

K. Kammhuber

# Untersuchungen zur Biogenese der ätherischen Öle des Hopfens

**Am Hopfenforschungsinstitut in Hüll wurden in den letzten Jahren Versuche zur Ermittlung des richtigen Erntezeitpunkts bei verschiedenen Hopfensorten durchgeführt (1). Der Erntezeitpunkt hat einen großen Einfluß auf die äußere Qualität und auf die Inhaltsstoffe des Hopfens. Bei zu früher Ernte wird meist Ertrag verschenkt, bei zu später Ernte leidet oft die äußere Qualität. In dieser Arbeit wurde untersucht, ob zwischen der Qualität des Aromas, den ätherischen Ölen und dem Erntezeitpunkt ein Zusammenhang besteht.**

BC 12 Hopfen

(Deskriptoren: Hopfenöle, Hopfenaroma, Hopfenölkomponenten, Hopfenölanalytik.

Descriptors: Hop oil, hop aroma, hop oil fractions, hop oil determination).

## 1 Allgemeines

Die Qualität des Hopfens wird durch die äußere Beschaffenheit und durch die Inhaltsstoffe bestimmt. Im Hopfenlieferungsvertrag zwischen Erzeuger und Händler sind die Kriterien für die äußere Qualität nach einem Bonus- und Malussystem festgelegt. Für die Bierbrauer sind vor allem die Inhaltsstoffe des Hopfens von Bedeutung. Brautechnologischen Wert besitzen die Bitterstoffe, die ätherischen Öle und die Polyphenole. In dieser Arbeit wird ein dreijähriger Versuch zur Biogenese der ätherischen Öle des Hopfens vorgestellt. Eine Zusammenstellung zur Biogenese der Hopfenbitterstoffe ist in einem weiteren Artikel geplant.

## 2 Die ätherischen Öle des Hopfens

Die ätherischen Öle sind die Aromaträger des Hopfens. Das Aroma ist ein wesentliches Qualitätsmerkmal des Hopfens. Die ätherischen Öle des Hopfens bestehen aus rd. 300 verschiedenen Einzelkomponenten (2, 3, 4), sie können in eine Sauerstofffraktion und eine Kohlenwasserstofffraktion unterteilt werden. Zur Sauerstofffraktion gehören vor allem Aldehyde, Alkohole, Ketone, Ester und oxidierte Terpene. Mono- und Sesquiterpene bilden die Kohlenwasserstofffraktion.

In der Literatur werden sehr unterschiedliche Aussagen über den Beitrag der verschiedenen Hopfenölkomponenten zur Qualität des Aromas gemacht. Auch gibt es bisher nur sehr wenige Kenntnisse, inwieweit die Hopfenölkomponenten den Geschmack des Bieres beeinflussen können. Das Monoterpen Myrcen und die Sesquiterpene  $\beta$ -Caryophyllen,  $\alpha$ -Humulen und in einigen Fällen  $\beta$ -Farnesen sind mit über 90% die Hauptkomponenten des Hopfenöls. Qualitativ sehr hoch bewertete Aromahopfen haben in der Regel einen hohen Gehalt an  $\beta$ -Caryophyllen und  $\alpha$ -Humulen sowie einen niederen Gehalt an Myrcen (5).  $\beta$ -Farnesen ist ein

Kennzeichen des Saazer Formenkreises und gilt deshalb als Kriterium für hohe Qualität. Der Monoterpen Alkohol Linalool wird in neuerer Zeit als ein Indikator für ein gutes Hopfenaroma im Bier angesehen. Linalool selbst zeichnet sich durch einen blumigen, süßlichen Dufteindruck aus. Die Ester, wie z.B. 2-Methylbutylisobutyrate, vermitteln eine fruchtige Note.

## 3 Versuchsdurchführung

In den Jahren 1997, 1998 und 1999 wurden von den Bittersorten Hallertauer Magnum, Hallertauer Taurus, Northern Brewer, Nugget, Target und von den Aromasorten Hallertauer Mittelfrüher, Hallertauer Tradition, Hersbrucker Spät, Perle und Spalter Select jeweils an vier bzw. fünf verschiedenen Ernteterminen während der Reifeperiode in einwöchigem Abstand Proben genommen; diese Sorten repräsentieren etwa 99% der in der Hallertau angebauten Sorten. Anschließend wurden die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen und gaschromatographisch analysiert. Der Standort und der Erntezeitpunkt waren für die einzelnen Sorten jedes Jahr identisch, so daß Standorteinflüsse ausgeschlossen wurden und die Faktoren Jahrgang und Erntezeitpunkt untersucht werden konnten.

## 4 Analytik

Die Wasserdampfdestillation der Gesamtöle erfolgte gemäß einer Standardmethode des DAB (des Deutschen Arzneimittelebuchs). Für die gaschromatographische Analyse gelten folgende Bedingungen:

Gerät:	Dani 8500 Gaschromatograph + FID
Temperaturprogramm:	60 °C, 10 Minuten 2 °C/Minute auf 170 °C 6 °C/Minute auf 200 °C 200 °C, 20 Minuten
Injektortemperatur:	200 °C
Detektortemperatur:	210 °C
Trägergas Helium:	1,2 ml/Minute
Split:	1 : 25
Säule:	50 m x 0,25 mm, Polyethylenglykol, fused silica, crossbonded, Permabond CW 20 M von Macherey-Nagel

Autor: Dr. Klaus Kammhuber, Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Deutsche Gesellschaft für Hopfenforschung, Institut für Hopfenforschung Hüll, Hüll 5 1/3, 85283 Wolnzach

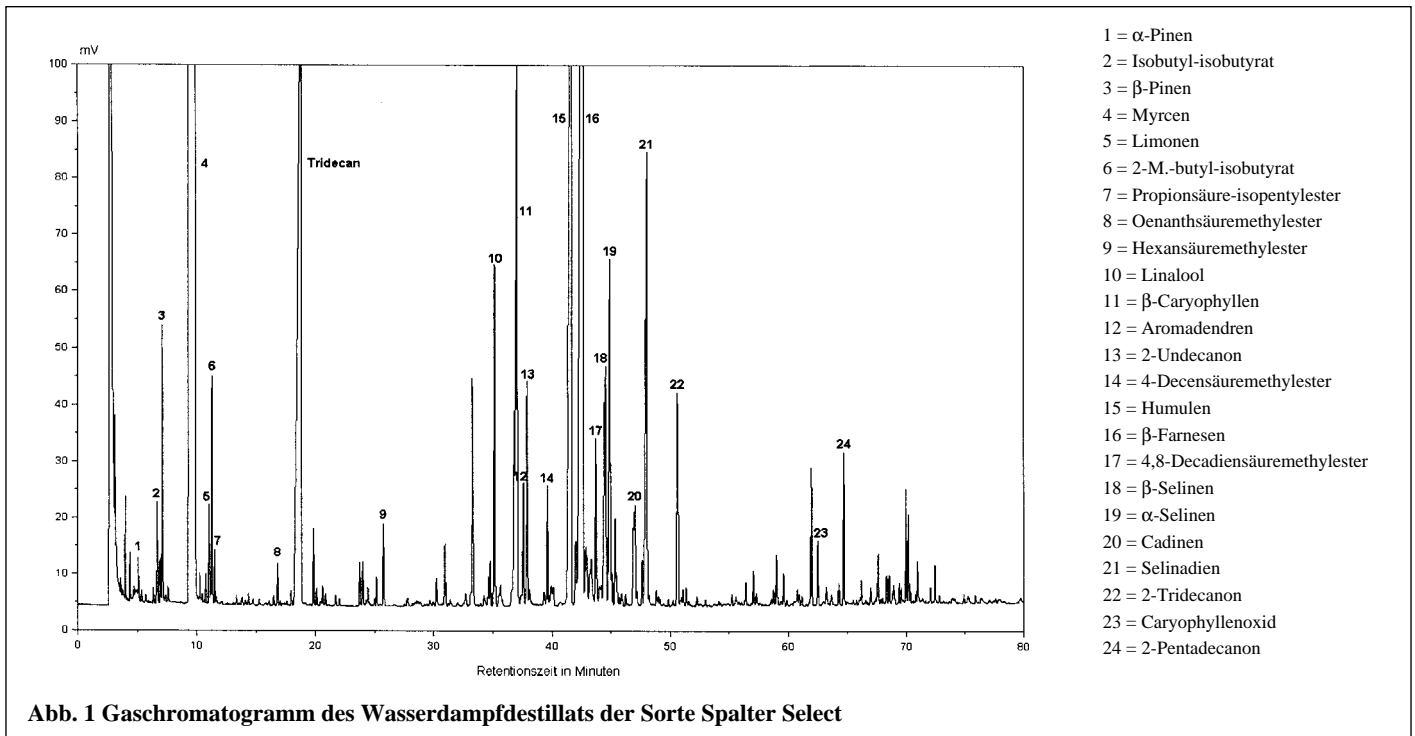


Abb. 1 Gaschromatogramm des Wasserdampfdestillats der Sorte Spalter Select

Die Abbildung 1 zeigt ein typisches Gaschromatogramm der Sorte Spalter Select. Tridecan ist der interne Standard.

**5 Ergebnisse**

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Entwicklung des Gesamtölgehalts der Jahre 1997 – 1999, getrennt nach Aroma- und Bittersorten. Man sieht, daß der Gesamtölgehalt während der Reifung in der Regel kontinuierlich ansteigt und Bitterhopfen einen höheren Gesamtölgehalt besitzt als Aromahopfen. Wie beeinflusst dies nun die Aromaqualität? Die Tabelle 1 zeigt die sensorische Aromabewertung der Biogeneseproben. Die Aromabewertung erfolgte nach einer Standardmethode der Wissenschaftlichen Kommissi-

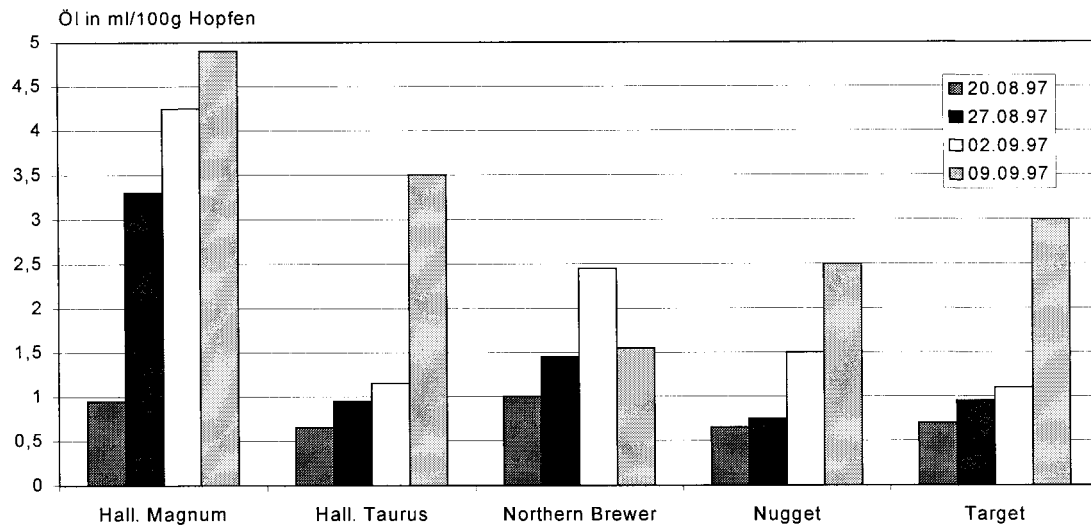
on des Europäischen Hopfenbaubüros von 0 - 30 Punkten und wurde von erfahrenen Prüfern durchgeführt. Hopfen, der sehr früh geerntet wird, hinterläßt einen unreifen Aromaeindruck; Hopfen, der sehr spät geerntet wird, wird als überreif bewertet. Obwohl der Gesamtölgehalt vom ersten bis zum letzten Erntezeitpunkt teilweise sehr stark ansteigt, hat dies keinen großen Einfluß auf die Qualität des Aromas.

Die Abbildung 4 veranschaulicht die Entwicklung einzelner ÖlkompONENTEN in Prozent des Gesamtölgehalts am Beispiel der Sorten Spalter Select und Hallertauer Taurus (1998). Man sieht, daß vor allem die Substanz Myrcen während der Reifeperiode im Verhältnis zu den anderen ÖlkompONENTEN stark ansteigt, während die höher siedenden ÖlkompONENTEN zueinander relativ konstant sind.

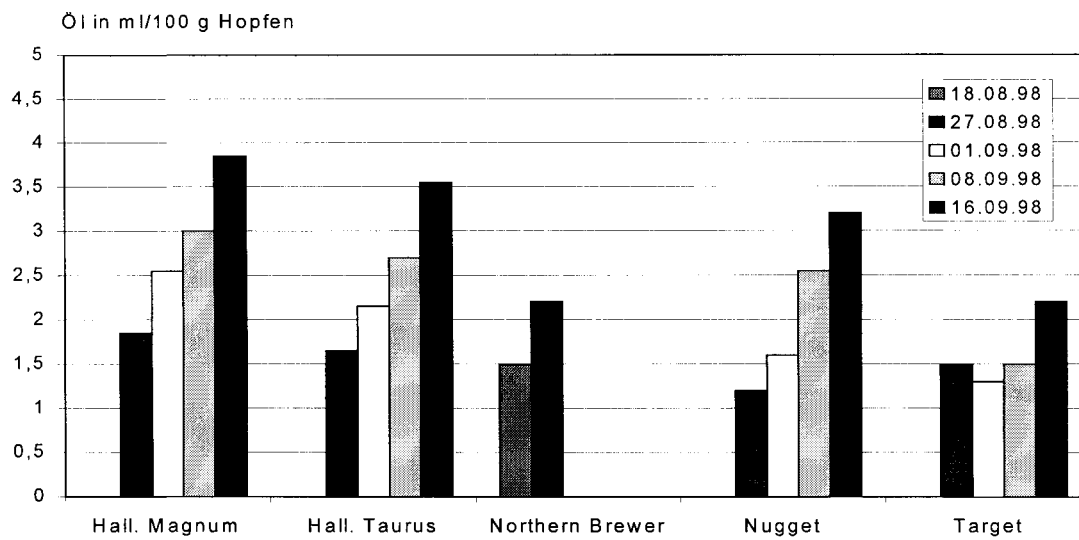
Tabelle 1 Aromabewertung der Biogeneseproben														
Aromasorten	Aromapunkte													
	1997				1998					1999				
	21.08.	28.08.	04.09.	11.09.	18.08.	27.08.	01.09.	08.09.	16.09.	18.08.	24.08.	31.08.	07.09.	15.09.
Hallertauer Mfr.	24	25	24	–	24	25	25	24	–	–	22	24	23	21
Hallertauer Tradition	23	25	26	23	22	24	25	25	23	–	22	25	23	21
Hersbrucker Spät	22	22	24	25	–	23	23	24	21	–	19	21	23	21
Perle	23	24	25	24	20	22	24	24	23	–	23	24	22	20
Spalter Select	22	25	26	23	21	23	24	25	22	–	24	25	23	21
Bittersorten	20.08.	27.08.	02.09.	09.09.	18.08.	27.08.	01.09.	08.09.	16.09.	18.08.	24.08.	31.08.	07.09.	15.09.
Hallertauer Magnum	18	20	20	20	–	21	21	22	22	–	19	20	21	19
Hallertauer Taurus	20	20	21	21	21	21	22	23	22	–	20	21	23	21
Northern Brewer	19	20	21	21	19	19	–	–	–	20	21	21	21	18
Nugget	18	18	18	20	–	18	19	20	20	–	17	18	19	18
Target	18	18	18	21	–	18	18	18	20	–	21	22	22	21

Punktebereich: 0 – 30

**Ernte 1997**



**Ernte 1998**



**Ernte 1999**

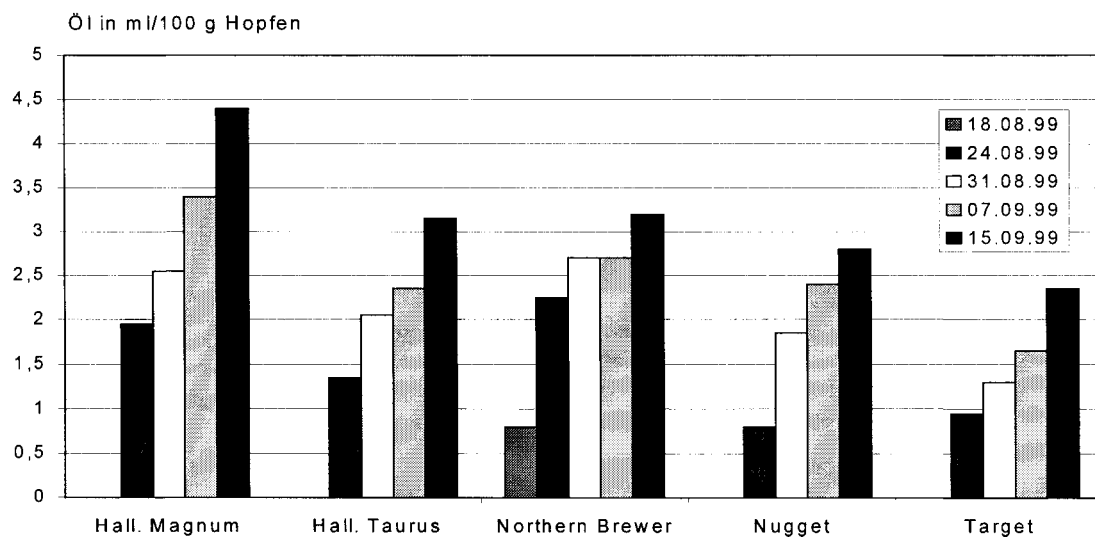
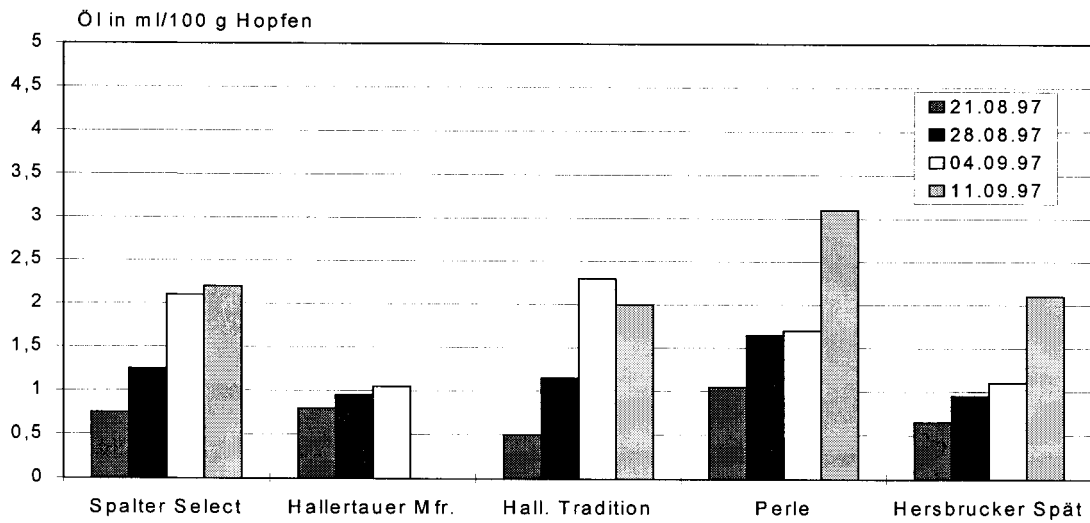
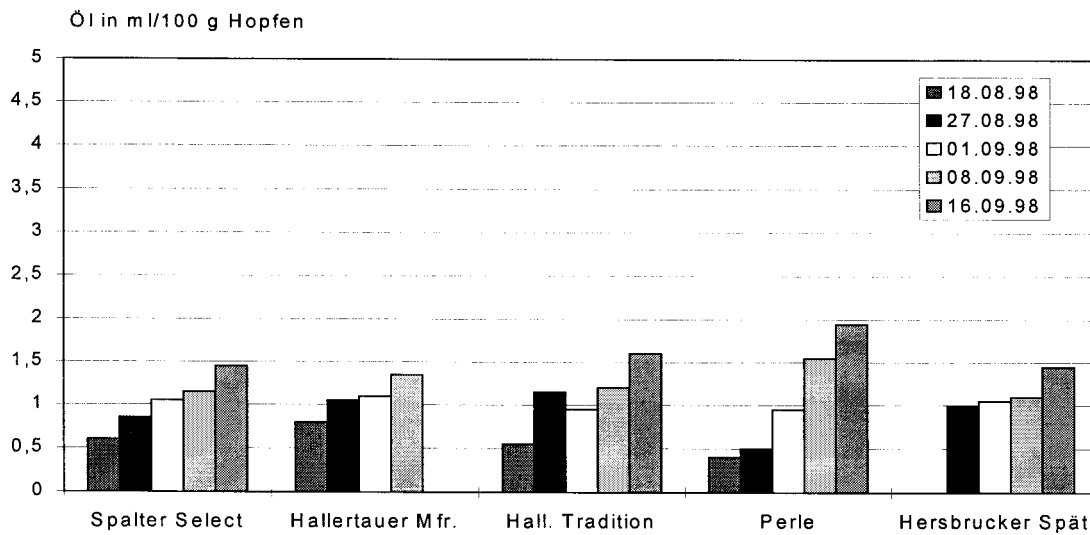


Abb. 2 Ölgehalt von Bittersorten

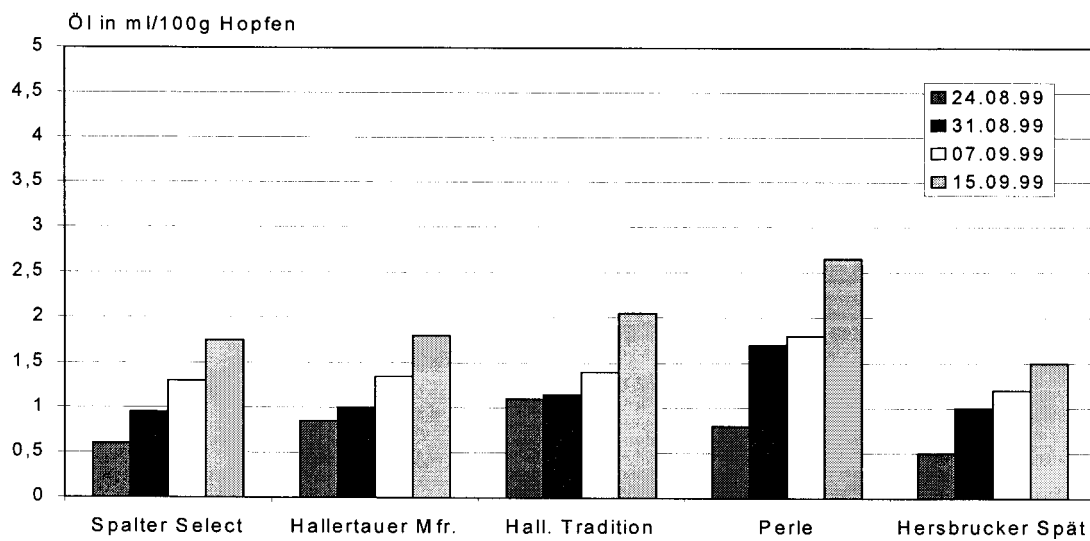
**Ernte 1997**



**Ernte 1998**



**Ernte 1999**



**Abb. 3 Ölgehalt von Aromasorten**

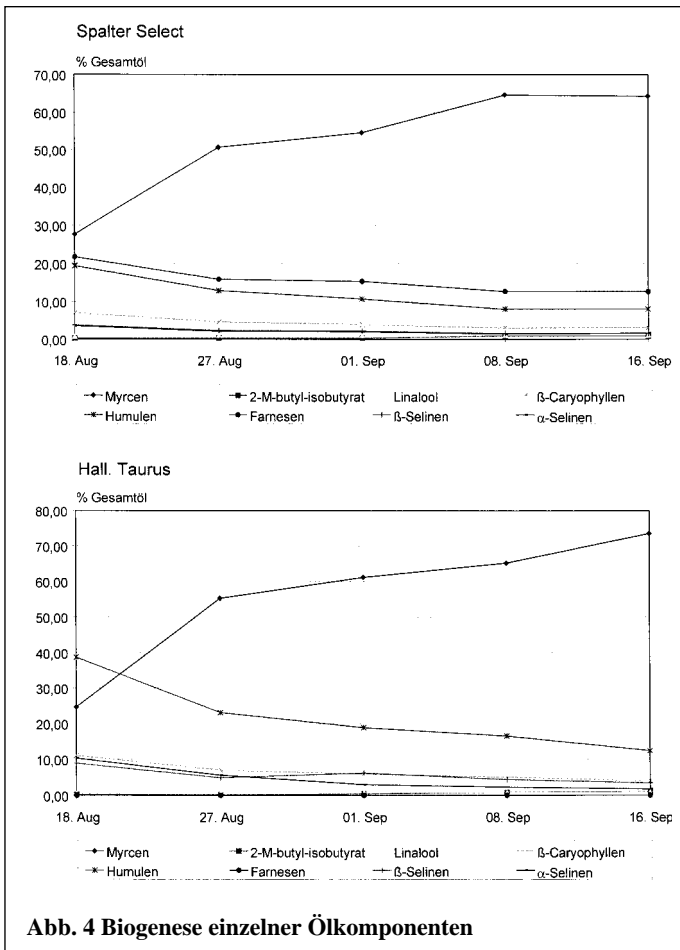


Abb. 4 Biogenese einzelner Ölkomponenten

Für die Sortenunterscheidung sind in erster Linie die höher siedenden Sesquiterpene von Bedeutung. Während der Biosynthese der Hopfenöle wird das relative Verhältnis dieser Ölkomponenten zueinander kaum verändert. Mit Hilfe der Varianzanalyse (6) wurde berechnet, ob die Parameter Sorte, Einteilung in Aroma- und Bitterhopfen, Jahrgang und Erntetermin einen signifikanten Einfluß auf den Gesamtölgehalt haben (Tab. 2).

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, hat der Jahrgang bei diesem dreijährigen Versuch auf den Gesamtölgehalt keinen signifikanten Einfluß. Der Gesamtölgehalt ist jedoch hoch signifikant von der Sorte und vom Erntetermin abhängig. Bitterhopfen besitzt einen hoch signifikant höheren Ölgehalt als Aromahopfen.

6 Zusammenfassung

In einem dreijährigen Versuch wurde die Biogenese der Hopfenöle untersucht. Während der Reifung der Dolden vom 18. August bis zum 16. September steigt der Gesamtölgehalt kontinuierlich

Tabelle 2 Einfluß von Sorte, Einteilung in Aroma- und Bitterhopfen, Jahrgang und Erntetermin auf den Gesamtölgehalt		
Varianzursache	Freiheitsgrade	Signifikanz
Sorte	10	hoch signifikant
Einteilung in Aroma- und Bitterhopfen	1	hoch signifikant
Jahrgang	2	nicht signifikant
Erntetermin	4 bzw. 3	hoch signifikant

an. Bei der Zusammensetzung der ätherischen Öle nimmt vor allem der Myrcengehalt relativ zu den anderen Ölkomponenten zu. Die sensorische Aromabeurteilung bewertet zu früh geernteten Hopfen als unreif und zu spät geernteten Hopfen als überreif. Obwohl sich der Gesamtölgehalt und die Ölzusammensetzung stark ändern, hat dies jedoch keinen großen Einfluß auf die sensorische Aromabeurteilung. Der Gesamtölgehalt ist statistisch hoch signifikant von der Sorte, vom Erntetermin, von der Einteilung in Aroma- und Bitterhopfen, nicht jedoch vom Erntejahr abhängig.

7 Summary

Kammhuber, K.: Investigations into the biogenesis of the essential hop oils — Monatsschrift für Brauwissenschaft 53, No 7/8, 138 – 142, 2000

BC 12 Hops

Investigations into the biogenesis of the essential hop oils have been carried out in the last three years. The total content of the essential oils rises continuously during the ripening period from the 18th August to the 16th September. In relation to the other oil components the myrcene content increases depending on the variety from about 20% to 80%. Too early harvested hops are considered to be unripe and too late harvested hops are considered to be overripe by sensoric aroma evaluation. Although the total oil content and the composition of the oils change strongly during the ripening period, the influence on the sensoric aroma evaluation is not significant. The total oil content depends significantly on the variety, on the time of harvest, on the division in aroma- and bitterhops, but not on the year of harvest.

Kammhuber, K.: Examens sur la biogenèse d’huiles essentielles des houblons — Monatsschrift für Brauwissenschaft 53, No 7/8, 138 – 142, 2000

BC 12 Houblon

A l’Institut de recherche sur le houblon à Hull on a effectué ces dernières années des recherches pour la détermination du moment précis de la récolte de différentes variétés de houblon (1). Le moment de la récolte a une grande influence sur la qualité extérieure et sur les composés intérieurs des houblons. Pour une récolte trop précoce le rendement est faible, pour une récolte trop tardive, la qualité extérieure souffre souvent. Par ce travail, on a examiné s’il y avait une liaison entre la qualité des arômes, et des huiles essentielles et le moment de la récolte.

8 Literatur

1. Roßbauer, G., Heindl, M., und Münsterer, J.: Die Erntezeit beeinflusst Ertrag und Qualität des Hopfens, Hopfen-Rundschau 49, Nr. 8, 209 – 214, 1998.
2. Gresser, A.: Beiträge zur Kenntnis der Hopfenaromastoffe unter besonderer Berücksichtigung technologischer Verfahren, Dissertation, TU München-Weihenstephan, 1985.
3. Freundorfer, J. G.: Rechnergestützte Verfahren zur Sortenerkennung bei Hopfen und Hopfenprodukten auf der Basis der ätherischen Öle, Dissertation, TU München-Weihenstephan, 1990.
4. Mair, M.: Hop Aromatic Compounds, EBC Monograph XXII, 165 – 180, Symposium on Hops, Zoeterwoude, Verlag Hans Carl, Nürnberg, 1994.
5. Benitz, J. L., Forster, A., De Keukeleire, D., Mair, M., Sharpe, F. R., Verhagen, L. C., und Westwood, K. T.: Hops and Hop Products, EBC, Manual of Good Practice, 28 – 30, Verlag Hans Carl, Nürnberg, 1997.
6. Graf, A., Ortseifen, C.: Statistische und grafische Datenanalyse mit SAS, 111 – 134, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995.