

Hopfenaromastoffe – klein, aber fein

Der typische Geruch frisch geernteter Hopfendolden ist auf deren **etherisches Öl** zurückzuführen (Abbildung 1), das in vielen Pflanzen in unterschiedlichster Zusammensetzung vorkommt. Eine gezielte industrielle Gewinnung dieses Öls, z. B. aus Lavendel, dient in erster Linie der Parfümherstellung. Es besteht aus einer Vielzahl kleiner Moleküle, die sich sehr leicht verflüchtigen und pflanzentypische Duftnoten verbreiten (Aromastoffe).

Während getrocknete Hopfendolden größtenteils nichtflüchtige Bestandteile aufweisen (Bitterstoffe, Polyphenole, Kohlenhydrate, Proteine etc.), beträgt der Gehalt an etherischem Öl nur 0,5 bis maximal 4 % und schwankt je nach Sorte, Anbaugebiet und Erntejahr.

Die Identifizierung einzelner Moleküle des etherischen Hopfenöls (**Hopfenaromastoffe**) begann in den 1950er Jahren. Schätzungen gehen von über tausend verschiedenen Verbindungen aus. Davon ist heute erst circa die Hälfte chemisch eindeutig identifiziert. Diese lassen sich in reine Kohlenwasserstoffe (**Terpene**) sowie sauerstoff- und schwefelhaltige Substanzen (**Alkohole, Ester, Ketone und Thiole**) einteilen. In der unten stehenden Tabelle sind die wichtigsten Einzelverbindungen dargestellt sowie deren Konzentrationsbereiche in verschiedenen Hopfensorten und Biertypen.

Tabelle:
Konzentrationsbereiche wichtiger Aromastoffe in verschiedenen Hopfensorten, in unterschiedlichen Biertypen ohne und mit Kalthopfung, sowie literaturbekannte Schwellenkonzentrationen in Bier (1, 2)

Hop aroma substances – small but fine

The typical aroma of freshly harvested hop cones comes from their **essential oil** (Figure 1), which is present in many plants in a wide variety of compositions. Targeted industrial extraction of this oil, e.g. from lavender, is primarily used for the manufacture of perfumes. It consists of a large number of small molecules that volatilize very easily and diffuse plant-specific smells (aroma substances).

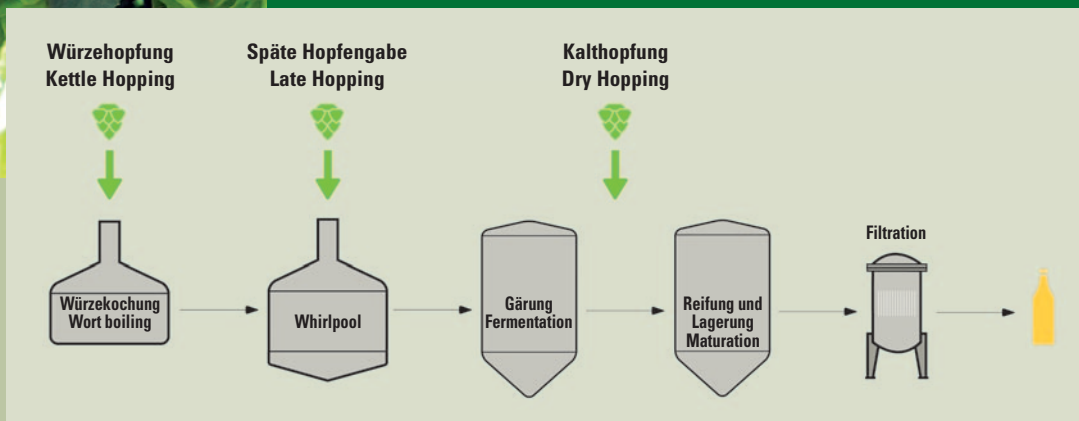
While dried hop cones largely contain non-volatile components (bitter substances, polyphenols, carbohydrates, proteins, etc.), the essential oil content is only 0.5% to a maximum of 4% and varies depending on the variety, growing region and harvest year.

Table:
Concentration ranges of important aroma substances in different hop varieties, in different beer types without and with dry hopping, and threshold concentrations in beer known from literature (1, 2).

Hopfenaromastoff Hop aroma substance	Konzentrationsbereich im Welthopfensortiment Concentration range in the world hop assortment (ppm)	Maximale Konzentration in herkömmlichen Bieren Maximum concentration in traditional beers (ppb)	Maximale Konzentration in kaltgehopften Bieren Maximum concentration in dry-hopped beer (ppb)	Schwellenkonzentration im Bier Threshold concentration in dry-hopped beers (ppb)
Myrcen	1.000 – 12.000	< 5	10.000	9 – 1.000
Humulen	200 – 8.000	< 5	2.000	747
Caryophyllen	200 – 3.500	< 5	1.500	160 – 420
Farnesen	< 0,1 – 1.000	< 5	50	550
Linalool	15 – 200	100	2.000	2 – 80
Geraniol	2 – 150	20	1.000	4 – 300
Citronellol	< 0,1	< 5	100	9 – 40
Damascenon	< 0,1 – 10	< 5	2	0,02
2-Undecanon	< 0,1 – 100	< 5	50	7
2-Methylbutyl- Isobutyrat	< 0,1 – 250	< 5	1.000	78
3-Methylbutyl- Isobutyrat	< 0,1 – 50	< 5	200	100
Isobutyl-Isobutyrat	< 0,1 – 100	< 5	300	40
4-Mercapto-4-Methyl-Pentan-2-on	< 0,002 – 0,04	< 0,005	0,2	0,0015
3-Mercapto-Hexanol	< 0,002 – 0,07	< 0,005	0,05	0,055



Hopfendolden und daraus isoliertes etherisches Öl (links)
Hop cones and essential oil isolated from them (left)



Da Hopfen beim Brauen meist zu Beginn oder im Verlauf der Würzekochung dosiert wird, findet man nur einen sehr geringen Teil der flüchtigen Hopfenaromastoffe im Bier wieder.

Deshalb unterscheidet sich das Hopfenaroma im Bier sensorisch sehr deutlich vom typischen Geruch der Dolden. Eine interessante Variante ist jedoch die Technologie der Hopfengabe im Kaltbereich während oder erst nach der Gärung (Kalthopfung, auch Hopfenstopfen oder **Dry Hopping** genannt). Damit lassen sich noch hohe Mengen an originären Aromastoffen in das fertige Bier übertragen, was im sensorischen Eindruck zu einem deutlichen Unterschied im Vergleich zur üblichen Hopfendosage in die Würzepfanne (**Kettle Hopping**) führt. Dazwischen liegt das **Late Hopping** mit (Teil-) Gabe des Hopfens zum Kochende oder im Whirlpool (Abbildung 1).

Späte Hopfengaben sind besonders typisch für die Herstellung von **Craft-Bier** und so wurde mit dem großen Erfolg und den zunehmenden Marktanteilen dieser Biere auch die Forschung über Hopfenaromastoffe in den letzten 15 Jahren stark intensiviert.

Im Bereich der Aromaforschung sind insbesondere drei Fragestellungen von Bedeutung:

- Ab welcher Konzentration liefert ein bestimmtes Molekül einen signifikanten Beitrag zum Aroma eines Lebensmittels, d.h. wie hoch ist dessen **Schwellenkonzentration** für die direkte Beeinflussung von Geruch (bei flüchtigen Verbindungen) oder Geschmack (bei nichtflüchtigen Verbindungen)? Ist diese Konzentration überschritten, spricht man von einem **Schlüsselaromastoff**. Bei Hopfengaben im Heißbereich liegen im Bier nur sehr wenige Schlüsselaromastoffe vor, dagegen steigt deren Vielfalt bei Dosierung im Kaltbereich deutlich an.

*The identification of individual molecules of hop essential oil (**hop aroma substances**) began in the 1950s. It is estimated that there are over a thousand different compounds. Today, only about half of these have been clearly identified chemically. These can be divided into pure hydrocarbons (**terpenes**) and substances containing oxygen and sulfur (**alcohols, esters, ketones and thiols**). The table below shows the main individual compounds and their concentration ranges in different hop varieties and beer types.*

Since hops are usually dosed at the beginning or in the course of wort boiling during brewing, only a very small proportion of the volatile hop aroma substances is found in the beer.

*Therefore, the sensory characteristics of the hop aroma in the beer are very different from the typical smell of the cones. However, an interesting variant is the method of late hop additions during or only after fermentation (**dry hopping**). This allows high levels of original aroma substances to be transferred to the finished beer, which leads to a clear difference in the sensory impression compared to the usual hop dosage in the wort kettle (**kettle hopping**). In between there is the late hopping with (partial) addition of the hops at the end of the boil or in the whirlpool (Figure 1).*

*Late hop additions are particularly typical of **craft beer** brewing, and so with the great success and increasing market shares of these beers, research into hop aroma substances has also been greatly intensified over the past 15 years.*

Abbildung 1:
Hopfengaben
in der Brauerei
Figure 1:
Hop addition in the
brewery



Abbildung 2:
Apparatur zur Isolierung des etherischen Öls aus Hopfen mit
Detailansicht auf der rechten Seite

Figure 2:
Apparatus for isolating the essential oil from hops with
detail view on the right

In the field of aroma research, three questions in particular are of importance:

- *At what concentration does a particular molecule make a significant contribution to the aroma of a food, in other words, what is its **threshold concentration** for directly influencing smell (in the case of volatile compounds) or taste (in the case of non-volatile compounds)? If this concentration is exceeded, it is referred to as a key aroma substance. When hops are added in the hot wort, only very few key aroma substances are present in the beer, whereas their diversity increases significantly through dry hopping.*
- *The next crucial question is what sensory impression is conveyed by a **key aroma substance**? Here, the global range of hops now exhibits an enormous olfactory spectrum, from **spicy, herbal** or **resinous** to **floral, citrusy** and **fruity**. In addition, further differentiations are possible, e.g. into (specific) citrus fruits or berries. Different key aroma substances can also influence each other and, in interaction, change the intensity of the aroma impression or even convey novel sensory impressions.*
- *In addition to knowledge of the sensory contribution, it is also relevant whether the aroma substances originating from the hops are transferred unchanged to the beer or undergo chemical changes in the brewing process (e.g. through **oxidation** or **redistribution reactions**). Release from non-volatile compounds ("**precursors**") can also create a new key aroma substance during beer production (e.g., separation of terpene alcohols and thiols through heat action, pH shift or enzymatic reaction).*

*Only when all these basics of aroma research have been precisely determined would we have the ideal toolbox for specifically influencing the hop aroma in beer or for breeding new varieties with desired aroma profiles. Despite the wide-ranging knowledge of hop aroma substances and their sensory characteristics gained in recent years, there are still major **gaps in our knowledge** today which make it difficult to reliably predict the aroma to be expected in beer:*

- *For example, the question arises as to whether we really already know all the essential key aroma substances, especially those with low threshold concentrations. In addition, individual aroma substances influence each other in their interaction with human olfactory receptors. As briefly mentioned above, these can be **additive**, further amplifying (**synergistic**) or attenuating (**masking**) effects, which are possible even if threshold concentrations are not reached. Such interactions can also occur with other volatile ingredients of beer, e.g., carbon dioxide or ethanol.*

- Die nächste entscheidende Frage ist, welcher sensorische Eindruck durch einen Schlüsselaromastoff vermittelt wird? Hier weist das weltweite Hopfensortiment inzwischen eine enorme geruchliche Bandbreite auf, von **würzig, kräuterartig** oder **harzig** über **blumig** bis hin zu **citrusartig** und **fruchtig**. Darüber hinaus sind weitere Differenzierungen möglich, z. B. in (bestimmte) Zitrusfrüchte oder Beeren. Verschiedene Schlüsselaromastoffe können sich auch gegenseitig beeinflussen und im Zusammenspiel die Intensität des Aromaeindrucks verändern oder sogar neuartige sensorische Eindrücke vermitteln.

- Neben der Kenntnis des sensorischen Beitrags ist außerdem noch relevant, ob die vom Hopfen stammenden Aromastoffe unverändert in das Bier übertragen werden oder sich im Brauprozess chemisch verändern (z. B. durch **Oxidation** oder **Umlagerungsreaktionen**). Durch Freisetzung aus nichtflüchtigen Verbindungen („**Precursor**“) kann während der Bierherstellung ebenfalls ein neuer Schlüsselaromastoff entstehen (z. B. Abspaltung von Terpenalkoholen und Thiolen durch Hitzeeinwirkung, pH-Ver-schiebung oder enzymatisch).

Erst wenn all diese Grundlagen der Aromaforschung exakt ermittelt sind, hätte man den idealen Werkzeugkasten, um das Hopfenaroma im Bier gezielt zu beeinflussen bzw. um neue Sorten mit gewünschten Geruchsprofilen zu züchten. Trotz der in den letzten Jahren gewonnenen vielfältigen Kenntnisse über Hopfenaromastoffe und deren sensorischen Ausprägungen gibt es aber bis heute immer noch große **Erkenntnis-lücken**, die eine zuverlässige Vorhersage des zu erwartenden Aromas im Bier erschweren:

- So stellt sich beispielweise die Frage, ob man tatsächlich bereits alle wesentlichen Schlüsselaromastoffe kennt, insbesondere die mit niedrigen Schwellenkonzentrationen. Hinzu kommt, dass sich einzelne Aromastoffe in ihrer Wechselwirkung mit den menschlichen Geruchsrezeptoren gegenseitig beeinflussen. Wie oben bereits kurz erwähnt, können das **additive**, sich noch weiter verstärkende (**synergistische**) oder abschwächende (**maskierende**) Effekte sein, die selbst bei Unterschreitungen von Schwellenkonzentrationen möglich sind. Derartige Wechselwirkungen können auch mit anderen flüchtigen Inhaltsstoffen von Bier eintreten, z. B. mit Kohlendioxid oder Ethanol.

- Die Aromawahrnehmung kann sogar durch nichtflüchtige Bitterstoffe oder Polyphenole beeinflusst werden, zumindest was die **retro nasale** Wahrnehmung betrifft. Diese wird ausgelöst, nachdem ein Aromastoff beim Verzehr von Speisen oder Getränken über den Mund- und Rachenraum an die Geruchsrezeptoren der Nase gelangt. Im Gegensatz dazu tritt die **orthonasale** Wahrnehmung bereits beim Riechen ein, wenn Aromastoffe mit der eingeatmeten Luft der Nase direkt zugeführt werden.

- Außerdem ist zu betonen, dass Ergebnisse **sensory Methoden** zwangsläufig stark schwanken, da hier subjektive Wahrnehmungen zu Grunde liegen, die u. a. von der Zusammensetzung des Panels und der getesteten Matrix (unterschiedliche Bierarten) abhängig sind. Daher findet man für einzelne Hopfenaromastoffe in der Literatur teilweise sehr unterschiedliche Schwellenkonzentrationen (siehe Tabelle).

Unter Berücksichtigung all dieser Aspekte der Aromaforschung wird im Folgenden der Erkenntnisstand über die wichtigsten Substanzklassen und bekanntesten Einzelverbindungen des Hopfenaromas zusammengefasst.

Terpene

Mengenmäßig sind die beiden Sesquiterpene (Beta-) **Caryophyllen** und (Alpha-) **Humulen** sowie vor allem das Monoterpen (Beta-) **Myrcen** die bedeutendsten Aromastoffe des Hopfens und die Hauptbestandteile des etherischen Öls aller weltweit angebauten Sorten. Allerdings sind Terpene nur wenig polar, d. h. sehr schlecht löslich in Wasser (bzw. Bier). Außerdem werden diese Substanzen bei Dosage des Hopfens im Heißbereich der Brauerei nahezu vollständig abgedampft und liegen dann im fertigen Bier, wenn überhaupt, nur in Spuren vor. Deshalb bleiben Terpene nur durch die Technologie der Kalthopfung in nennenswerten Konzentrationen erhalten. Vor allem bei Myrcen wird damit die Schwellenkonzentration oft überschrit-



- Aroma perception may even be influenced by non-volatile bitter substances or polyphenols, at least as far as **retro nasal** perception is concerned. This is triggered after an aroma substance reaches the olfactory receptors of the nose via the mouth and throat when food or drink is consumed. In contrast, **orthonasal** perception already occurs with olfaction, when aroma substances are directly supplied to the nose with the inhaled air.

- It should also be emphasized that results of **sensory methods** inevitably vary greatly, since they are based on subjective perceptions that depend, among other things, on the makeup of the panel and the matrix tested (different types of beer). For this reason, we find very different threshold concentrations for individual hop aroma substances in the literature (see table).

Taking all these aspects of aroma research into account, the following summarizes the state of knowledge about the most important substance classes and best-known individual compounds of hop aroma.

Terpenes

In terms of quantity, the two sesquiterpenes (beta-) **caryophyllene** and (alpha-) **humulene** and, above all, the monoterpene (beta-) **myrcene** are the most important aroma substances in hops and the main constituents of the essential oil of all varieties grown worldwide. However, terpenes are only slightly polar, i.e. very poorly soluble in water (and beer). In addition, these substances evaporate almost completely when the hops are added in the hot wort phase of brewing and are then present only in traces, if at all, in the finished beer. Therefore, terpenes are preserved in appreciable concentrations only through the dry hopping method. Especially in the case of myrcene, the



ten und das resultierende Bieraroma erinnert dann am ehesten an das **grüne Hopfenaroma** frisch geernteter Dolden. Letztendlich hängen die Terpenegehalte kaltgehopfter Biere von zahlreichen Faktoren ab, insbesondere von Hopfengabe (Sorte, Zeitpunkt, Menge) und Filtrationsschärfe.

Neben den oben erwähnten drei Verbindungen weist Hopfen noch viele weitere Mono- und Sesquiterpene auf, die teilweise nur in bestimmten Sorten vorliegen, z. B. (Beta-) **Farnesen** im sogenannten Saazer Formenkreis. Für das Bieraroma spielen all diese anderen Hopfenterpene nach bisherigem Kenntnisstand nur eine untergeordnete Rolle.

Sesquiterpenoide

Anders verhält es sich mit diversen Oxidationsprodukten von Sesquiterpenen, die oft mit hopfenwürzigen Geruchsnoten von Bier in Zusammenhang gebracht werden. Hierbei handelt es sich um eine Vielzahl teilweise noch nicht näher identifizierter Substanzen, die zwar in Hopfen und Bier in äußerst geringen Gehalten vorliegen, aber ihr Potenzial über synergistische Wechselwirkungen entfalten können. Bis heute ist nur gesichert, dass aus Hopfen isolierte Fraktionen derartiger Sesquiterpenoide das Bieraroma in **würzige, kräuterartige** oder **harzige** Richtungen verändern können. Dazu gehören eine Reihe verschiedenster Oxidationsprodukte von Caryophyllen und Humulen, hauptsächlich Alkohole (z. B. Humulenol) und Epoxide (z. B. Humulenepoxid). Deren positiver Einfluss auf das Mundgefühl sowie die Vollmundigkeit und Bitterintensität von Bier wird ebenfalls diskutiert, was auf retronasale Wahrnehmungen schließen lässt.

Terpenalkohole

Die bedeutendsten Hopfenverbindungen, die zum Aroma von Bier beitragen, gehören zur Gruppe der Terpenalkohole, allen voran (R-) **Linalool**, das vor rund 20 Jahren als einer der ersten Schlüsselaromastoffe identifiziert werden konnte. Selbst durch Hopfengaben gegen Ende der Würzekochung und vor allem etwas später im Whirlpool kann so viel Linalool eingebracht werden, dass im Bier eine typische **Hopfenblume** wahrnehmbar bleibt. Linalool ist in jeder Sorte enthalten und liegt sowohl als freie Verbindung vor als auch glykosidisch gebunden an das Zuckermolekül Glukose. Daraus kann der freie Alkohol durch thermische oder enzymatische Abspaltungsreaktionen während des Brauvorgangs entstehen.

Terpenalkohole sind sehr gut wasser- und bierlöslich, so dass deren Wiederfindung nach Kalthopfung sehr hoch ist. Ebenfalls bekannt ist **Geraniol**, das aber in manchen Hopfensorten nur in Spuren vorliegt und seinen **blumig-rosigen** Geruchsbeitrag in erster Linie nach Hopfengaben im Kaltbereich entfaltet. Darüber

*threshold concentration is thus often exceeded and the resulting beer aroma is then most reminiscent of the **green hop aroma** of freshly harvested cones. Ultimately, the terpene content of dry-hopped beers depends on numerous factors, especially hop addition (variety, timing, quantity) and degree of filtration.*

*In addition to the three compounds mentioned above, hops have many other mono- and sesquiterpenes, some of which are present only in certain varieties, e.g. (beta-) **farnesenes** in the so-called Saaz group of varieties. According to current knowledge, all these other hop terpenes play only a minor role in beer aroma.*

Sesquiterpenoids

*The situation is different with various oxidation products of sesquiterpenes, which are often associated with hoppy aroma notes in beer. These are a large number of substances, some of which have not yet been identified in detail, which are present in extremely low concentrations in hops and beer but which can develop their potential through synergistic interactions. To date, it is only certain that fractions of such sesquiterpenoids isolated from hops can change the beer aroma in **spicy, herbal or resinous** directions. These include a number of different oxidation products of caryophyllenes and humulenes, mainly alcohols (e.g. humulenol) and epoxides (e.g. humulene epoxide). Their positive influence on the mouthfeel as well as the body and bitterness of beer is also a subject of discussion, suggesting retronasal perceptions.*

Terpene alcohols

*The most important hop compounds that contribute to the aroma of beer belong to the group of terpene alcohols, above all (R-) **linalool**, which was identified around 20 years ago as one of the first key aroma substances. Even by adding hops towards the end of wort boiling and especially a little later in the whirlpool, so much linalool can be introduced that a typical **hop bouquet** remains perceptible in the beer. Linalool is present in every variety and is present both as a free compound and glycosidically bound to the sugar molecule glucose. From this, the free alcohol can be produced by thermal or enzymatic separation reactions during the brewing process.*

*Terpene alcohols are very soluble in water and beer, so their recovery rate after dry hopping is very high. **Geraniol** is also known, but it is only present in trace amounts in some hop varieties and unfolds its **floral-rosy** aroma primarily after dry hopping. Furthermore, a citrus-like aroma note can be attributed to the conversion of geraniol to (beta-)citronellol by the yeast. It was found that the three terpene alcohols linalool, geraniol and citronellol intensify their effect when they are present together in beer.*



hinaus lässt sich eine **citrusartige** Aromanote auf die Umwandlung von Geraniol zu (Beta-)Citronellol durch die Hefe zurückführen. Es wurde festgestellt, dass sich die drei Terpenalkohole Linalool, Geraniol und Citronellol in ihrer Wirkung verstärken, wenn sie gemeinsam im Bier vorliegen.

Ketone

Vor allem (Beta-)Damascenon und 2-Undecanon sind bekannte Hopfenketone, die ebenfalls zu einem **fruchtig-citrusartigen** Aroma im Bier beitragen können. Damascenon liegt in Hopfen sowohl frei als auch an Glukose gebunden vor, kann aber auch vom Malz in den Brauprozess eingetragen werden.

Ester

In Hopfen enthaltene Carbonsäureester gehen entweder unverändert in das Bier über oder werden im Brauvorgang gespalten (Hydrolyse) bzw. zu anderen Estern umgewandelt (Umesterung). Der sensorische Beitrag einzelner Ester oder Ester-Derivate ist nur gering, aber in Summe durchaus relevant und verstärkt dann hauptsächlich den **fruchtigen** Aromaeindruck. Der intensivste Einfluss erfolgt wiederum nach Kalthopfung. So ist beispielsweise bekannt, dass insbesondere diverse **Isobutyrate** im Zusammenspiel mit den oben erwähnten Terpenalkoholen vor allem **Citrusaromen** hervorrufen können, selbst wenn deren Gehalte im Bier unter den Schwellenkonzentrationen liegen.

Schwefelhaltige Verbindungen

Hopfen weist eine Reihe verschiedener Moleküle auf, die Schwefel enthalten (Thioester, Sulfide, Thiole). Aufgrund äußerst geringer Gehalte und sehr hoher Flüchtigkeit spielen diese für das Bieraroma allerdings nur nach Kalthopfung eine größere Rolle. Außerdem werden viele davon ebenfalls auch über das Malz in den Brauprozess eingetragen, z.B. Dimethylsulfid/disulfid/trisulfid, die aber eher zu unangenehmen Geruchsnoten führen.

Dagegen liefern Thiole meist positive Aromabeiträge. So kann die in manchen (vor allem amerikanischen) Hopfensorten enthaltene Verbindung 4-Mercapto-4-Methyl-Pentan-2-on (**4-MMP**) bereits in sehr niedriger Konzentration das für viele Craft-Biere typisch **fruchtig-citrusartige** Aroma hervorrufen (schwarze Johannisbeere). 4-MMP wird nur vom Hopfen eingetragen, während andere Thiole wie z.B. 3-Mercapto-Hexanol (**3-MH**) auch vom Malz stammen können. Dessen Schwellenkonzentration wird zwar im Bier kaum erreicht, aber synergistische Beiträge zu **Fruchtnoten** konnte man nachweisen.

Im Hopfen liegen Thiole nicht nur in freier Form vor, sondern sind hauptsächlich an Aminosäuren (Cystein, Glutathion) gebunden und werden in geringem Umfang

Ketones

Above all, (beta-)damascenone and 2-undecanone are well-known hop ketones that can also contribute to a **fruity, citrusy** aroma in beer. Damascenone is present in hops both freely and bound to glucose, but can also be introduced into the brewing process by the malt.

Esters

The carboxylic esters contained in hops either pass into the beer unchanged or are split during the brewing process (hydrolysis) or converted to other esters (transesterification). The sensory contribution of individual esters or ester derivatives is only slight, but quite relevant in total and then mainly enhances the **fruity** aroma impression. Again, the most intense effect is after dry hopping. We know, for example, that various **isobutyrate**s can elicit above all **citrus aromas** in interaction with the terpene alcohols mentioned above, even if their level in the beer is below the threshold concentrations.

Sulfur compounds

Hops have a number of different molecules that contain sulfur (thioesters, sulfides, thiols). However, due to extremely low levels and very high volatility, they only play a significant role in beer aroma after dry hopping. In addition, many of these are also introduced into the brewing process via the malt, e.g. dimethyl sulfide/disulfide/trisulfide, but these tend to result in unpleasant aroma notes.

Thiols, on the other hand, usually provide positive contributions to the aroma. For example, the compound 4-mercapto-4-methyl-pentan-2-one (**4-MMP**), which is present in some (especially American) hop varieties, can produce the **fruity, citrusy** aroma (black currant) typical of many craft beers even at very low concentrations. 4-MMP is only introduced by hops, while other thiols such as 3-mercapto-hexanol (**3-MH**) can also come from the malt. Although its threshold concentration is hardly reached in beer, synergistic contributions to **fruit notes** have been demonstrated.

In hops, thiols are not only present in free form, but are mainly bound to amino acids (cysteine, glutathione) and are released to a small extent by the action of yeast during fermentation or in the storage tank. Therefore, especially here the interaction between hop variety, time of addition and yeast strain can lead to diverse aroma creations.

Prospects

It is precisely this aspect of the mutual influence of **hops and yeast** that makes it particularly clear how complex the creation of beer aroma can be. Thus, although there are still large gaps in brewing aroma research, thanks to experimentation, experience and **brewing skill**, it is possible to produce an impressive variety of top- and bottom-fermented beers with diverse typical aroma notes originating from hops, especially through dry hopping.



Alkoholreduzierte Biere können durch Zugabe von Hopfenölprodukten an Aromacharakter gewinnen.

Reduced-alcohol beers can gain aroma character through the addition of hop oil products.

durch Einwirkung von Hefe während der Gärung oder auch noch im Lagertank freigesetzt. Daher kann also insbesondere hier das Zusammenspiel zwischen Hopfensorte, Gabezeitpunkt und Hefestamm zu vielfältigen Aromakreationen führen.

Ausblick

Gerade dieser Aspekt der gegenseitigen Beeinflussung von **Hopfen und Hefe** macht besonders deutlich, wie komplex die Entstehung von Bieraroma sein kann. Obwohl also noch große Lücken in der brauwissenschaftlichen Aromaforschung bestehen, gelingt es dank Experimentierfreudigkeit, Erfahrung und **Braukunst**, eine beeindruckende Vielfalt an ober- und untergärigen Bieren mit diversen vom Hopfen stammenden typischen Geruchsnoten herzustellen, insbesondere durch die Technologie der Kalthopfung. Weitere Innovationen sind zu erwarten, der Fantasie sind hier keine Grenzen gesetzt.

Auch die Hopfenforschung beschäftigt sich seit vielen Jahren erfolgreich mit der **Züchtung** von Sorten mit neuartigen Geruchsnoten. Außerdem führt das zunehmende Wissen über die Zusammenhänge zwischen sensorischen Eigenschaften, Schwellenkonzentrationen und sich verstärkenden Aromaeffekten diverser flüchtiger Moleküle auch zur Entwicklung **neuer Hopfenprodukte** auf Basis des etherischen Hopfenöls bzw. bestimmter daraus gezielt hergestellter Fraktionen. Dazu verwendet die Industrie in erster Linie destillative Verfahren (Abbildung 2). Die entsprechenden Produkte werden als verdünnte Lösungen von Hopfenaromastoffen in unterschiedlichsten Zusammensetzungen vermarktet. Diese kann man (außerhalb des Reinheitsgebots) zum Ende der Bierherstellung im Kaltbereich dosieren. Damit lassen sich Hopfengaben während des Brauprozesses ersetzen oder ergänzen.

Gerade schwach gehopfte und vor allem **alkoholarme/-freie Biere** (AfB) können so an positiven Aromaeindrücken gewinnen. Nicht zuletzt aufgrund des kontinuierlich steigenden AfB-Sektors sind im Bereich der Hopfenölprodukte derzeit zahlreiche Innovationen zu beobachten.



Further innovations are to be expected, there are no limits to the imagination here.

*For many years, hop research has also been successfully engaged in **breeding** varieties with novel aroma notes. In addition, the growing knowledge of the relationships between sensory properties, threshold concentrations and reinforcing aroma effects of various volatile molecules is also leading to the development of **new hop products** based on the essential hop oil or certain fractions specifically produced from it. The industry primarily uses distillation processes for this purpose (Figure 2). The corresponding products are marketed as dilute solutions of hop aroma substances in a wide variety of compositions. These can be added (outside the beer purity law) at the end of the beer production at the dry hopping stage. This can be used to replace or supplement hop additions during the brewing process.*

*Particularly weakly hopped and especially **low-alcohol/ alcohol-free beers** (AFB) can acquire positive aroma impressions in this way. Not least due to the continuously growing AFB sector, numerous innovations can currently be observed in the field of hop oil products.*



Autor und Fotos: Dr. Martin Biendl
Leiter Forschung & Entwicklung / Analytik
Hopsteiner HHV GmbH

Literatur / Literature

1. Biendl, M.; Engelhard, B.; Forster, A.; Gahr, A.; Lutz, A.; Mitter, W.; Schmidt, R.; Schönberger, C.: Hops – Their Cultivation, Composition and Usage, Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, Germany, 2014.
2. Biendl, M.; Schmidt, C.; Maye, J. P.; Smith, R.: New England IPA: The Hop Aroma Champion of Beers, MBAA TQ 58, 2021, pp. 38-42