

Zur Transferrate von Geraniol beim Hopfenstopfen

UNGEWÖHNLICHES VERHALTEN | In einer vorangegangenen Arbeit [1] wurden Untersuchungen zum Verhalten von Hopfenaromastoffen beim Hopfenstopfen (Dry-Hopping) geschildert. Dabei irritierte besonders das Verhalten von Geraniol. Bei den Hopfensorten Mandarina Bavaria und Hüll Melon resultierten Transferraten von jeweils 49 Prozent, wogegen Hallertauer Blanc und Polaris Ausbeuten von deutlich über 100 Prozent aufwiesen. Bezieht man in die Berechnungen den Gehalt an Geranylacetat im Hopfen ein, ergibt sich ein schlüssigeres Bild, wie am Beispiel von zwei Versuchsserien gezeigt wird.

IN EINEM ERSTEN SCHRITT wurde die bereits in [1] geschilderte Versuchsanstellung herangezogen. In den Bieren konnte kein Geranylacetat nachgewiesen werden. Daher lag die Vermutung nahe, dass das über das Hopfenstopfen vor der Reifung und Lagerung dosierte Geranylacetat hydrolysiert und Geraniol freigesetzt wird. So wurde auch in einer anderen Untersuchung [2] Geranylacetat zwar in Würzen, aber nicht mehr nach der Gärung gefunden. Hopfengestopfte Biere waren ebenfalls frei von Geranylacetat. Eine Spaltung ist somit sehr wahrscheinlich. Tabelle 1 zeigt die ent-

sprechenden Daten in den vier eingesetzten Hopfen. Während zwei Hopfen lediglich 1 mg/100g Geranylacetat enthalten, liegen die Werte mit 8 bzw. 17 mg/100g in den beiden anderen Sorten deutlich höher.

In Abbildung 1 sind die beiden Moleküle von Geraniol und Geranylacetat sowie die angenommene Reaktion dargestellt. Die

Molmasse von Geraniol beträgt 154,25 g/mol, die von Geranylacetat 196,29 g/mol. Damit lässt sich errechnen, dass aus einem Gramm Geranylacetat maximal 0,786 g Geraniol entstehen können.

Die Dosagen an Geraniol und Geranylacetat sind in Tabelle 2 aufgelistet. Ferner ist die Geranylacetatmenge über die Molmassen auf Geraniol umgerechnet. Die Summe aus originärem und aus der Geranylacetatkonzentration errechnetem Geraniol wird im weiteren Verlauf als „Gesamtgeraniol“ bezeichnet.

Von den Geraniolwerten in den vier Bieren wird der Gehalt des nicht gestopften Bieres abgezogen und die Transferrate durch das Hopfenstopfen errechnet. Als Bezug dient einmal die Dosage des originären Geraniols, zum anderen die Dosage des Gesamtgeraniols, wie in Tabelle 3 dargestellt.

Die Schwankungsbreite bei der Ermittlung von Transferraten wurde für Geraniol in [1, Tab. 9] mit ± 16 Prozent bis ± 21 Prozent angegeben. Bezieht man die Geraniolwerte im Bier auf das Gesamtgeraniol,

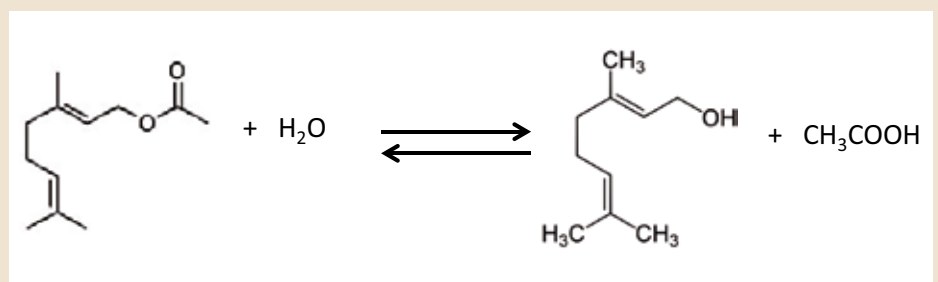


Abb. 1 Hydrolytische Spaltung von Geranylacetat zu Geraniol und Essigsäure



Autoren: Dr. Adrian Forster (Foto), HVG Hopfenverwertungsgenossenschaft e.G., Wolnzach; Andreas Gahr, Forschungsbrauerei St. Johann; Filip Van Opstaele, KU Leuven, KAHO Sint.-Lieven, Gent/Belgien

GEHALTE AN GERANIOL UND GERANYLACETAT IN 4 HOPFENSORTEN IN MG/100 G

Sorte	Geraniol	Geranylacetat
Mandarina Bavaria	14	1
Hüll Melon	8	1
Hallertauer Blanc	2	8
Polaris	4	17

Tab. 1

DOSAGEN AN GERANIOL, GERANYLACETAT, AUS DER GERANYLACETATKONZENTRATION ...

... errechnetem Geraniol und Gesamtgeraniol durch das Hopfenstopfen in µg/l

Sorte	Geraniol	Geranylacetat	umgerechnet auf Geraniol	Gesamtgeraniol
Mandarina Bavaria	102	7	6	108
Hüll Melon	82	10	8	90
Hallertauer Blanc	18	91	72	90
Polaris	16	68	53	69

Tab. 2

GERANIOLWERTE IN 4 BIEREN (ABZÜGLICH CONTROL) SOWIE DIE TRANSFERRATE ...

...bezogen nur auf Geraniol sowie auf das Gesamtgeraniol

Sorte	Geraniol µg/l	Transferrate % rel. (nur Geraniol)	Transferrate % rel. (Gesamtgeraniol)
Mandarina Bavaria	50	49	46
Hüll Melon	40	49	44
Hallertauer Blanc	32	178	36
Polaris	38	238	55

Tab. 3

GEHALTE AN GERANIOL UND GERANYLACETAT IN 7 HOPFEN IN MG/100 G

Sorte	Geraniol	Geranylacetat
Hallertauer mfr.	1	0
Mandarina Bavaria	14	1
Hüll Melon	8	1
Hallertauer Blanc	2	8
Polaris	4	17
Hallertauer Cascade	7	15
US Cascade	5	14

Tab. 4

DOSAGEN AN GERANIOL, GERANYLACETAT UND GESAMTGERANIOL DURCH DAS HOPFENSTOPFEN VON 7 HOPFEN IN µG/L

Sorte	Geraniol	Geranylacetat	umgerechnet auf Geraniol	Summe
Hallertauer mfr.	13	0	0	13
Mandarina Bavaria	102	7	6	108
Hüll Melon	82	10	8	90
Hallertauer Blanc	18	91	72	90
Polaris	16	68	53	69
Hallertauer Cascade	68	146	115	183
US Cascade	60	168	132	192

Tab. 5

errechnen sich Transferraten von 36 bis 55 Prozent und damit eine Abweichung von +/- 10 Prozent, was deutlich innerhalb der Schwankungsbreiten liegt, die oben angegeben wurden.

Zweiter Versuchsansatz

In einem zweiten Versuchsansatz kamen zusätzlich zu den vier neuen Sorten noch drei weitere Hopfen zum Einsatz, nämlich Hallertauer mittelfrüh sowie Cascade, in der Hallertau und in den USA angebaut. Tabelle 4 zeigt die Ausgangswerte in den Hopfen, wovon vier bereits in Tabelle 1 gelistet sind. Tabelle 5 enthält analog zu Tabelle 2 die Dosagewerte für Geraniol, Geranylacetat und Gesamtgeraniol durch das Hopfenstopfen. Die Dosagen sind für die vier neuen Sorten identisch mit denen der ersten Serie.

In Tabelle 6 sind analog zur Tabelle 3 die Analysenwerte für Geraniol in den sieben Bieren abzüglich des Wertes im Kontroll-Bier angegeben. Ferner sind die Transferaten des Geraniols bezogen auf die Dosage des originären und des Gesamtgeraniols aufgelistet. Die Geraniolwerte in vier Bieren ähneln denen des ersten Versuches (Tab. 3). Bei identischer Hopfenstopfung in Menge und Verfahren resultieren gut vergleichbare Werte in den Bieren.

Auch bei dieser Serie resultieren relativ gleichartige Transferraten von 38 bis 62 Prozent, wenn der Wert im Bier auf das Gesamtgeraniol bezogen wird. In [1] sind auch Transferraten für Linalool angegeben. Sie liegen mit über 100 Prozent deutlich höher als die des Geraniols, was mit der Freisetzung von Linalool aus glykosidisch gebundenem Linalool erklärbar ist [3]. Bei Geraniol sind keine entsprechenden Glykoside in Hopfen nachweisbar.

Besonders augenfällig wird die Geraniolausbeute, wenn man die beiden Sorten Hüll Melon (HN) und Hallertau Blanc (HC) vergleicht, die sich durch eine völlig unterschiedliche Dosage von Geraniol und Geranylacetat auszeichnen (HN: 82 bzw. 8 µg/l; HC: 18 bzw. 77 µg/l). Umgerechnet auf Gesamtgeraniol resultiert eine identische Gabe von 90 µg/l mit nahezu gleichen Ausbeuten von 44 und 42 Prozent bei HN sowie 36 und 47 Prozent bei HC.

Zusammenfassung

Berechnet man die Transferrate von Geraniol beim Hopfenstopfen lediglich auf seinen Ausgangswert im Hopfen, resultieren enorme Schwankungen von etwa 40 Pro-

zent bis über 200 Prozent. Manche Sorten enthalten allerdings zusätzlich zum Geraniol beachtliche Mengen an Geranylacetat. Hierzu zählen Cascade, Hallertauer Blanc und Polaris. Da jedoch in Bier auch bei hohen Dosagen keinerlei Geranylacetat nachweisbar ist, kann geschlossen werden, dass das Geranylacetat zumindest bei den hier herrschenden Bedingungen (Hopfenstopfen vor Reifung und Lagerung) gespalten wird und freies Geraniol entsteht. Bezieht man die Dosage von Geranylacetat bei der Berechnung der Transferraten ein, erhält man Werte von 36 bis 62 Prozent, eine deutlich innerhalb der Fehlerbetrachtung liegende Streuung. ■

Literatur

1. Forster, A.; Gahr, A.: „On the Fate of Certain Hop Substances during Dry Hopping“, *BrewingScience – Monatsschrift für Brauwissenschaft*, 66, Nr. 7/8, 2013, S. 93-103.
2. Dresel, M.; Van Opstaele, F.; Praet, T.; Jas-

GERANIOLWERTE IN 7 BIEREN (ABZÜGLICH CONTROL) SOWIE TRANSFERRATEN ...

... bezogen nur auf Geraniol sowie auf das Gesamtgeraniol

Sorte	Geraniol µg/l	Transferrate % rel. (nur Geraniol)	Transferrate % rel. (Gesamtgeraniol)
Hallertauer mfr.	5	38	38
Mandarina Bavaria	55	54	51
Hüll Melon	38	46	42
Hallertauer Blanc	42	233	47
Polaris	43	269	62
Hallertauer Cascade	78	114	43
US Cascade	118	197	61

Tab. 6

kula-Goiris, B.; Van Holle, A.; Naudts, D.; De Keukeleire, D.; De Cooman, L.; Aerts, G.: „Investigation of the impact of the hop variety and the hopping technology on the analytical volatile profile of single-hopped worts and beers“, *BrewingScience – Monatsschrift für Brauwissen-*

- schaft, 66, Nr. 11/13, 2013, S. 162-175.
3. Kollmannsberger, H.; Biendl, M.; Nitz, S.: „Occurrence of glycosidically bound flavour compounds in hops, hop products and beer“, *BrewingScience – Monatsschrift für Brauwissenschaft*, 59, Nr. 5/6, 2006, S.83-89.