

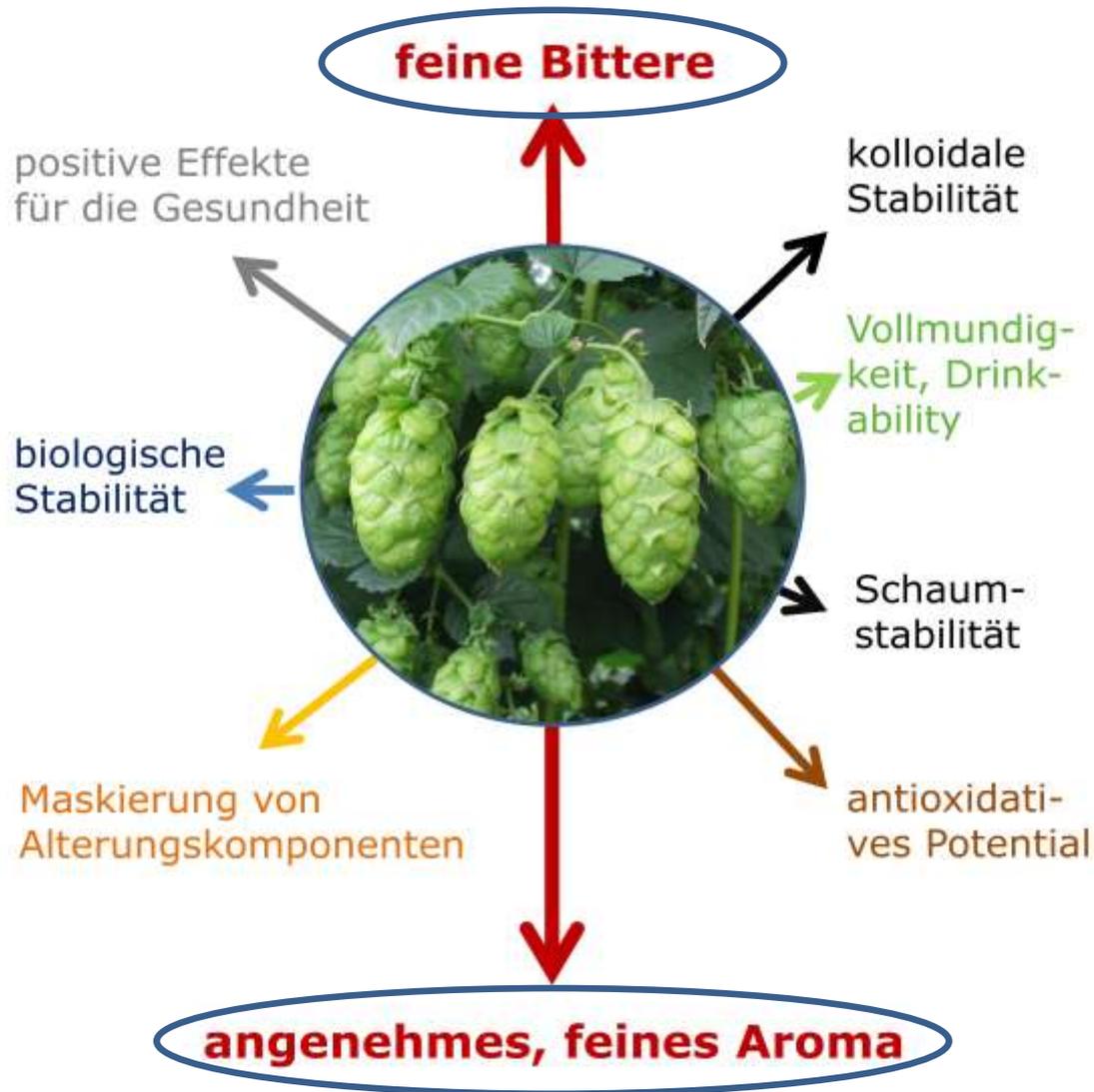
# „Was beeinflusst das Hopfenaroma – eine analytische und sensorische Annäherung“

Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung

**Klaus Kamhuber**  
Arbeitsgruppe Hopfenanalytik IPZ 5d



# Was bewirkt der Hopfen im Bier ?



# Die wertgebenden Inhaltsstoffe in der Reihenfolge ihrer Bedeutung

---

● alpha-Säuren

● ätherische Öle

● Polyphenole



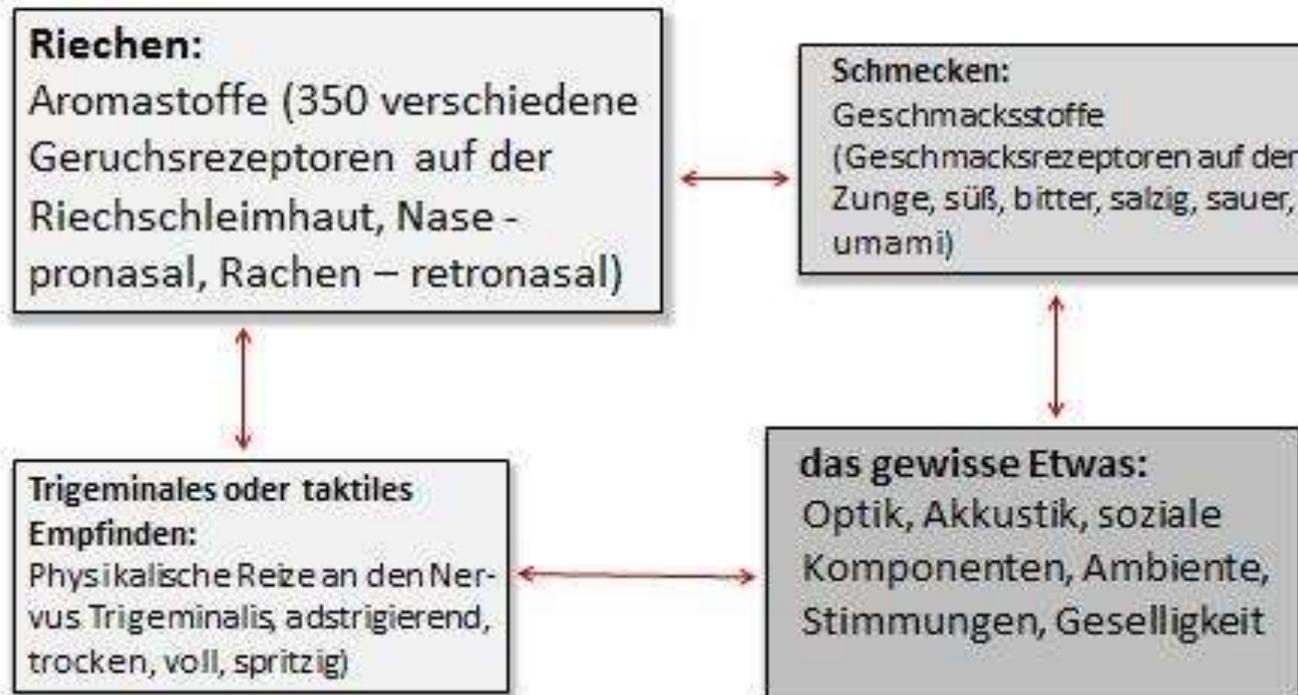
# Die wertgebenden Inhaltsstoffe in der Reihenfolge ihrer Bedeutung

---

- alpha-Säuren
- ätherische Öle
- Polyphenole



# Essen und Trinken ist ein ganzheitliches Erlebnis



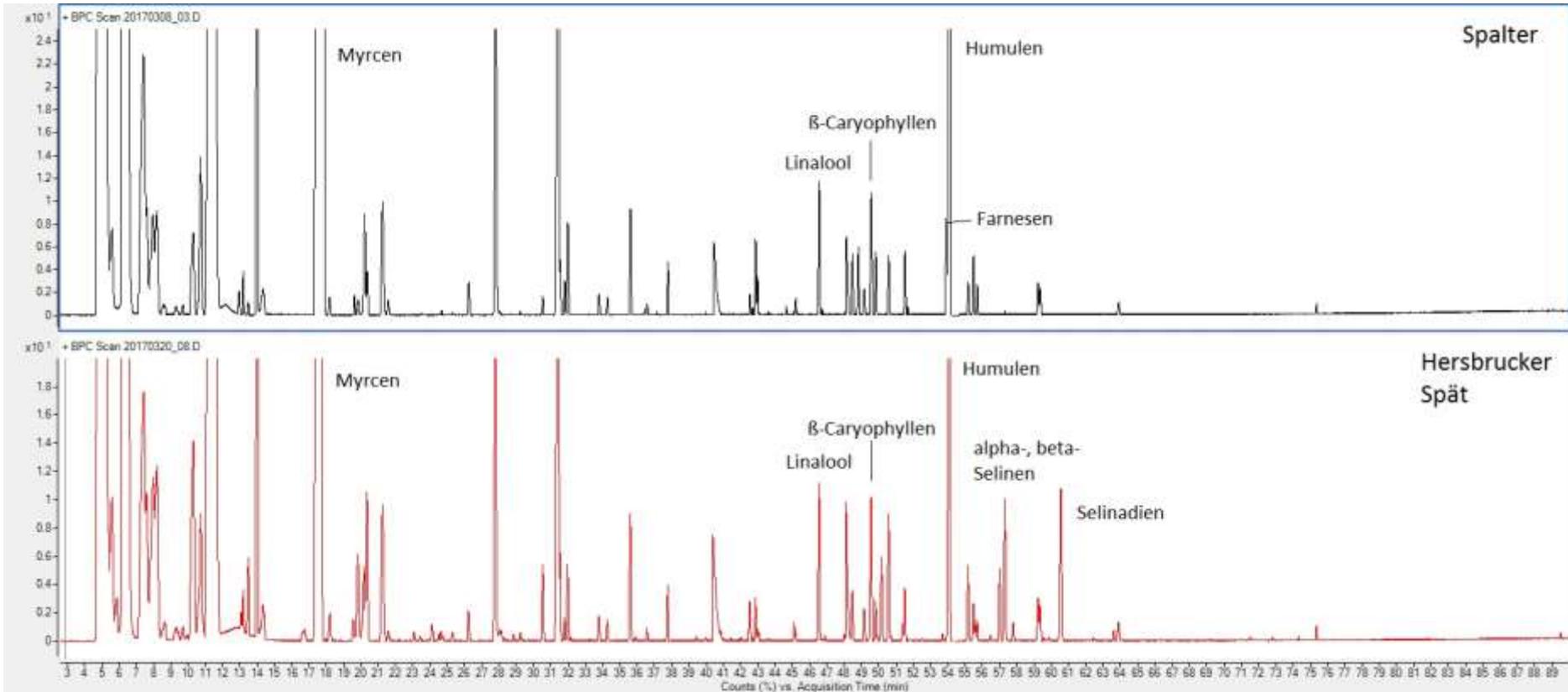
# Identifizierung von Ölkomponenten mit GC-MS



# Identifikation von 143 Einzelsubstanzen (mehr als 99 % aller Aromakomponenten)

Substanz	RT	Substanz	RT	Substanz	RT	Substanz	RT
1) 2-Methyl-4-pentanon	10,36	38) Methyl-heptanoat	25,55	75) Citronellal	42,32	112) Methyl-geraniat	55,94
2) 3-Methyl-2-pentanon	10,58	39) p-Cymen	26,55	76) alpha-Copaen	42,85	113) 2-Dodecanon 1	56,40
3) α-Pinen	10,85	40) β-Terpinol	27,40	77) Pelargonsäuremethylester	43,08	114) Valencen	56,75
4) α-Thujen	11,02	41) 2-Methylbutyl-2-methylbutyrat	27,42	78) 2-Decanon	43,20	115) Epizonaren	56,85
5) 2-Methyl-3-buten-2-ol	11,48	42) Oenanthsäure-methylester	28,05	79) β-Citral	43,84	116) α-Copaen	57,05
6) Camphen	12,44	43) Tridecan	28,45	80) Farnesol	43,84	117) β-Selinen	57,27
7) Dimethyldisulfid	13,05	44) Amylisovalerat	28,64	81) S-Methyl-heptanethionat	44,00	118) Zingiberen	57,39
8) Propionsäure-isobutylester	13,15	45) 2-Octen-4-on	29,05	82) β-Bourbonen	44,60	119) α-Selinen	57,56
9) Hexanal	13,44	46) Acetol	29,58	83) 2-Nonanol	44,90	120) Citral	58,06
10) Isobutyl-isobutyrat	13,62	47) 3-Methyl-2-buten-1-ol	30,68	84) Benzaldehyd	45,29	121) α-Gurjunen 2	58,07
11) β-Pinen	14,10	48) int. Standard	31,60	85) α-Gurjunen 1	45,34	122) α-Farnesen	59,00
12) Isobutanol	14,40	49) 2-Pentensäure-3-ethylmethylester	31,80	86) Methyl-4-nonenat	45,40	123) Geranylacetat	59,46
13) Isoamylacetat	15,40	50) Methyl-2,4-dimethylheptanoat	31,92	87) Isobuttersäure-octylester	46,40	124) β-Cadinen	59,50
14) 3-Penten-2-on	16,45	51) 6-Methyl-5-hepten-2-on	32,05	88) Linalool	46,70	125) γ-Cadinen	59,63
15) S-Methyl-thiobutyrtat	16,60	52) Methyl-6-methylheptanoat	32,25	89) Geranylvinylether	46,88	126) 3,7-Selinadien	59,86
16) Myrcen	18,00	53) 1-Hexanol	33,00	90) 2-Undecanon	46,94	127) Curcumen	60,55
17) Buttersäure-2-methyl-isobutylester	19,20	54) S-Methyl-hexanethionat 2	33,00	91) β-Cedren	48,35	128) Methylsalicylat	60,79
18) α-Terpinen	19,35	55) hop ether	34,07	92) 2-Methyl-3-pentanol	48,60	129) α-Cadinen	61,01
19) Hexansäure-methylester	20,00	56) Isocyclocitral	34,55	93) Isobuttersäure	48,75	130) α-Muurolen	61,61
20) Propionsäure-2-methylbutylester	20,20	57) Essigsäure-heptylester	34,70	94) alpha-Bergamoten	49,10	131) 3,6-Dodecadiensäure-methylester	61,96
21) 2,3-Dimethyl-3-buten-2-ol	20,38	58) Dimethyltrisulfid	35,15	95) β-Cubeben	49,50	132) Tridecanon	62,67
22) 3-Methylbutyl-isobutyrtat	20,48	59) 4-Mercapto-4-methyl-2-pentanon	35,40	96) β-Caryophyllen	49,90	133) Geranyl-isobutyrtat	62,84
23) Limonen	20,58	60) 3-Hexenol	35,45	97) β-Caryophyllen_int	49,90	134) Elixen	63,92
24) 2-Methylbutyl-isobutyrtat	20,70	61) 2-Nonanon	35,75	98) Undecanon	50,03	135) Calamenen	64,20
25) Prenal	21,40	62) Caprylsäuremethylester	35,90	99) Aromadendren	50,45	136) Geraniol	64,95
26) β-Phellandren	21,40	63) Nonanal	36,10	100) 5,5-Dimethylfuranon	50,74	137) Tetradeconon	69,49
27) 2-Methylbutanol	21,74	64) Allo-Ocimen	36,21	101) 4-Decensäuremethylester	51,74	138) α-Calacoren	69,51
28) S-Methyl-thioisovalerat 1	22,47	65) S-Methyl-hexanethionat	36,70	102) Methylgeraniat	52,10	139) 2-Pentadecanon	71,60
29) S-Methyl-thioisovalerat 2	23,12	66) Citronellol	36,85	103) Undecansäure-methylester	53,23	140) Heptansäure	72,00
30) Pentylfuran	23,41	67) Perrilen	38,07	104) 2-Dodecanon 2	53,51	141) Caryophyllenoxid 1	73,00
31) trans-β-Ocimen	23,60	68) Caprylsäure-ethylester	39,20	105) Farnesen	54,13	142) β-Santalol	74,50
32) Hexansäure-ethylester	23,75	69) Propionsäure-heptylester	39,50	106) Humulen	54,35	143) Humulen-2-epoxid	75,52
33) Propionsäure-isopentylester	24,20	70) Isobuttersäure-heptylester	39,60	107) 4,7-Selinadien	54,70		
34) γ-Terpinen	24,35	71) Pelargonsäure-methylester	39,86	108) γ-Muurolen	55,45		
35) Methylisoheptanoat	24,40	72) 1-Octen-3-ol	40,14	109) Cedren	55,58		
36) 2-Methyl-1-penten-3-ol	24,65	73) α-Cubeben	40,50	110) Methyl-7,8-octadecadienoat	55,70		
37) cis-β-Ocimen	25,00	74) Ylängen	42,24	111) Viridifloren	55,84		

# Vergleich Chromatogramme Hersbrucker Spät - Spalter



# Schlüsselverbindungen „character impact compounds“

---

**Gruppe 1:** Eine Verbindung prägt das Aroma.

**Banane:** Isoamylacetat



**Gruppe 2:** Mehrere Verbindungen prägen das typische Aroma.

**Apfel:** Ethyl-2-methylbutyrat, Hexanal, trans-2-Hexenal

**Gruppe 3:** Mit einer großen Anzahl an Verbindungen kann das Aroma simuliert werden.

**Aprikose:** Terpene, Lactone, Alkohole, Säuren



**Gruppe 4:** Auch mit einer großen Zahl an Verbindungen kann das Aroma nicht befriedigend reproduziert werden.

**Hopfen, Bier, Wein:** Terpene, Ester, Aldehyde, Thiole



# Nach was kann Hopfen riechen ?

---

Aromaeindrücke des Hopfens:

fruchtig – blumig – kräuterartig – würzig – harzig –  
süßlich – citrusartig – Diverse

physiologisch sind nicht mehr als 5 Intensitäten sinnvoll.

gebundene Aromastoffe können nicht gerochen werden,  
Linalool und Geraniol sind teilweise glykosidisch gebunden,  
polyfunktionale Thiole sind an Glutathion und Cystein gebunden

# Identifizierung aromarelevanter Verbindungen mit GC - Sniffing

---

Aromaaktive Substanzen werden mit der Aromaextraktverdünnungsanalyse bestimmt  
(Zusammenarbeit TUM: Prof. M. Coelhan, Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität)

AEVA = Aromaextraktverdünnungsanalyse

FD = Flavour Dilution Faktor ( $2^n$ )

Geruchsschwellenwert in  $\mu\text{g/l}$

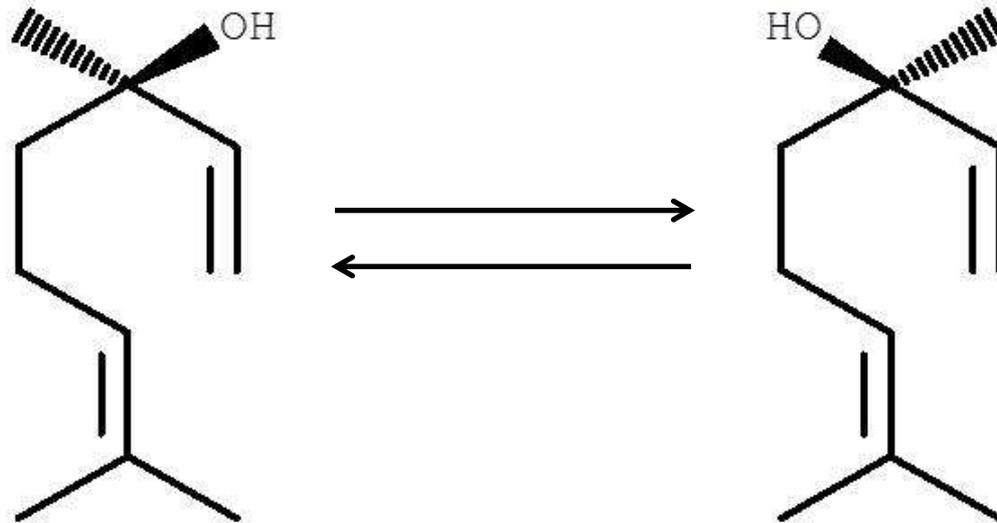
Aromawert = Konzentration/Geruchsschwellenwert

# Die wichtigsten Aromastoffe des Hopfens

Aromasubstanz	Konzentration im Hopfen [mg/100 g]	Geruchsschwellenwert in Wasser [ $\mu\text{g/l}$ ]
Myrcen	20 - 2300	10 - 125
$\alpha$ -Terpinol	1- 10	200
Linalool	4 -10	6
Citronellol	0,4 - 4	40
Geraniol	1 - 10	20
Ester (Isobutylisobutyrat, 2-Methylbutyl-isobutyrat)	3 - 35 14 - 47	30 -60
4-Mercapto-4-methyl-2-pentanon (4-MMP)	0 - 0,008	0,0001
3-Mercaptohexanol (3-MH)	0 - 0,003	0,2
3-Mercaptohexylacetat (3-MHA)	0 - 0,003	0,017

# Beim Riechen können auch Enantiomere unterschieden werden

Strukturen und Geschmackschwellenwerte von R(-) und S(+)-Linalool



R(-)-Linalool  
 $OT_{\text{Bier}} = 2,2 \mu\text{g/l}$

S(+)-Linalool  
 $OT_{\text{Bier}} = 170 \mu\text{g/l}$

# Was beeinflusst das Hopfenaroma ?

---

## 1) Sorte:

ätherische Öle sind genetisch determiniert

## 2) Umweltfaktoren:

Jahrgang, Terroir-Effekte (Klima, Landschaft, Boden)

## 3) Erntezeitpunkt:

Gesamtölgehalt und Ölzusammensetzung ändern sich

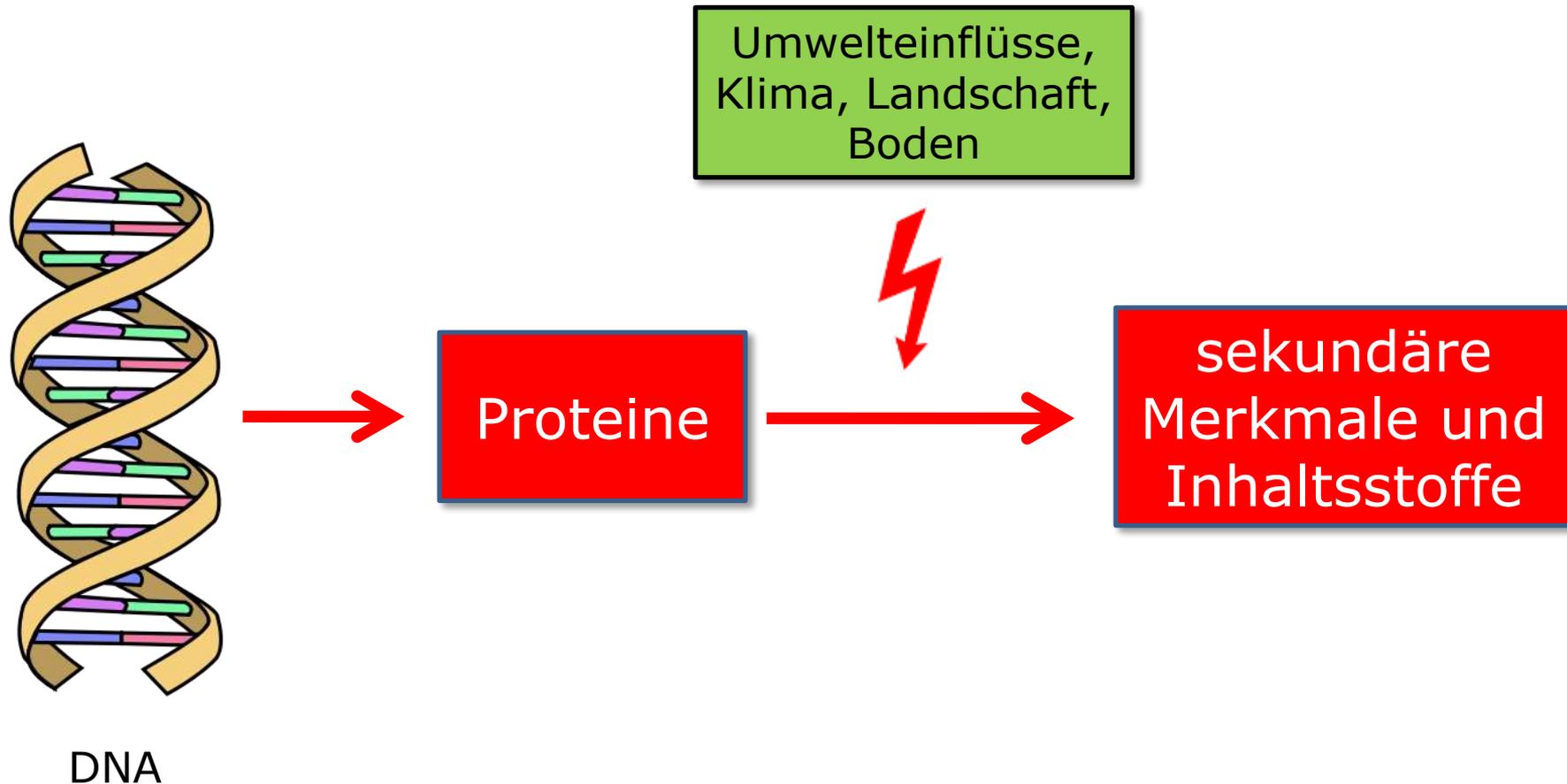
## 4) Trocknung:

Myrcengehalt nimmt etwa 25-30 % ab, Hexanal nimmt ab, 5,5-Dimethylfuranon nimmt zu

## 5) Lagerung:

alpha-Säuren bauen ab, käsiger Geruch, Schwefelverbindungen entstehen durch Abbau von Proteinen

# Von der DNA zu den sekundären Merkmalen

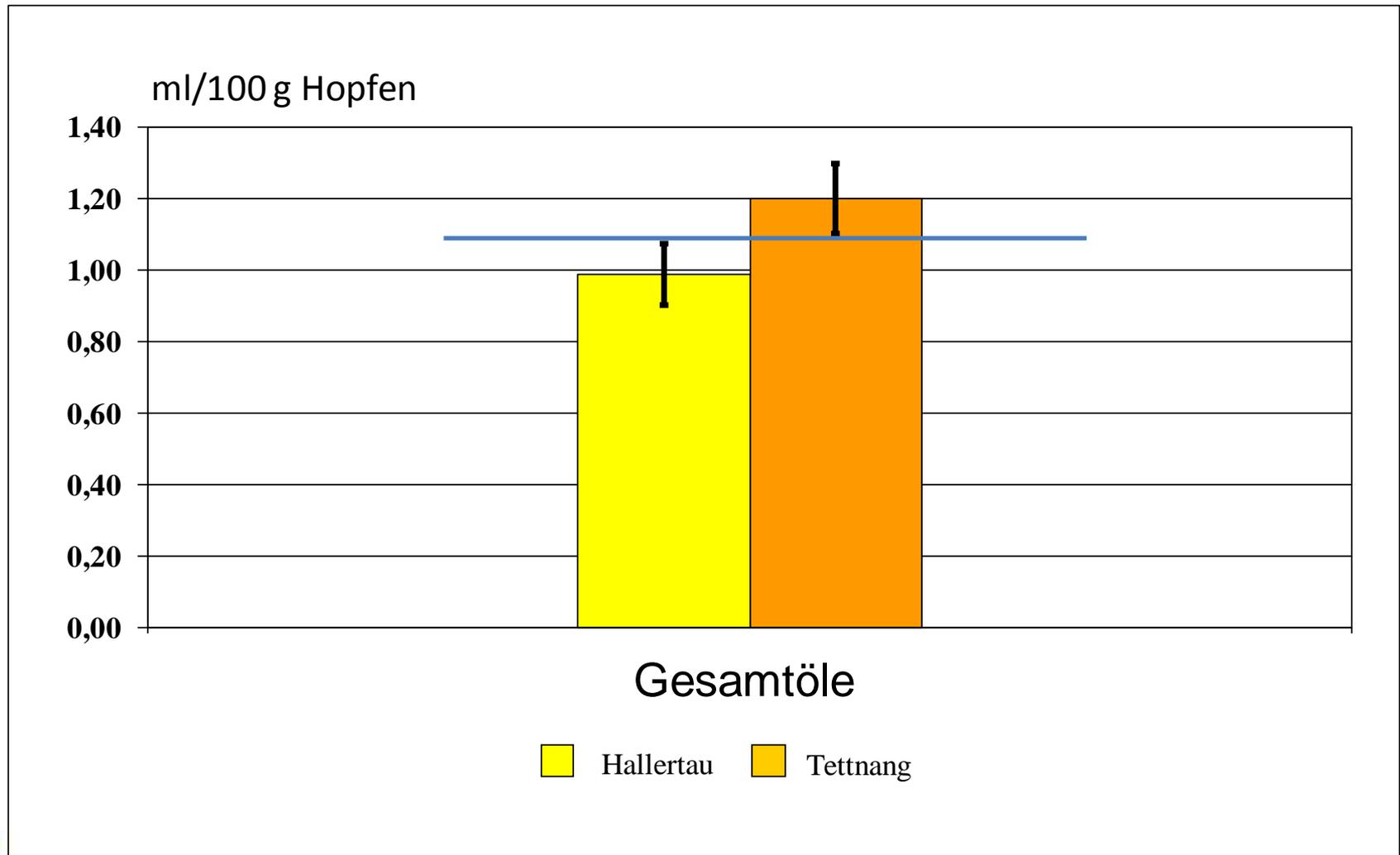


# Vergleich Hallertauer Mfr. Hallertau - Tett nang

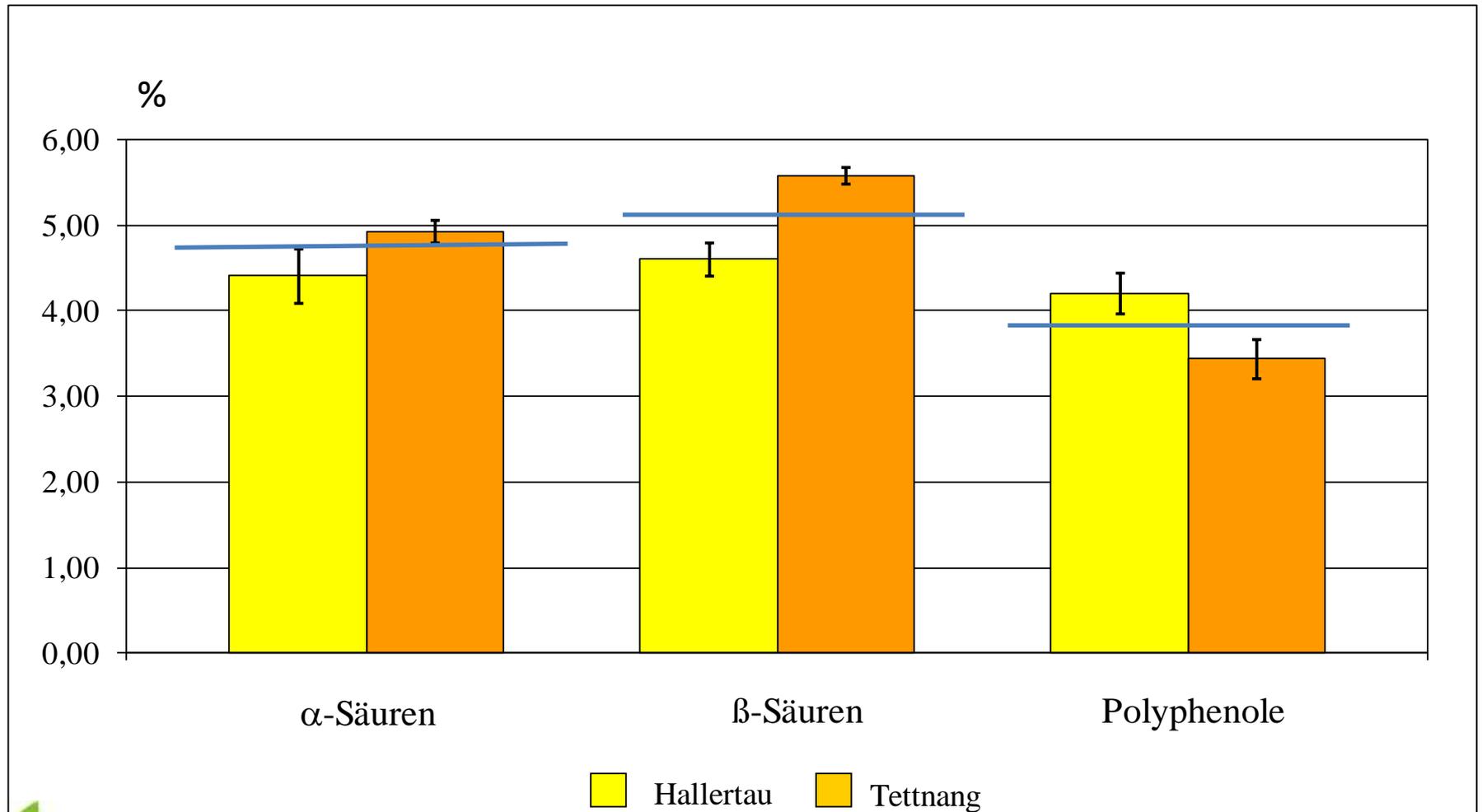
10 Proben	Ölgehalt in ml/100 g Hopfen	alpha-Säuren in %	beta-Säuren in %	Polyphenole in %
<b>Hallertau</b>				
Mittelwert	0,99	4,41	4,60	4,20
Standardabweichung	0,138	0,515	0,315	0,387
Konfidenzwert (95 %)	0,085	0,319	0,195	0,24
<b>Tett nang</b>				
Mittelwert	1,20	4,93	5,58	3,44
Standardabweichung	0,158	0,217	0,151	0,375
Konfidenzwert (95 %)	0,098	0,134	0,094	0,232

$$\text{Konfidenzwert 95 \%} = \frac{t(1 - 0,05; 9) * s}{\sqrt{n}}$$

# Vergleich Hallertauer Mfr. Hallertau - Tettnang



# Vergleich Hallertauer Mfr. Hallertau -Tettnang

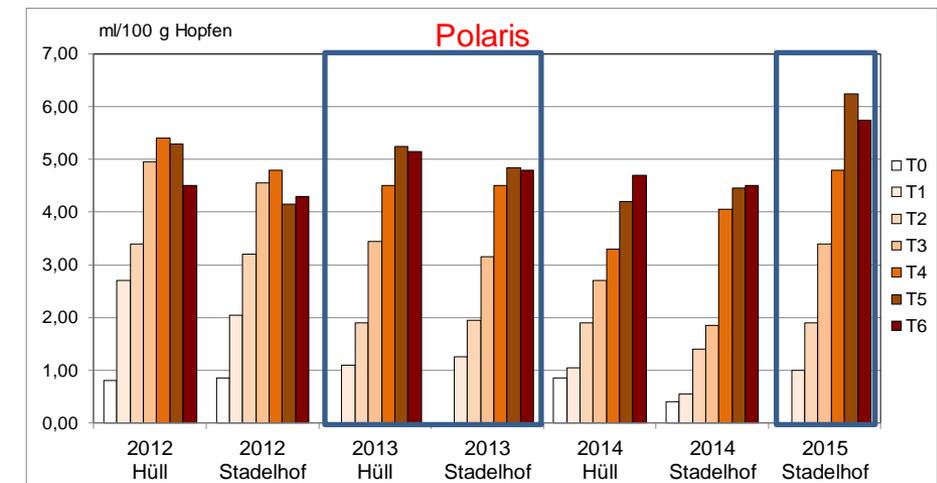
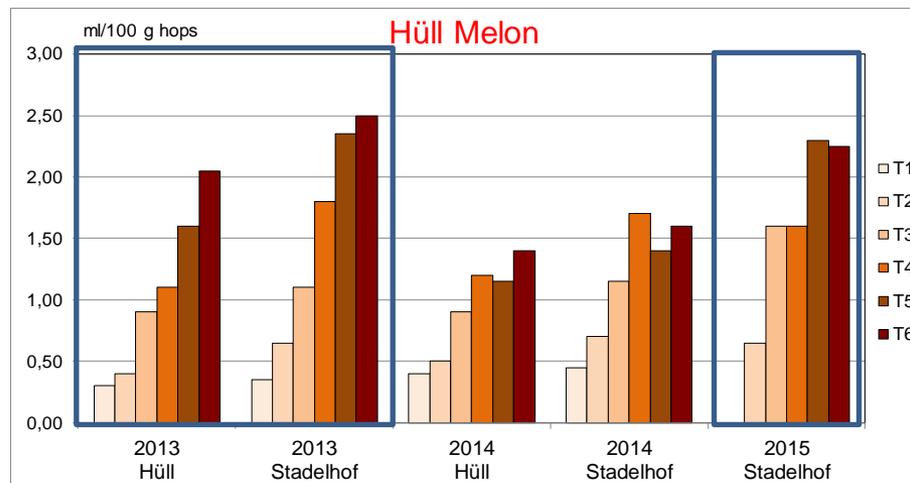
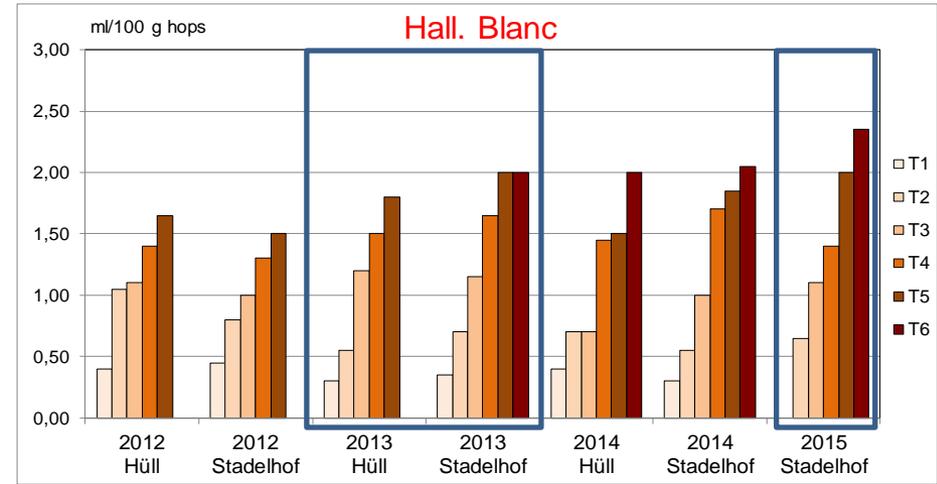
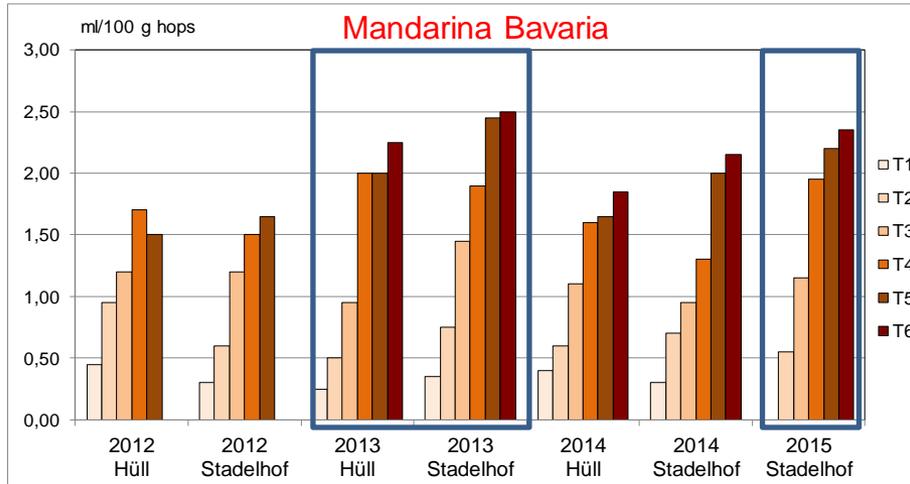


# Biogenese 2012 - 2015

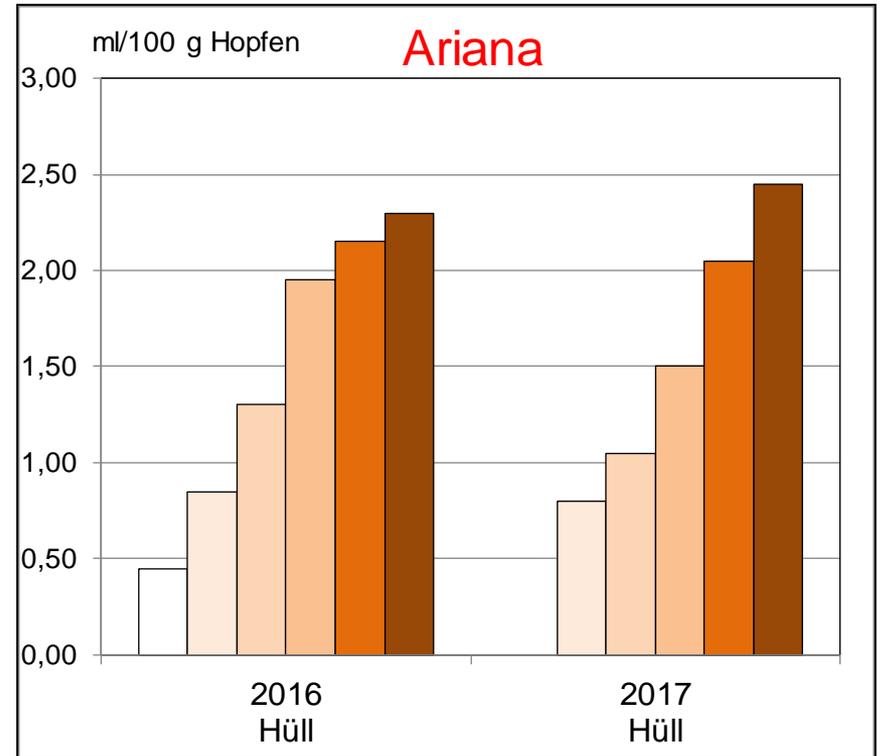
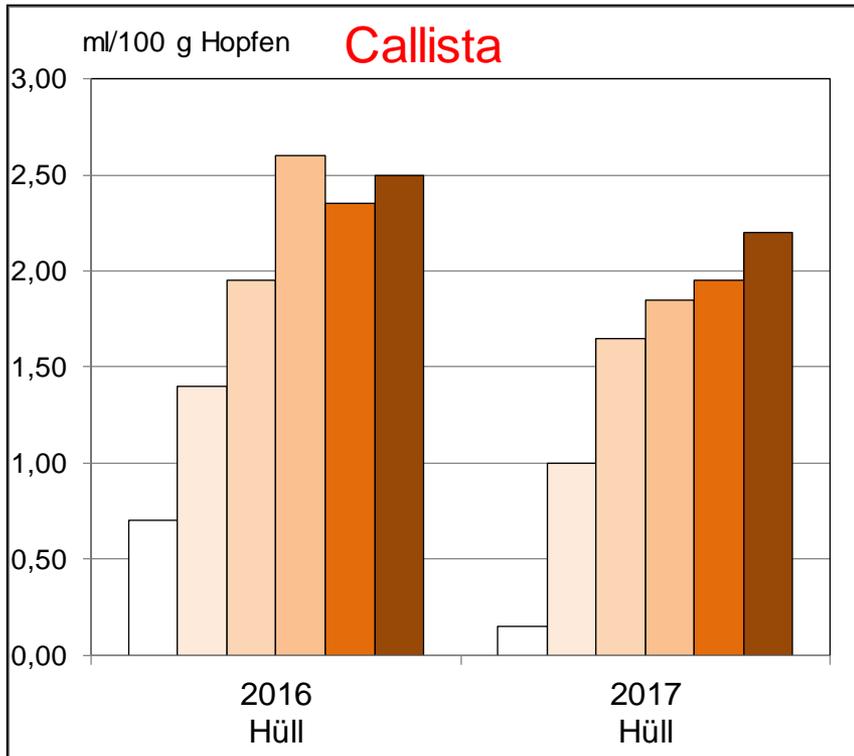
---

	2012	2013	2014	2015
T0	16.08.2012	14.08.2013	13.08.2014	11.08.2015
T1	21.08.2012	20.08.2013	19.08.2014	18.08.2015
T2	28.08.2012	27.08.2013	26.08.2014	25.08.2015
T3	04.09.2012	03.09.2013	03.09.2014	01.09.2015
T4	11.09.2012	10.09.2013	09.09.2014	08.09.2015
T5	18.09.2012	17.09.2013	16.09.2014	15.09.2015
T6	25.09.2012	24.09.2013	23.09.2014	22.09.2015

# Biogenese 2012 - 2015

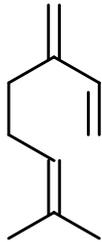


# Biogenese Callista und Ariana 2016, 2017

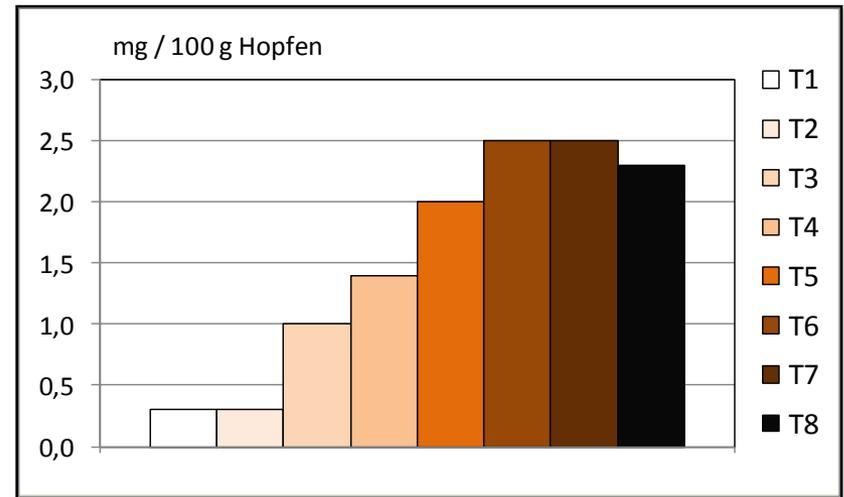
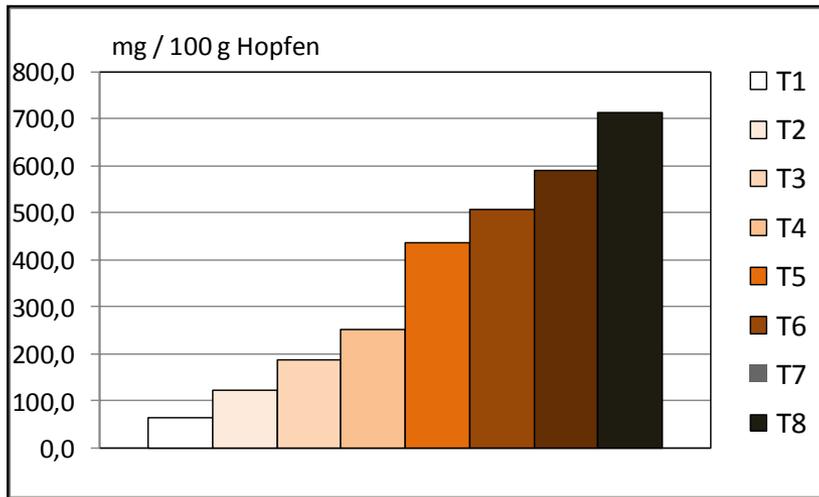
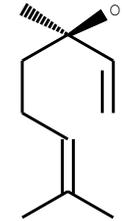


# Biogenese Myrcen, Linalool bei Mandarina Bavaria

**Myrcen**

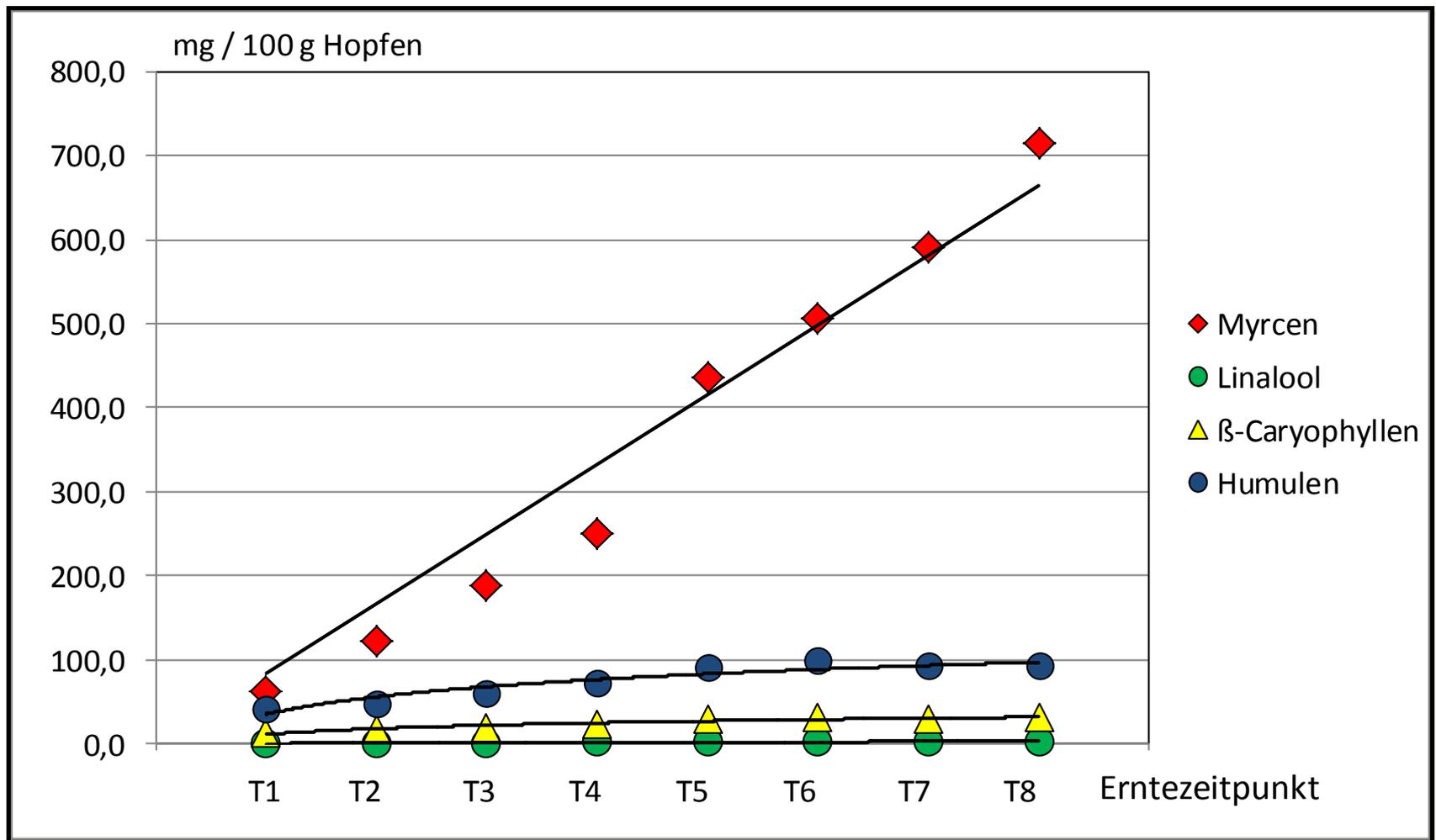


**Linalool**

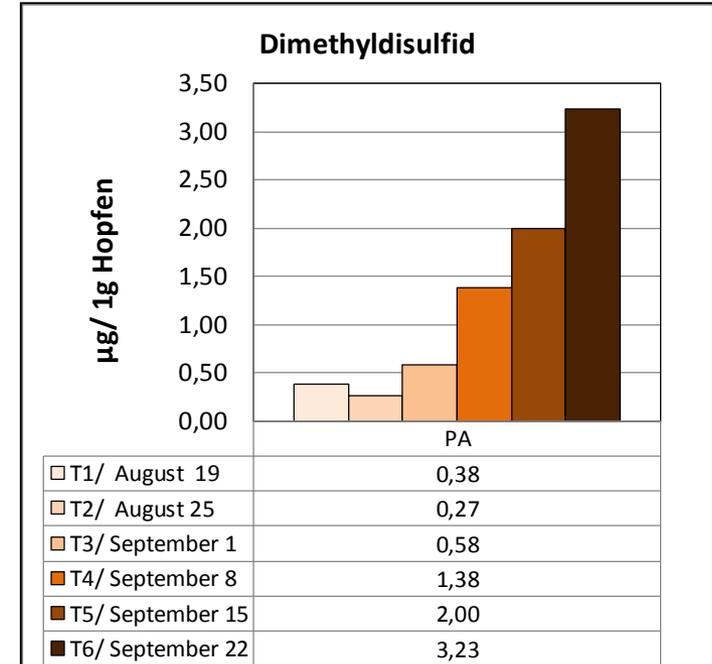
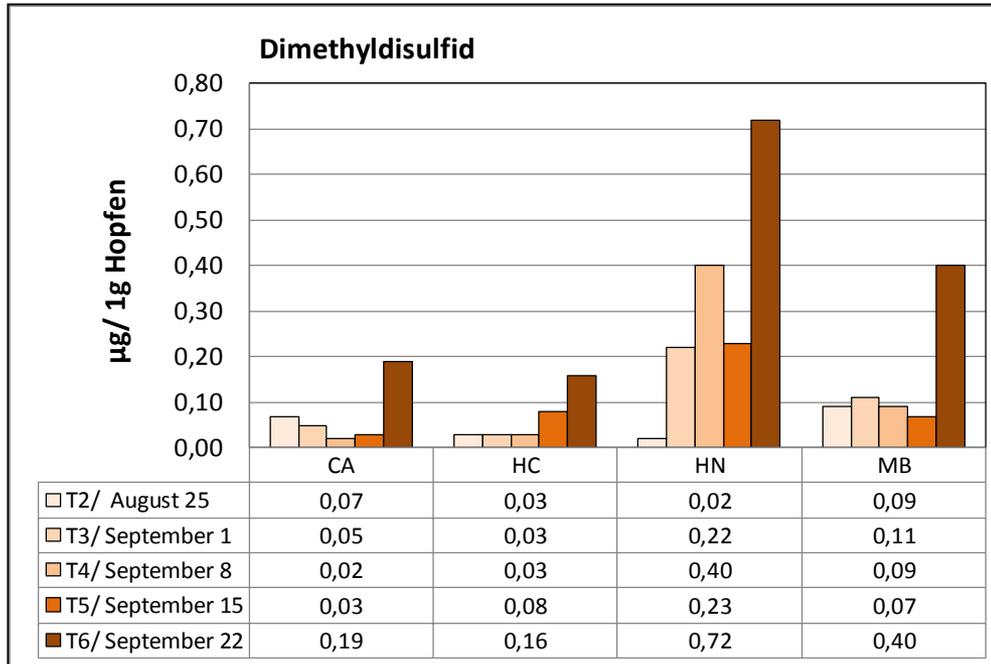
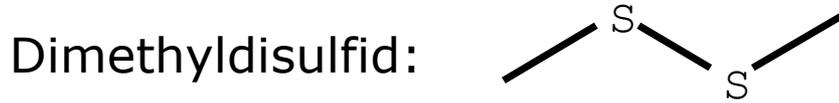


T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8
27.8.2013	29.8.2013	2.9.2013	5.9.2013	9.9.2013	12.9.2013	16.9.2013	23.9.2013

# Die Ölzusammensetzung ändert sich

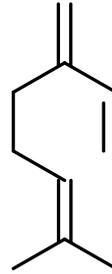


# Biogenese Schwefelverbindungen

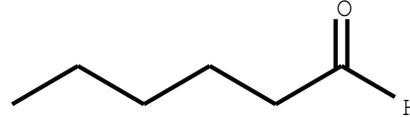


# Trocknung

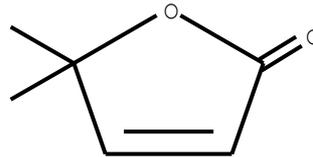
**Myrcen** nimmt vom Grünhopfen zum getrockneten Hopfen um 25 -30 % ab



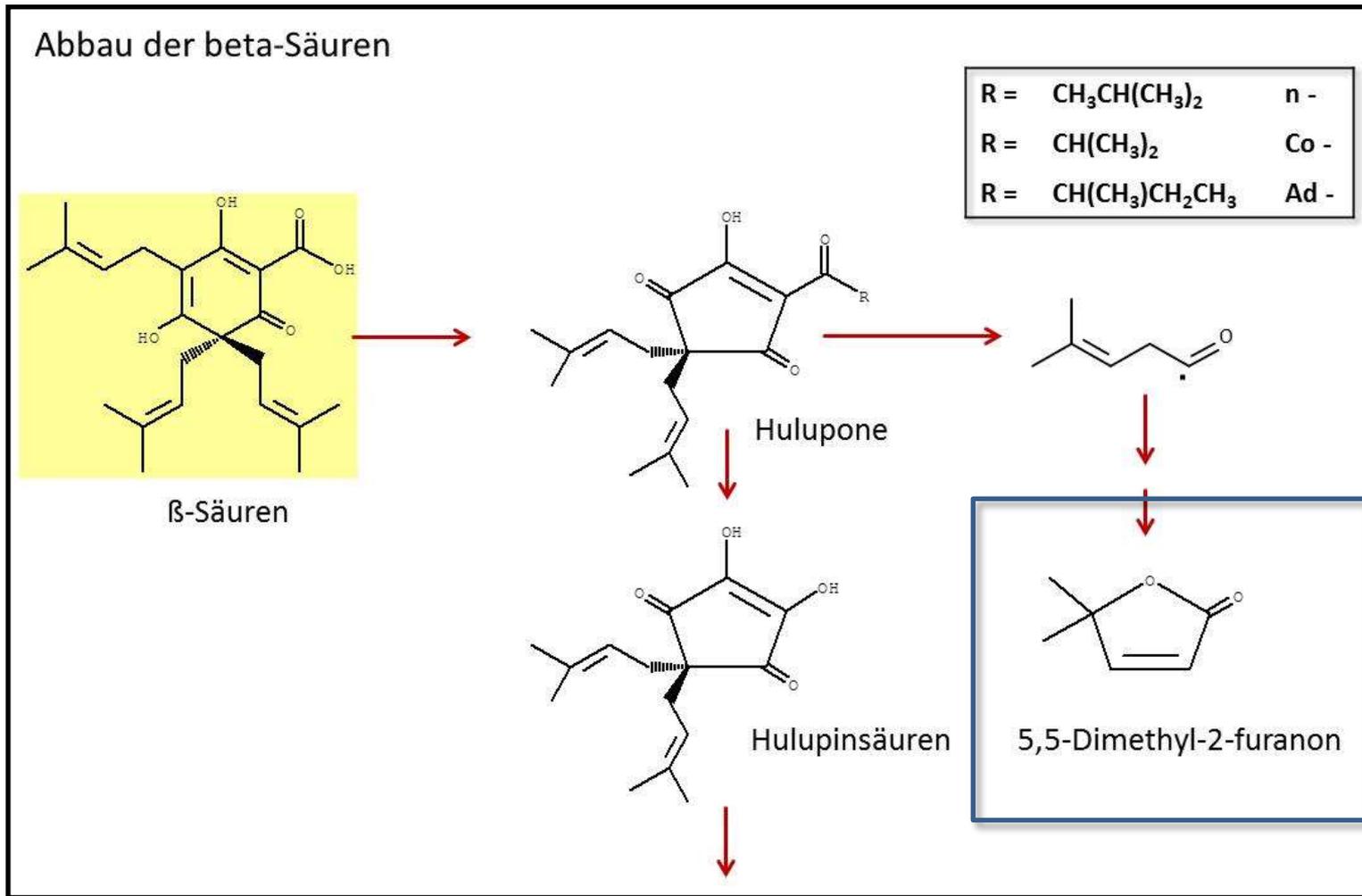
**Hexanal** (grüner Grasaldehyd) nimmt signifikant ab



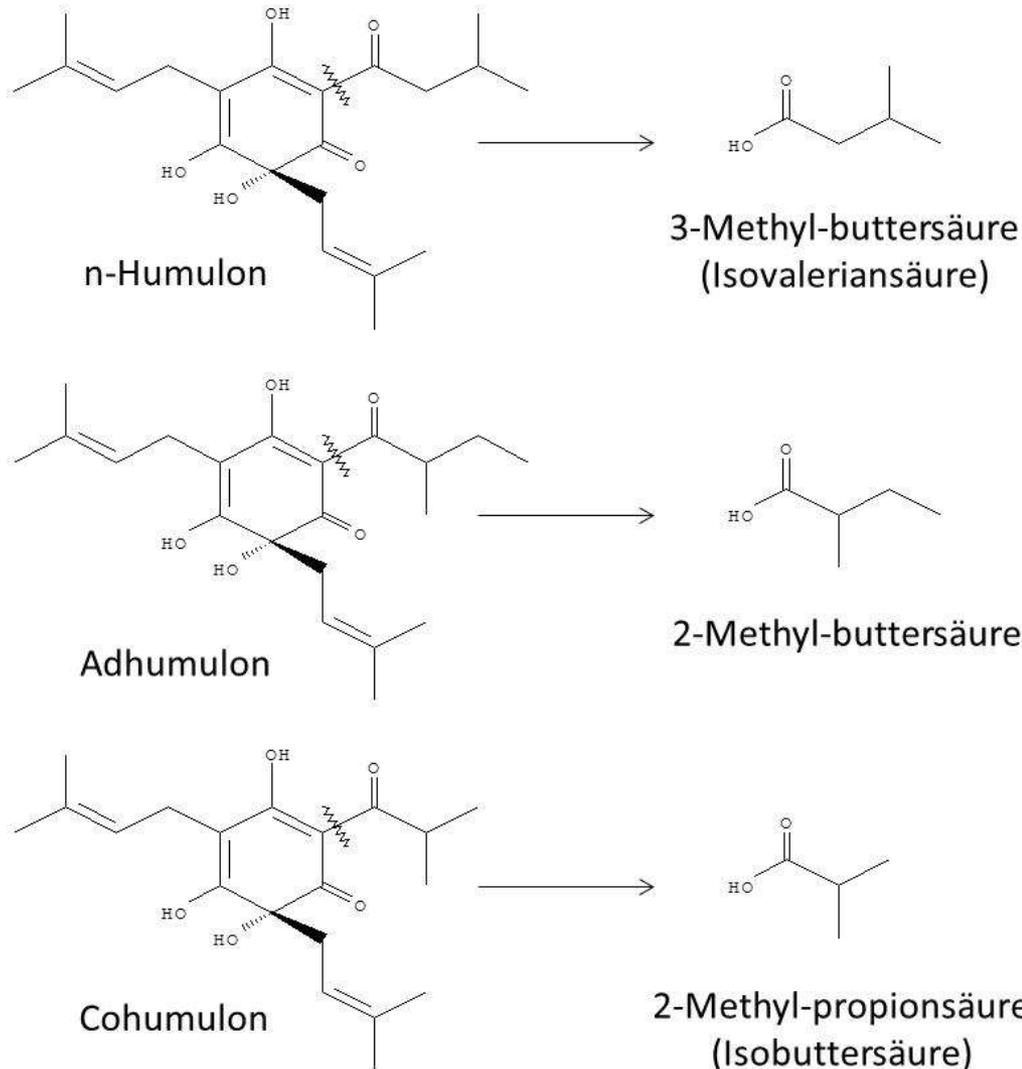
**5,5-Dimethyl-2-furanon** (Abbauprodukt der  $\beta$ -Säuren) nimmt signifikant zu



# Bildung von 5,5-Dimethyl-2-furanon

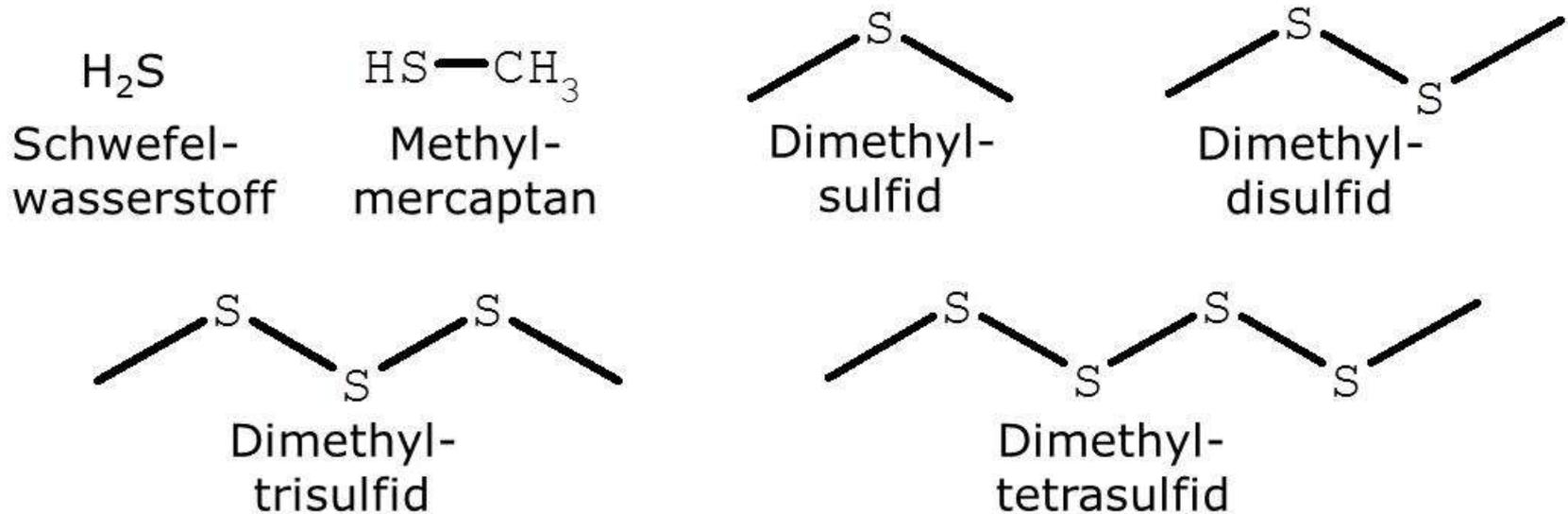


# Lagerung und Alterung



# Lagerung und Alterung

Bildung von Alkyl- und Polysulfiden durch Abbau von Proteinen (schwefelhaltige Aminosäuren wie Cystein und Methionin)



Verbindung	Geruchsschwelle ppb	Geruchseindruck
Schwefelwasserstoff	20 - 100	faule Eier
Methylmercaptan	20	verfaultes Gemüse, unangenehm
Dimethylsulfid	25 - 60	gekochtes Gemüse, zwiebelig, Gummi
Dimethyldisulfid	3 - 50	gekochtes Gemüse, zwiebelig, schwefelig
Dimethyltrisulfid	0,1	gekochtes Gemüse, zwiebelig, schwefelig
Dimethyltetrasulfid	0,2	gekochtes Gemüse, zwiebelig, schwefelig

# Welche Substanzen gehen ins Bier über ?

---

- hängt vom Brauprozess und Braukunst ab
- allgemein gilt polarere Substanzen sind besser löslich als unpolare

**„Similia similibus solvuntur“ =  
„Ähnliches wird mit Ähnlichen gelöst“**

- niedermolekulare Ester, Terpenalkohole und Schwefelverbindungen sind gut löslich, Myrcen weniger



Bei der Kalthopfung gehen vor allem fruchtige und blumige Aromen ins Bier über



Hefen können Aromastoffe umwandeln, z.B. umestern, Geraniol kann zu Citronellol reduziert werden

# Vergleich Aroma - Symphonieorchester

Alle müssen richtig zusammenspielen, um Harmonie zu erzeugen.

Schräge Töne sind manchmal interessant.

Je mehr verschiedene Instrumente, desto größer ist die Komplexität.

Spielt einer falsch, ist dies sofort zu hören.

Je höher die Komplexität, desto geringer ist die Bedeutung der Einzelspieler.

