrat und 45 Liter Filtrat.

Abb. 1 zeigt, dass abhängig vom untersuchten Hopfenaroma die Wiederfindungsraten in der Biersimulationsmodell-Lösung sehr unterschiedlich sind. In der Nullprobe bewegen sie sich für Ethylhexanoat (60,3 %), Linalool (93,7 %) und α-Terpineol (72,2 %) auf ähnlichem Niveau. Die Wiederfindungsrate von Myrcen ist mit 39,4 % deutlich niedriger, was sehr wahrscheinlich auf die schlechte Wasserlöslichkeit des Stoffes zurückzuführen ist.

Die Analyse der Filtratproben ergab eine leichte Reduktion der Aromakomponenten Linalool und Ethylhexanoat nach dem ers-

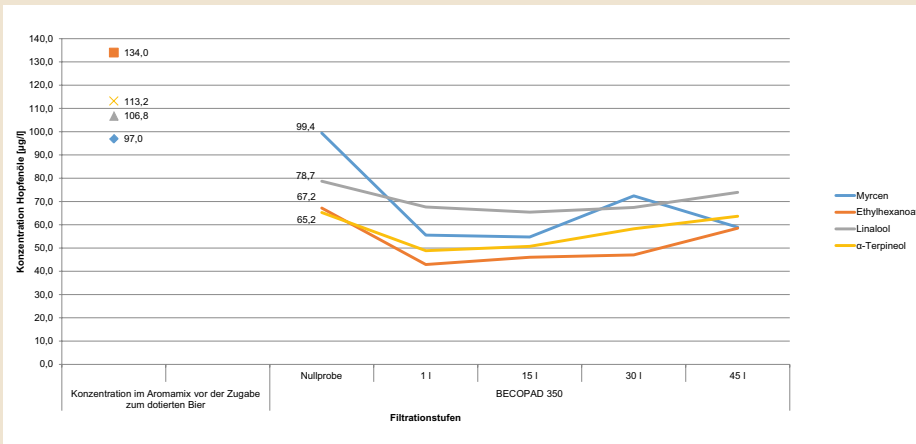


Abb. 2 Konzentrationsverlauf von Hopfenöl-Aromen in dotiertem Bier filtriert mit Becopad 350-Tiefenfilterschichten

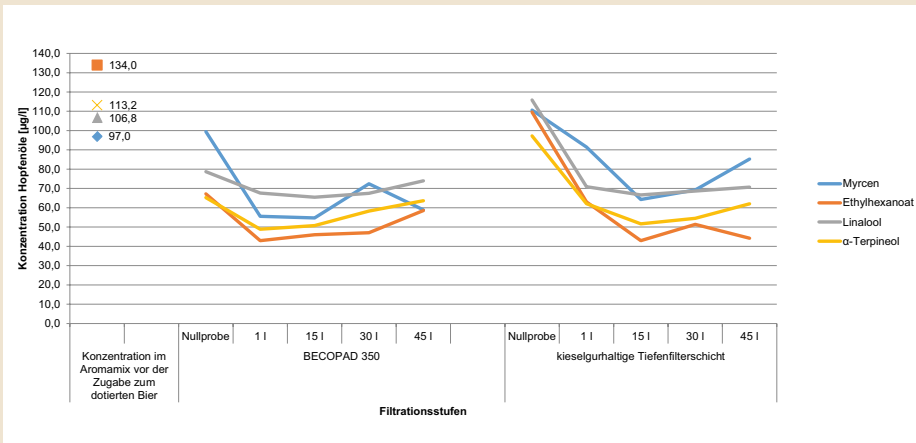


Abb. 3 Konzentrationsverlauf von Hopfenöl-Aromen in dotiertem Bier, filtriert mit Becopad 350-Tiefenfilterschichten und einer kieselgurhaltigen Tiefenfilterschicht



Becopad-Tiefenfilterschichten in der Praxis

alle Bilder ©Eaton

ten Liter und eine zügige Stabilisierung der Konzentration im weiteren Filtrationsprozess. Stärker ist die Reduktion von Myrcen und α-Terpineol. Nach der Stabilisierungsphase schwanken die gemessenen Konzentrationen der Hopfenaromen zwischen 5 und 10 µg/l.

Um den Einfluss und das Zusammenspiel zwischen den Aromen des Hopfens und den Bierinhaltsstoffen zu analysieren, wurde der gleiche Versuchsaufbau mit dotiertem Bier durchgeführt. Hierzu wurde einem Bier der gleiche Aromamix zugegeben und anschließend mit Becopad 350-Tiefenfil-

terschichten filtriert. In Abbildung 2 sind die Konzentrationsverläufe der zugesetzten Aromen im dotierten Bier dargestellt. Die Wiederfindungsraten der einzelnen Hopfenaromen sind unterschiedlich zu denen der Biersimulationsmodell-Lösung. Myrcen konnte zu 102,5 Prozent im Vergleich zur Ausgangskonzentration im Aromamix nachgewiesen werden. Die Wiederfindungsrate von Ethylhexanoat lag bei 50,1 Prozent, von Linalool bei 73,7 Prozent und von α-Terpineol bei 57,6 Prozent.

Das Bild der Konzentrationsentwicklung während des Filtrationsverlaufes zeichnet sich einheitlich ab. Nach der 1-Liter-Filtratprobe stabilisiert sich die Konzentration der Aromastoffe Ethylhexanoat, Linalool und α-Terpineol und steigt wieder leicht an. Der Konzentrationsverlauf von Myrcen ist durch einen deutlichen Abfall von 102,5 µg/l auf 57,3 µg/l gekennzeichnet und stabilisiert sich im weiteren Filtrationsverlauf.

In Abbildung 3 ist der direkte Vergleich zwischen der Filtration mit einer Becopad-Tiefenfilterschicht und einer konventionellen, kieselgurhaltigen Tiefenfilterschicht abgebildet. Obwohl dem Bier die gleiche Aromamix-Konzentration zugegeben wurde, sind die Ausgangskonzentrationen, die Nullproben und entsprechend die Wiederfindungsraten unterschiedlich.

Bei der Filtration mit einer kieselgurhaltigen Tiefenfilterschicht wurde trotz der höheren Ausgangskonzentration des Aromastoffs Ethylhexanoat von 109,6 µg/l in der 15-Liter-Filtratprobe ein Abfall auf 43,0 µg/l analysiert. Dieser Abfall wurde auch für Linalool von 115,9 µg/l auf 66,6 µg/l und für α-Terpineol von 106,8 µg/l auf 67,2 µg/l nachgewiesen. Die Ausnahme stellt Myrcen mit einem Abfall von 110,6 µg/l auf 64,3 µg/l dar.

Die Versuchsergebnisse belegen, dass die Konzentration der Hopfenöle durch die Filtration mit Becopad 350-Tiefenfilterschichten nach dem ersten Liter leicht reduziert wird. Diese Reduktion ist auf die Adsorptionskapazität der Tiefenfilterschicht zurückzuführen. Da diese Tiefenfilterschicht ausschließlich aus hochreiner Zellulose besteht und nur schwach adsorptiv wirkt, setzt die Adsorptionssättigung und damit die Stabilisierungsphase sehr schnell ein und es werden keine weiteren wertgebenden Aromen wie das prägnanteste Aroma Linalool zurückgehalten. Die kieselgurhaltige Filterschicht reduziert die

Konzentration der Hopfenöle im größeren Umfang weit über die 1-Liter-Filtratprobe hinaus bis hin zu 15 Litern Filtrat. Diese Ergebnisse können auf die höhere Adsorptionskapazität der zugesetzten mineralischen Bestandteile in den Filterschichten zurückgeführt werden. Durch die stärkere adsorptive Kapazität stellt sich die Stabilisierungsphase erst viel später und nach höheren Aromaverlusten ein.

Anhand der Versuchsergebnisse ist zudem zu erkennen, dass die Verluste vornehmlich durch die molekularen Eigenschaften (Molekülgröße, Polarität) beeinflusst werden. Da es sich bei Myrcen um einen reinen Kohlenwasserstoff handelt, ist der hydrophobe Charakter ein möglicher Erklärungsansatz. Bei dem sauerstoffhaltigen Ester (Ethylhexanoat) und den Terpenalkoholen (Linalool, α -Terpineol) sind die Unterschiede bezüglich der absoluten Werte nicht signifikant. Inwieweit es durch die Zugabe des Aromamixes teilweise zu Reaktionen mit Bierinhaltsstoffen und damit eventuell zu analytischen Markierungen kommt, ist im Rahmen dieser Untersuchungen nicht behandelt worden.

■ Fazit

„Die Aromen im Hopfen beschenken einen geschmackvollen Tropfen“, so oder so ähnlich könnte ein Sprichwort lauten. Fakt ist, dass die wertvollen Hopfenöle dem Bier seine typische Würze und Bittere verleihen und diese demnach auch nach dem Filtrationsprozess noch in höchstmöglicher Konzentration vorhanden sein sollen. Dies wird beispielsweise durch die Becopad-Tiefenfilterschichten ermöglicht, denn sie zeichnen sich durch eine deutlich geringere Adsorptionskapazität aus, nehmen dadurch nur eine geringe Konzentration der Aromastoffe zu Beginn des Filtrationsprozesses auf und ermöglichen nach kurzer Zeit eine stabile Filtration. Dadurch bleibt nicht nur eine hohe Konzentration an Aromen erhalten, es wird zudem die Gefahr reduziert, dass ein Wert während einer zu langen Adsorptionsphase so weit abfällt, dass er unter den Geruchsschwellenwert sinkt. Geschieht dies, ist das Aroma für das Bier verloren. Denn, wie eingangs erwähnt, sind die Aromen nicht chemisch ersetzbar und können auch dementsprechend nicht auf künstlichem Wege hinzugefügt werden. Das A und O ist also eine Filterschicht, die die Konzentration der Hopfenöle im Bier bestmöglich erhält. ■

■ Quellenangaben

1. Barth: „Humulus lupulus und andere bittere Wahrheiten“. Abgerufen von: http://www.barthhaasgroup.com/johbarth/images/pdfs/2012_06_myrcen.pdf.
2. Hanke, S.: „Untersuchungen zum Einfluss der Hopfungstechnologie auf die Geschmacksstabilität und Harmonie untergäriger Biere“, Technische Universität München, Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie, 2009.
3. Mitter W.; Kaltner, D.; Steiner, S. H.; Lamberts, T.: „Influence of different boiling systems on the development of bitter and aroma substances“, BRAUWELT International Nr. 3, 2007, S. 148-152.
4. Mitter W.; Cocuzza S.: „Dry Hopping – A study of various parameters“, BBII 4/2013, S. 70-74.
5. Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg, Karlsruhe und Außenstelle Tettnang: „Hopfen 2015“, Bayrisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 2015, S. 23 - 26.