

„alpha-Säurenbestimmungen für alpha-Verträge – Methoden und Qualitätssicherung“

Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung

Klaus Kamhuber
Arbeitsgruppe Hopfenanalytik IPZ 5d



Die wertgebenden Inhaltsstoffe in der Reihenfolge ihrer Bedeutung

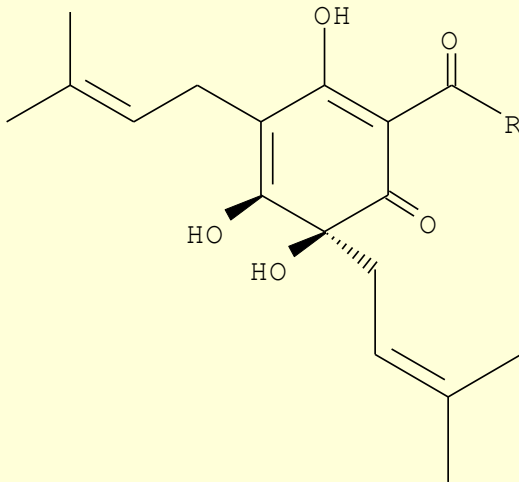
● alpha-Säuren

● ätherische Öle

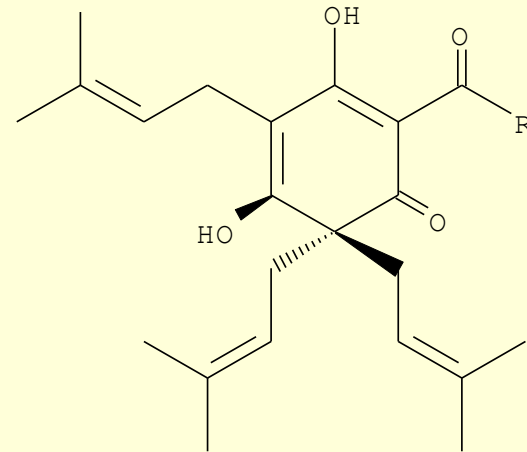
● Polyphenole



Die Bitterstoffe des Hopfens



alpha-Säuren



beta-Säuren

	alpha-Säuren	beta-Säuren
R=CH ₂ CH(CH ₃) ₂	n-Humulon	n-Lupulon
R= CH(CH ₃) ₂	Cohumulon	Colupulon
R= CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Adhumulon	Adlupulon
R= CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Prähumulon	Prälupulon
R= CH ₂ CH ₃	Posthumulon	Postlupulon

alpha-Säuren Bestimmungsmethoden

Methoden	Bezeichnung	Information
konduktometrische Titration	EBC 7.4, 7.5	alpha-Säuren
HPLC hochauflösende Flüssig-Chromatographie	EBC 7.7	alpha-Säuren, beta-Säuren, Cohumulon, Colupulon, Xanthohumol
Spektralphotometrische Bestimmung	ASBC HOPS 6A ASBC HOPS 12	alpha-Säuren, beta-Säuren, HSI
NIRS Nahinfrarot Reflektionsspektroskopie		alpha-Säuren, beta-Säuren, Cohumulon, Colupulon

Laborgeräte alpha-Säurenbestimmung



Organisation Ringversuche

Beteiligte Laboratorien:

- Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft (HHV), Werk Au/Hallertau
- NATECO₂ GmbH & Co. KG, Wolnzach
- Hopfenveredlung St. Johann GmbH & Co. KG, St. Johann
- Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft (HHV), Werk Mainburg
- Hallertauer Hopfenverwertungsgenossenschaft (HVG), Mainburg
- Agrolab GmbH, Oberhummel
- Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Arbeitsbereich Hopfen, Hüll

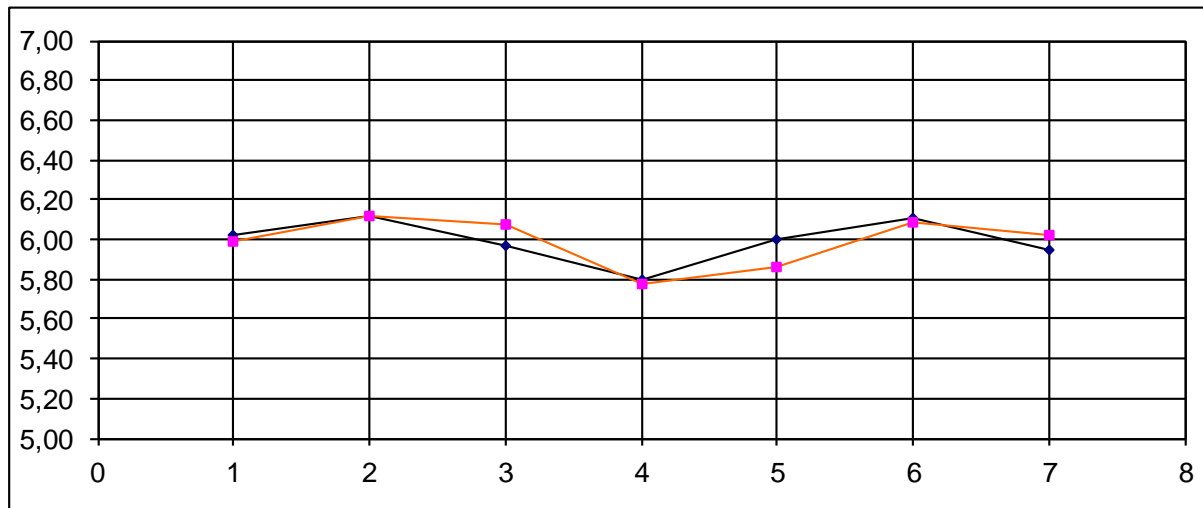
Beginn erste, zweite September Woche bis Mitte November ,
9 Ringversuche insgesamt (Beteiligung an 8 ist Pflicht,
Pflichtenheft der AHA)

Probenvorbereitung



Auswertung

Nr. 1: HHR (08.09.2015)							
Labor	KW		mittel	s	cvr		
1	6,02	5,99	6,01	0,021	0,4	mean	5,99
2	6,12	6,12	6,12	0,000	0,0	sr	0,052
3	5,97	6,08	6,03	0,078	1,3	sL	0,105
4	5,80	5,78	5,79	0,014	0,2	sR	0,117
5	6,00	5,86	5,93	0,099	1,7	vkR	0,87
6	6,11	6,09	6,10	0,014	0,2	r	0,15
7	5,95	6,02	5,99	0,049	0,8	R	0,33
						Min	5,78
						Max	6,12

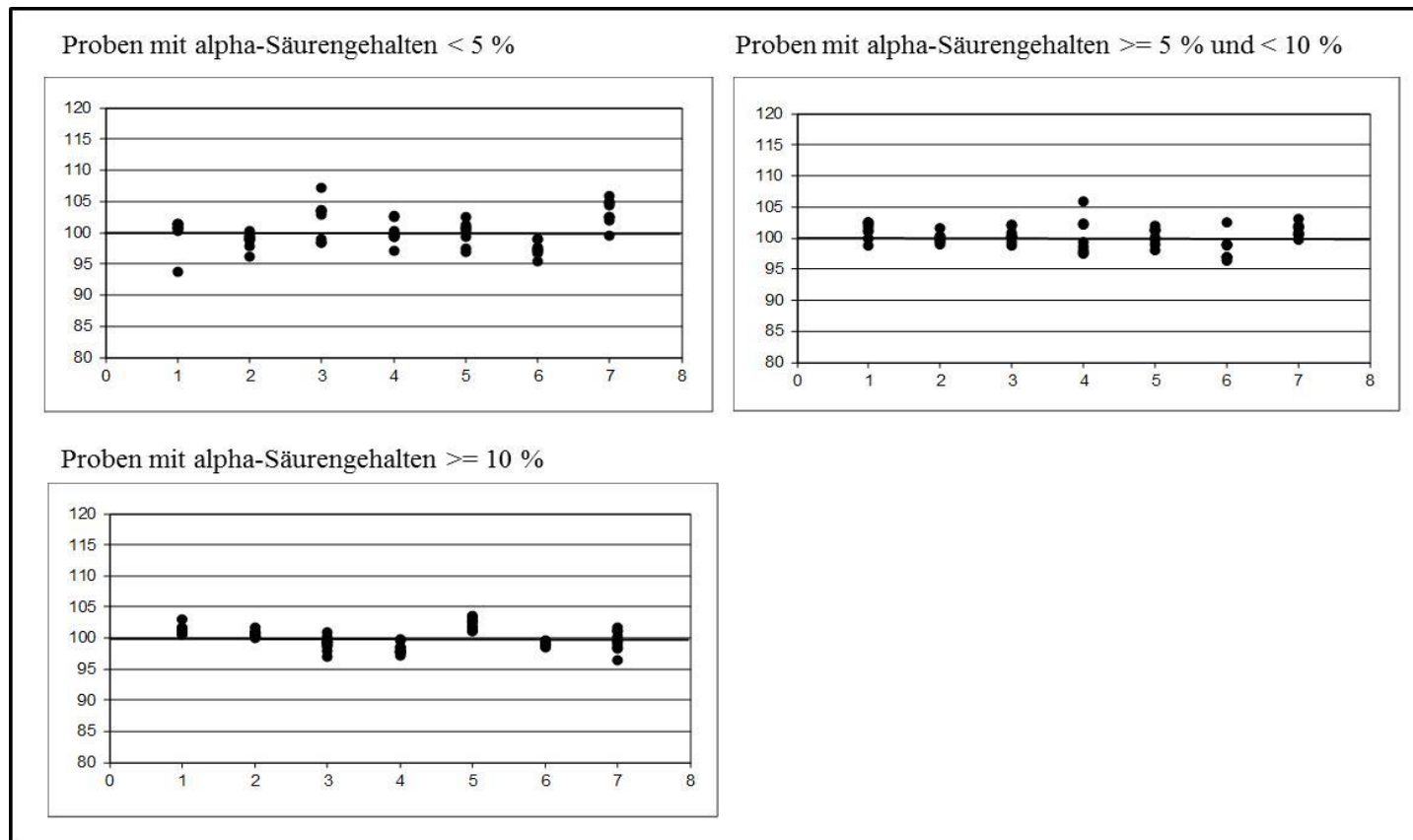


Auswertung

Ausreißertests

innerhalb der Labore: Cochran
zwischen den Laboren: Grubbs

Vergleichende Darstellung



Toleranzgrenzen

Zusammenhang der Standardabweichungen

$$sR = \sqrt{sr^2 + sL^2}$$

Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

$$r = sr * f$$

$$R = sR * f$$

d-kritisch

$$d \text{ kritisch} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 + \frac{r^2}{2}}$$

Alpha-Bereiche und Toleranzgrenzen

Alpha-klasse	Anzahl	Alpha-Bereich	d-kritisch (Vorgabe)	d-kritisch (berechnet)	Range = 2*d (Vorgabe)
1	74	< 5,0	0,3	0,27	0,6
2	68	5,0 – 8,0	0,4	0,30	0,8
3	66	8,1 – 11,0	0,5	0,39	1,0
4	37	11,1 – 14,0	0,6	0,52	1,2
5	59	> 14,0	0,7	0,62	1,4
alle	304				

Kontrollanalysen

Labor der Erstuntersuchung	Labore der Nachuntersuchung		
HHV Au (HHV Mainburg)	HVG Mainburg	HV St. Johann	HX Wolnzach
HX Wolnzach (HV St. Johann)	HVG Mainburg	HHV Mainburg	HHV Au
HVG Mainburg	HV St. Johann	HHV Mainburg	HHV Au
AGROLAB	HVG Mainburg	HHV Mainburg	HV St. Johann

Kontrollanalysen

Ergebnis der Nachuntersuchung bei Alphaverträgen

Werte in % lfr. nach EBC 7.4

Probenbezeichnung: KW 45 17291

Erstuntersuchungslabor und Aussteller dieses Berichtes:

HVG Mainburg (Becker).....

Ergebnis der Erstuntersuchung: gültiges d kritisch
0,7

Ergebnisse der Nachuntersuchung (Werte in aufsteigender Reihenfolge):

Labor 1	<input type="text" value="15,8"/>
Labor 2	<input type="text" value="15,9"/>
Labor 3	<input type="text" value="16,2"/>

Wert der Nachuntersuchung:

Bemerkung: Mittelwert aller 3 Labors

Das Ergebnis der Erstuntersuchung wurde bestätigt.

Es gilt der Wert: **16,0 %**

Fallbeispiel

Hallertauer Taurus	ab 15,6 %	Zuschlag 30,- €/100 kg
	14,1 – 15,5 %	Neutralbereich kein Zuschlag/Abzug
	bis 14,0 %	Abzug 30,- €/100 kg

Erstwert: 15,5 % Nachuntersuchung: 16,2

d = 0,7 → es gilt der Erstwert: 15,5

Erstwert: 14,8 % Nachuntersuchung: 15,6

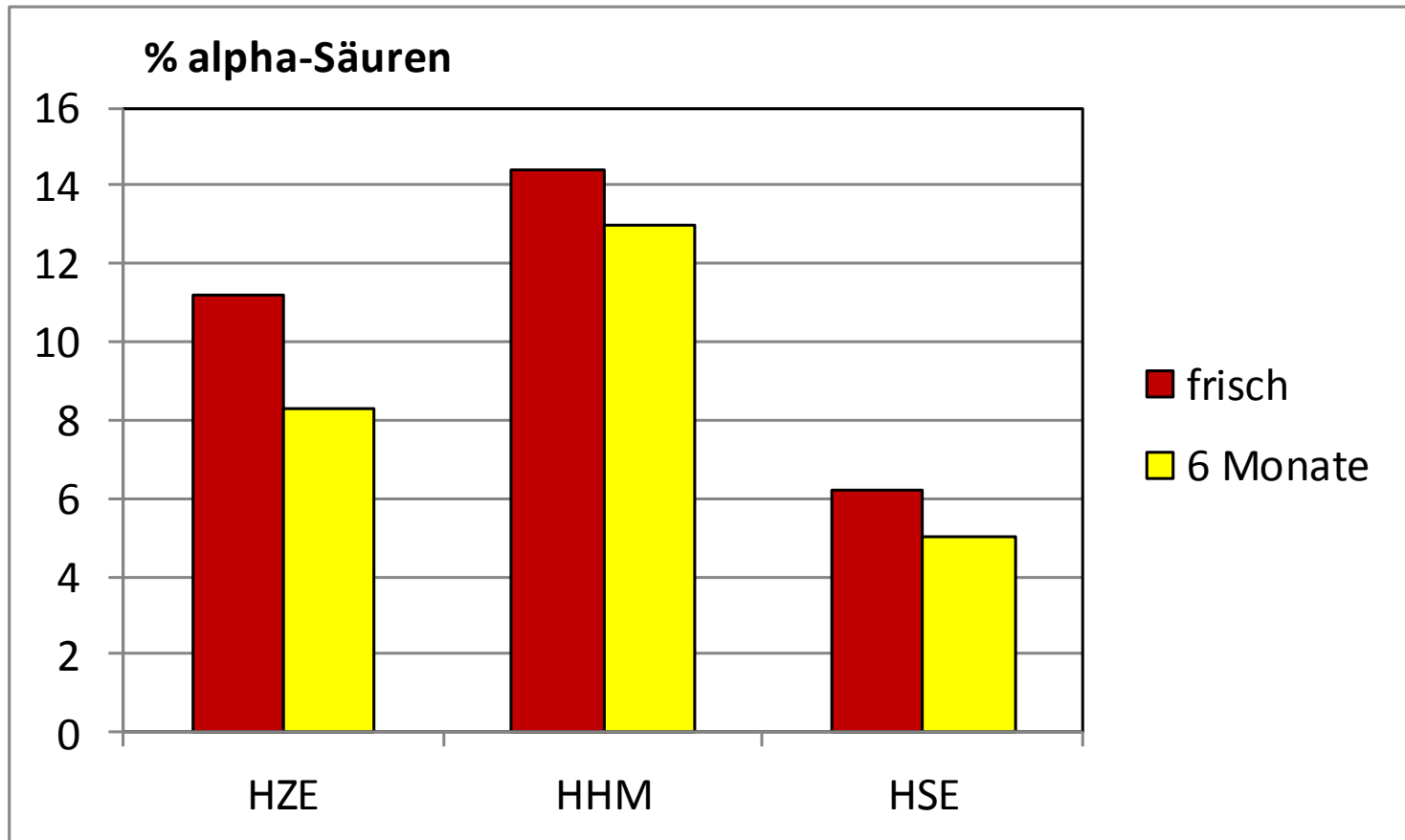
d > 0,7 → es gilt der Wert der Nachuntersuchung: 15,6

Abbau der alpha-Säuren

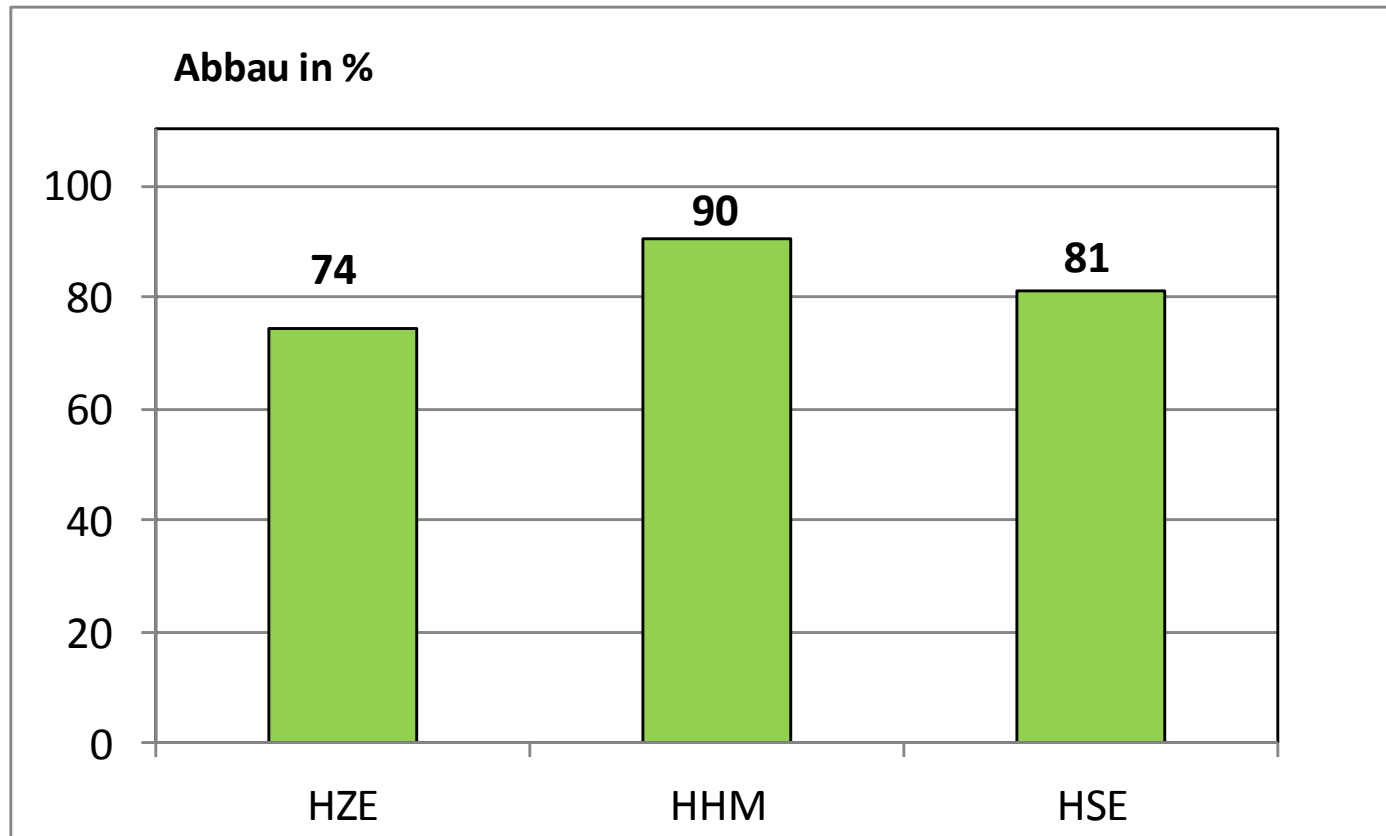
Alpha-Säuren werden während der Lagerung abgebaut. Der Abbau ist abhängig von:

- Sorte (stabil, mäßig stabil, unstabil)
- Lagertemperatur
- Jahrgang

Abbau nach 6 Monaten Lagerung bei 10°C



Abbau nach 6 Monaten Lagerung bei 10°C



Reaktion erster Ordnung (Näherung)

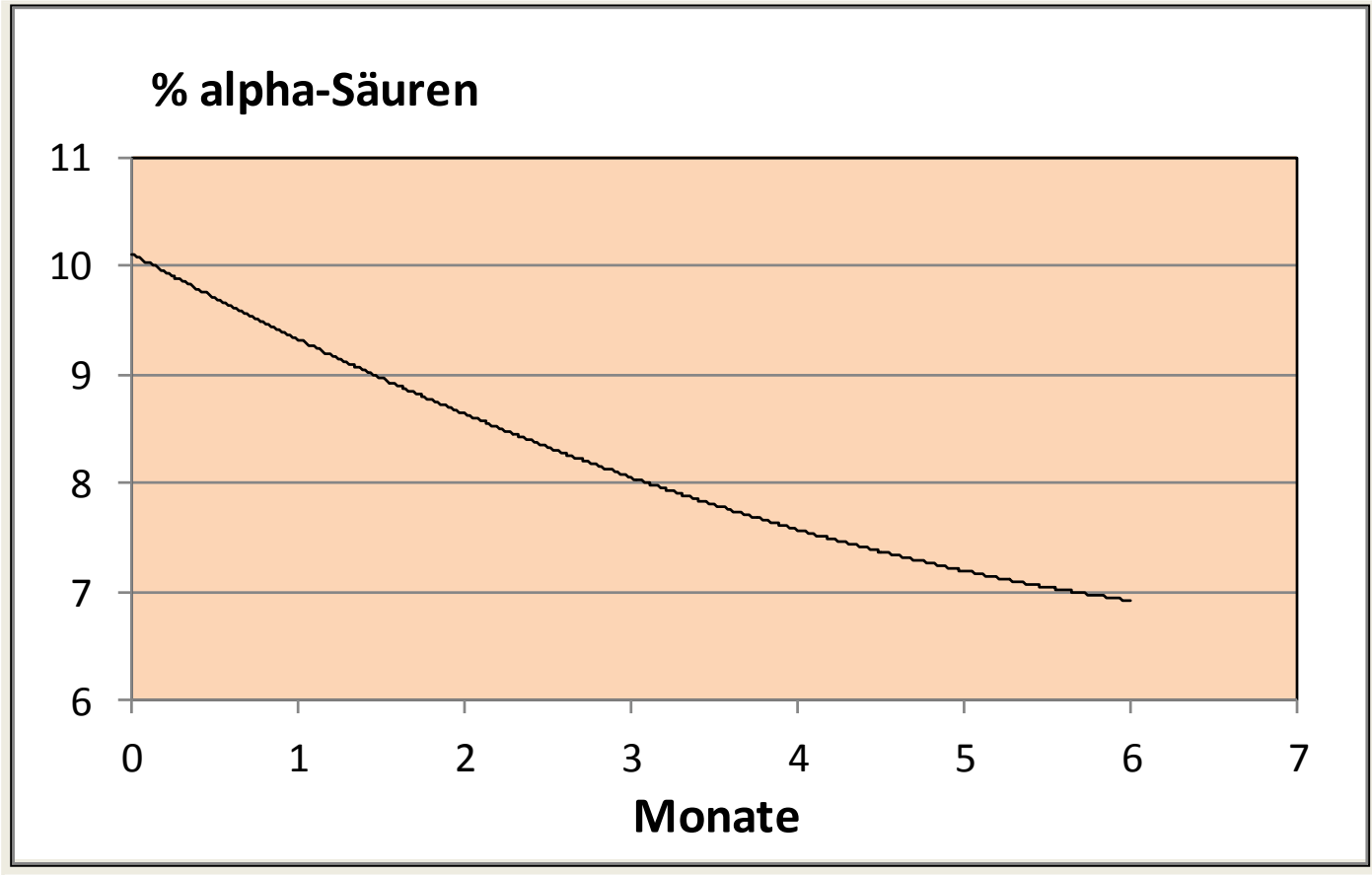


$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \qquad \int_0^t \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt$$

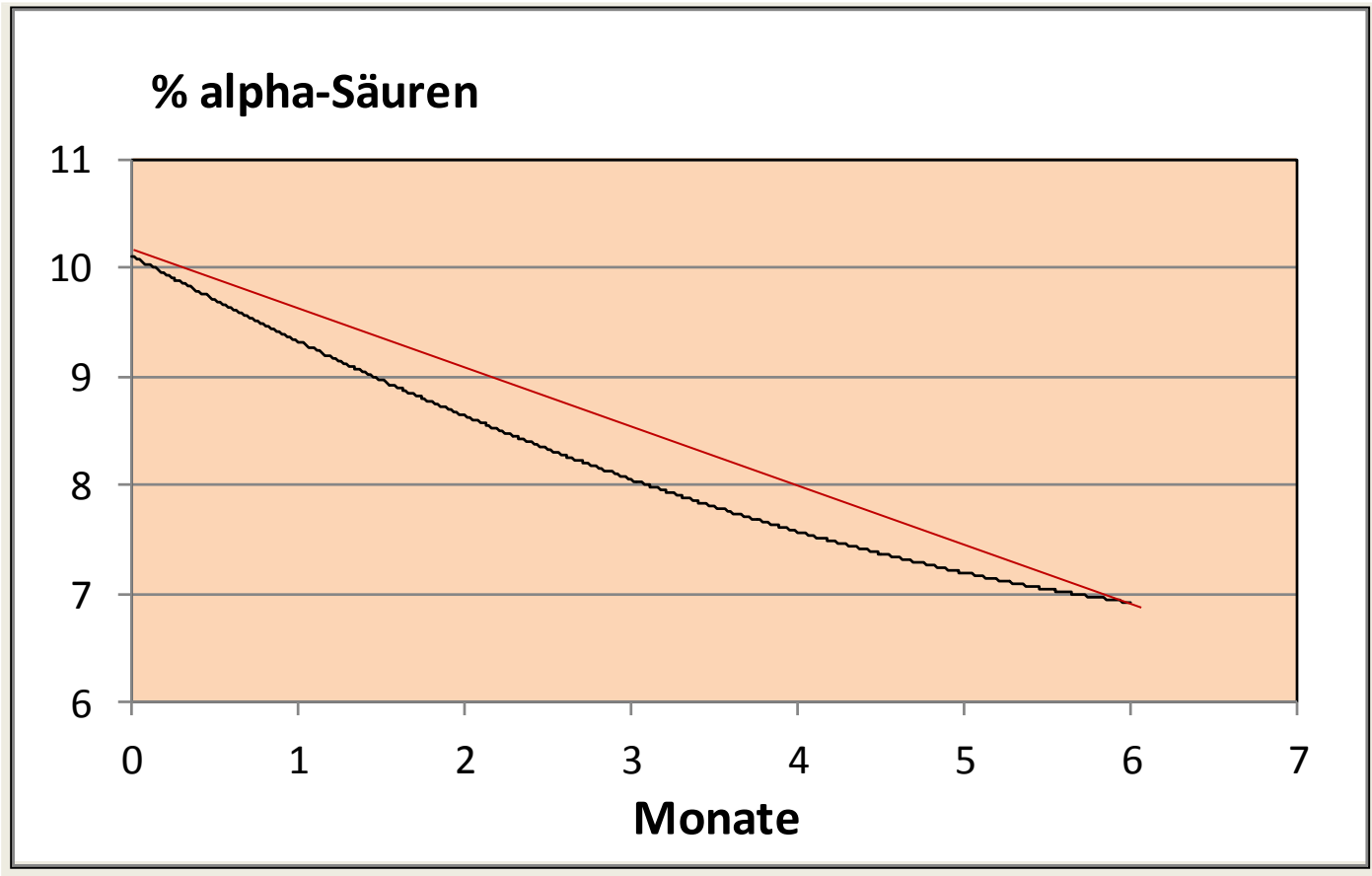
$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$k = f(\text{Sorte}, \text{Temperatur}, \text{Jahrgang})$$

Abbaukinetik



Abbaukinetik



A winter scene featuring a church with a yellow facade and a green spire, and a modern building with large glass windows. The ground is covered in snow, and there is a black metal fence in the foreground. The sky is overcast.

Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!