

## Schlüsselaromastoffe der neuen deutschen Hopfensorten *Hallertau Blanc, Hüll Melon, Mandarina Bavaria* und *Polaris* und ihr Einfluss auf das Aroma hopfenbetonter Biere in Abhängigkeit von der Technologie der Hopfengabe

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Freising Prof. Dr. Maria Reichlmayr-Lais/PD Dr. Martin Steinhaus
<b>Forschungsstelle II:</b>	Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie, FG Brauwesen Prof. Dr. Frank-Jürgen Methner/Dipl.-Ing. Torsten Seewald
<b>Industriegruppen:</b>	Deutscher Hopfenwirtschaftsverband e. V. (DHWV), Pfaffenhofen Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft (Wifö) e. V., Berlin
	Projektkoordinator: Dr. Martin Biendl Hopsteiner HHV Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft mbH, Mainburg
<b>Laufzeit:</b>	2014 - 2017
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 495.400,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Hopfen ist ein unverzichtbarer Rohstoff bei der Bierherstellung. Hopfeninhaltsstoffe sind einerseits wichtig für die mikrobielle und oxidative Stabilität von Bier sowie für den bitteren Geschmack, andererseits können flüchtige Verbindungen aus dem Hopfen das Bieraroma beeinflussen, wenn sie beim Brauprozess in aromaaktiven Mengen ins Bier gelangen. Eine Hopfengabe zu Beginn der Würzekochung ist für die Umwandlung der  $\alpha$ -Säuren in die für die Bierbittere entscheidenden iso- $\alpha$ -Säuren essentiell. Die mit dieser frühen Gabe eingebrachten Hopfenaromastoffe gehen allerdings beim Würzekochen durch Ausdampfen nahezu vollständig verloren. Zur Erzielung eines Hopfenaromas im Bier ist daher eine zweite, spätere Hopfengabe erforderlich. Durch diese Gabe, z. B. zum Ende der Würzekochung oder zum Whirlpool, wird bei Verwendung traditioneller deutscher Sorten, wie *Hallertau Tradition*, *Hallertau Mittelfrüh* oder *Spalter Select*, die charakteristische, blumige Aromanote ("Hopfenblume") bayrischer Pilsener erhalten.

Speziellere Aromanoten im Bier konnten bisher nur durch die Verwendung bestimmter ausländischer Hopfensorten, wie beispielsweise *Cascade*, erzielt werden. Diese verbreitete amerikanische Sorte bewirkt ein charakteristisches, cassisartiges Aroma im Bier. Der Markt für solche Hopfen mit speziellem Aroma, für die sich der Begriff "Flavor-Hopfen" eingebürgert hat, expandiert seit einigen Jahren sehr stark. Vor allem die Zunahme von Kleinbrauereien (Craft Breweries) führte insbesondere in den USA zu einer Nachfragesteigerung. Craft Breweries brauen überwiegend stark gehopfte Spezialbiere und sind damit heute für die Hälfte des US-Hopfenverbrauchs verantwortlich.

Für die deutsche Hopfenwirtschaft mit ihrer bislang dominierenden Position auf dem Weltmarkt sind die USA ein wichtiges Abnehmerland. Daher wurde in den letzten Jahren versucht, eigene deutsche Flavor-Hopfen zu kreieren, die sich im Aromaprofil nicht nur von traditionellen Sorten, sondern auch von den bereits etablierten Flavor-Hopfen, wie *Cascade*,

unterscheiden. Vier Sorten mit charakteristischem, als Alleinstellungsmerkmal geeignetem Aromaprofil sind bisher zur Marktreife entwickelt worden. Dies sind *Hallertau Blanc* mit einem Weinaroma, *Hüll Melon* ("Melone") *Mandarina Bavaria* ("Mandarine") und *Polaris* ("Eisbonbon"). Mit diesen Hopfen gebraute Biere finden beim Verbraucher großen Anklang. Erste kommerzielle Biere sind erhältlich. Eine starke Nachfrage und hohe erzielbare Preise der neuen Sorten lassen eine starke Erweiterung der Anbauflächen, ähnlich wie bei *Cascade* in den USA beobachtet, in den nächsten Jahren erwarten.

Ziel des Forschungsvorhabens war es vor diesem Hintergrund, die für das Aroma dieser neuen Hopfensorten verantwortlichen Schlüsselaromastoffe zu identifizieren und geeignete technologische Maßnahmen aufzuzeigen, diese effektiv ins Bier zu transferieren.

#### Forschungsergebnis:

An Forschungsstelle 1 konnten in Extrakten der vier neuen deutschen Hopfensorten *Hallertau Blanc*, *Hüll Melon*, *Mandarina Bavaria* und *Polaris* durch vergleichende Aromaextraktverdünnungsanalysen (vAEVA) jeweils 35-47 aromaaktive Verbindungen mit einem Flavor-Dilution-Faktor (FD-Faktor) von  $\geq 8$  ermittelt werden. In allen vier Flavor-Hopfensorten wurden die bereits bekannten Schlüsselaromastoffe mit hohen FD-Faktoren detektiert. Darunter waren das nach Geranienblättern riechende Myrcen, das zitrusartig riechende Linalool, das nach Rose riechende Geraniol und die käsig riechenden Verbindungen 2- und 3-Methylbuttersäure. In der Sorte *Polaris* wurden das nach Banane riechende 3-Methylbutylacetat und das nach Eukalyptus riechende 1,8-Cineol als zusätzliche, sortenspezifische geruchsaktive Verbindungen identifiziert. Für das ausgeprägt fruchtige Aroma der Sorte *Hüll Melon* wurden die Ester Ethyl-2-methylpropanoat, Ethyl-2-methylbutanoat und Propyl-2-methylbutanoat als wesentliche Ursache ermittelt. Die nach Gewürznelke, krautig riechende Verbindung (1R,4S)-Calamenen wurde erstmalig als geruchsaktive Substanz in Hopfen detektiert.

Die Quantifizierungen aromaaktiver Verbindungen in den vier Flavor-Hopfensorten erfolgte mittels Stabilisotopenverdünnungsanalyse (SIVA) bzw. mittels GC-FID nach simultaner Extraktion und Fraktionierung. Die gefundenen

Konzentrationen der Ester bestätigten die Daten der AEVA. Insbesondere zeichnet sich die Sorte *Hüll Melon* durch sehr hohe Gehalte der fruchtig riechenden Verbindungen Ethyl-2-methylpropanoat, Ethyl-2-methylbutanoat und Propyl-2-methylbutanoat aus. Diese Aromastoffe sind damit wesentlich für das ausgeprägt fruchtige Aroma dieser Sorte verantwortlich. Auch die Bedeutung von 3-Methylbutylacetat und 1,8-Cineol für das sortentypische Aroma von *Polaris* konnte im Rahmen der Quantifizierungen bestätigt werden. Die Konzentration beider Verbindungen lag in *Polaris* deutlich über den Werten der drei anderen Sorten.

An Forschungsstelle 1 wurden in den von Forschungsstelle 2 bereitgestellten Bieren (Referenzbier ohne Hopfengabe, Hopfengabe zu Kochanfang, Hopfengabe zum Whirlpool, Hopfengabe nach Hauptgärung) mittels AEVA jeweils zwischen 41 und 46 geruchsaktive Verbindungen mit FD-Faktoren  $\geq 16$  detektiert. Unabhängig von der Hopfengabe wurden in allen Bieren die charakteristischen, aus dem Malz und dem Stoffwechsel der Hefen stammenden Bieraromastoffe gefunden. In den gehopften Bieren wurden darüber hinaus 15 zusätzliche aromaaktive Verbindungen detektiert, die in den ungehopften Bieren nicht auftraten. Darunter waren die aus dem Hopfen stammenden Verbindungen Myrcen, Linalool, Geraniol, (Z)-1,5-Octadien-3-on, 4-Mercapto-4-methyl-2-pentanon, (E,Z)-1,3, 5-Undecatrien, (1R,4S)-Calamenen und Methyl-2-methylpropanoat.

Für die Berechnung von Transferraten wurden die aus den Hopfen stammenden Aromastoffe in von Forschungsstelle 2 bereitgestellten, unterschiedlich gehopften Bieren (Referenzbier ohne Hopfengabe, Hopfengabe zum Whirlpool, Hopfengabe nach Hauptgärung) an Forschungsstelle 1 quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, dass durch spätere Hopfengabe meist höhere Konzentrationen erzielt werden können. Bei den Estern spielt der direkte Transfer aus dem Hopfen nur eine geringe Rolle. Vielmehr erfolgt eine zusätzliche Bildung aus mit dem Hopfen eingebrachten Vorstufen im Rahmen des Brauprozesses.

An Forschungsstelle 2 konnten sortenspezifische Einflüsse auf qualitätsbestimmende Analysenparameter ermittelt werden. Insbesondere Gesamtpolyphenolgehalt, Schaumstabilität und iso- $\alpha$ -Säure-/ $\alpha$ -Säureverhältnis werden maßgeblich von Dosage und Hopfengabezeit-

punkt beeinflusst. Unter Berücksichtigung gleicher Hopfenöldosagen (2 mL/hL) weisen die mit den Flavor-Hopfen *Hüll Melon*, *Mandarina Bavaria* und *Hallertau Blanc* gebrauten unfiltrierten sowie filtrierten Biere deutlich höhere Gesamtpolyphenolgehalte auf. Meist steht dieser Anstieg in Verbindung mit einer verbesserten Schaumstabilität der Biere. Der relativ hohe Ölgehalt der Sorte *Polaris* und die damit verbundene geringere Dosage führen zu keinen nennenswerten Anstiegen der Gesamtpolyphenolgehalte. Es zeigt sich weiterhin, dass der Hopfengabezeitpunkt (Kochanfang, Whirlpool, nach Hauptgärung) zu unterschiedlichen  $\alpha$ -Säuregehalten führt. Die Flavor-Hopfengaben zum Whirlpool und nach der Hauptgärung resultieren hierbei in signifikant höheren  $\alpha$ -Säuregehalten.

Durch die sensorischen Analysen mittels QDA<sup>®</sup> und dem Napping<sup>®</sup> mit UFP konnten sortenspezifische Aromaeindrücke in den unter- und obergärigen Bieren in Abhängigkeit vom Hopfengabezeitpunkt aufgezeigt und verifiziert werden. Die allgemeine Hopfenaromaintensität wird bei Bieren, bei denen die Hopfengabe zum Whirlpool und nach der Hauptgärung erfolgte, als deutlich höher bewertet, als bei Bieren, bei denen eine Flavor-Hopfengabe zum Kochanfang erfolgte bzw. im Vergleich zum Referenzbier ohne Flavor-Hopfengabe. Die Hopfenaromaintensität zwischen den Whirlpool-gehopften und den nach Hauptgärung gehopften Bieren zeigt bei den verschiedenen Sorten keine signifikanten Unterschiede. Im direkten Vergleich wird bei den Sorten *Mandarina Bavaria* und *Polaris* nur das obergärige nach Hauptgärung gehopfte Bier signifikant unterschiedlich zu den Whirlpool-gehopften Bieren bewertet. Auf Seiten der Hopfensorte *Hüll Melon* konnten keine eindeutigen Intensitätsunterschiede hinsichtlich der beiden Hopfengabezeitpunkte ermittelt werden. Nur die Biere, die mit *Hallertau Blanc* gebraut wurden, konnten vom Panel eindeutig hinsichtlich der Hopfengabezeitpunkte (Whirlpool-gehopft, nach Hauptgärung gehopft) in ihrer Hopfenaromaintensität unterschieden werden. Die Ergebnisse der Intensitätsbewertung des Hopfenaromas werden von den weiterführenden Untersuchungen innerhalb der QDA<sup>®</sup> weitestgehend bestätigt.

Die Beschreibung des Hopfenaromas mittels der Deskriptoren bzw. Aromakategorien blumig, zitrus, süße Früchte, grüne Früchte, rote Beeren, Menthol, krautig und grün-grasig

konnten zusätzliche Informationen zu sortenspezifischen Unterschieden des Hopfenaromas in den Bieren liefern. Anhand der Ergebnisse lassen sich die Aromakategorien zitrus für *Mandarina Bavaria*; Menthol und grün-grasig für *Polaris*; grüne Früchte für *Hallertau Blanc* und süße Früchte für *Hüll Melon* als sortenspezifisch ableiten. Unter Berücksichtigung der an Forschungsstelle 1 identifizierten und quantifizierten aromaaktiven Verbindungen in den Bieren können die aus dem Napping<sup>®</sup> mit UFP ermittelten Deskriptoren zur Erweiterung der beschreibenden Terminologie der mit den vier Flavor-Hopfensorten gebrauten Biere beitragen.

Zusätzliche Versuche hinsichtlich des Einflusses von Prozessparametern, wie z. B. unterschiedlicher Filtrationen (Kieselgur, Membran), am Beispiel untergäriger Biere, die mit der Hopfensorte *Hüll Melon* gehopft wurden (Hopfengabe zum Whirlpool und nach der Hauptgärung), konnten keinen signifikanten Einfluss auf das sortentypische Hopfenaroma dieser Biere nachweisen.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die von etwa 1.300 deutschen Hopfenpflanzern erzeugte Hopfenmenge, die etwa ein Drittel der Welternte ausmacht, wird von deutschen Hopfenhandelshäusern und Hopfenverarbeitern vermarktet. Dieser Wirtschaftsbereich ist stark mittelständisch geprägt und besteht vor allem aus Personengesellschaften im Familienbesitz, die überwiegend kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) sind. Die deutsche Hopfenwirtschaft vermarktet darüber hinaus neben den heimischen deutschen Hopfen auch einen großen Teil der Ernte aus anderen EU-Ländern und beliefert die Brauwirtschaft weltweit mit hochwertigen Hopfenprodukten.

Die Ergebnisse des Projekts werden der deutschen Hopfenwirtschaft eindeutige Parameter für die Qualitätsbewertung, Optimierung und Standardisierung von Hopfenprodukten (Pellets, Hopfenextrakte, ölangereicherte Hopfenextrakte, Hopfenölfractionen etc.) aus den neuen Flavor-Hopfensorten *Hallertau Blanc*, *Mandarina Bavaria*, *Hüll Melon* und *Polaris* an die Hand geben. Damit können der internationalen Brauwirtschaft gezielt Produkte zur Erzielung bestimmter Aromanoten im Bier angeboten werden, verknüpft mit Empfehlungen für

ihre optimale Anwendung (Dosage, Hopfengabezeitpunkt) im Brauprozess.

Neben der schnell wachsenden Craft-Bier-Industrie in den USA mit ihrer hohen Nachfrage nach Flavor-Hopfen mit neuen Aromacharakteristika werden standardisierte Produkte der neuen deutschen Hopfensorten auch den industriell geprägten Brausektor jenseits der Craft-Brewer-Szene erschließen, in der die Automatisierbarkeit der Hopfengabe und eine gute Reproduzierbarkeit des Hopfenaromas gefordert sind.

Die deutsche Brauwirtschaft ist mittelständisch strukturiert: KMU stellen mit 1.233 Braustätten 91 % der Betriebsstätten und beschäftigen dabei 30.000 Mitarbeiter. Bei einem insgesamt rückläufigen Bierkonsum können aromatisierte Spezialbiere insbesondere für kleinere Brauereien ein geeignetes Mittel sein, um neue Märkte zu erschließen. Gerade für jüngere Konsumenten könnten hopfenaromatische Spezialbiere auch eine Alternative zu hochprozentigen Alkopops sein.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2017.
2. Neiens, S. D. und Steinhaus, M.: Investigations on the impact of the special flavor hop variety Huell Melon on the odor-active compounds in late hopped and dry hopped beers. *J. Agric. Food Chem.* 67, 364-371 (2019).
3. Neiens, S. D. und Steinhaus, M.: Odor-active compounds in the special flavor hops Huell Melon and Polaris. *J. Agric. Food Chem.* 66, 1452-1460 (2018).
4. Neiens, S. und Steinhaus, M.: Zum Vorkommen geruchsaktiver Mengen an (1R,4S)-Calamenen in verschiedenen pflanzlichen Lebensmitteln. *Lebensmittelchem.* 71 (2017).
5. Neiens, S. D. und Steinhaus, M.: Characterization of odor-active compounds in Huell Melon and Polaris Hops. In: Intern. Hop Growers' Conv. (I.H.G.C.) Proc. Sci.-Tech.

Com. St. Stefan am Walde, Austria, 25-29 June 2017, (Weihrauch, F. ed.). Sci.-Tech. Com. Intern. Hop Growers' Conv (I.H.G.C.) c/o Hop Res. Center Hüll, Wolnzach, Germany, pp. 67-70, ISSN 2512-3785 (2017).

6. Neiens, S. D. und Steinhaus, M.: Identifizierung aromaaktiver Verbindungen in den Flavor-Hopfen *Hüll Melon* und *Polaris* mit Hilfe einer vergleichenden Aromaextraktverdünnungsanalyse. *Lebensmittelchem.* 70, 115-116. (2016).
7. Neiens, S. D. und Steinhaus, M.: Charakteristische Sortenunterschiede in den Schlüsselaromastoffen deutscher Flavor-Hopfen. *Lebensmittelchem.* 70, 146 (2016).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Deutsche Forschungsanstalt für  
Lebensmittelchemie (DFA)  
Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-2991  
Fax: +49 8161 71-2970  
E-Mail: martin.steinhaus@lrz.tum.de

Technische Universität Berlin  
Institut für Lebensmitteltechnologie und  
Lebensmittelchemie, FG Brauwesen  
Seestraße 13, 13353 Berlin  
Tel.: +49 30 314-27504  
Fax: +49 30 314-27503  
E-Mail: frank-juergen.methner@tu-berlin.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.