# „Thiol Impact“ – Eine hilfreiche Eingruppierung von Hopfensorten

**HOPFENAROMA** | Es gibt eine Vielzahl an Hopfenaromastoffen. Diese haben Einfluss auf den Gesamtaromaeindruck des Bieres. Die Aromastoffe mit den niedrigsten Geruchsschwellenwerten sind freie Thiole. Der fruchtige und citrusartige Aromaeindruck verleiht kaltgehopften Bieren eine besondere Note.

**HOPFEN ENTHÄLT** neben Mono- und Sesquiterpenen wie Myrcen, Caryophyllen und Humulen, Terpenalkoholen wie Linalool und Geraniol, Ester und Ketonen auch schwefelhaltige Verbindungen wie Thioester, Sulfide und Thiole. Die wichtigsten freien Thiole wie 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on (4MMP), 3-Mercaptohexan-1-ol (3MH) und 3-Mercapto-4-Methylpentan-1-ol (3M4MP) liefern positive Aromabeiträge. Die Strukturformeln dieser drei Verbindungen zeigt Abbildung 1.

Der Geruch wird als fruchtig und citrusartig beschrieben. Mit 4MMP wird der Geruch nach schwarzer Johannisbeere verbunden, während 3MH und 3M4MP sich im Geruchseindruck ähneln und als Grapefruit-artig oder Rhabarber-artig beschrieben werden.

Während 4MMP nur durch Hopfen ins Bier eingetragen werden kann, finden sich im Malz auch an Aminosäuren wie Cystein und Glutathion gebundene geruchlose Vorstufen von 3MH. Die Freisetzung von 3MH erfolgt bei der Fermentation. Auch Hopfen enthält diese gebundenen Vorstufen. Das Zusammenspiel zwischen Hopfensorte, Gabezeitpunkt und Hefestamm bringt unterschiedliche Aromaeindrücke ins Bier.

Bevor dieses komplexe Gebilde betrachtet werden kann, ist das Wissen um freie Thiole im Hopfen elementar. Diese und weitere Daten, die im Sortendatenblatt zu finden sind, helfen dem Brauer bei der Sortenauswahl im Brauprozess. Aufgrund äußerst geringer Gehalte und sehr hoher Flüchtigkeit der freien Thiole spielen diese hauptsächlich bei der Kalthopfung eine größere Rolle. Der Geruchsschwellenwert im Bier liegt für 4MMP bei ca. 2 ng/l während 3MH und 3M4MP mit ca. 55 ng/l bzw. ca. 70 ng/l höhere Geruchsschwellenwerte aufweisen.

3M4MP wurde erstmal von Takoi und Kollegen [1] in der Hopfensorte Nelson Sauvin aus Neuseeland nachgewiesen. Bereits einige Jahre früher identifizierten Steinhaus und Kollegen 4MMP in der amerikanischen Hopfensorte Cascade [2]. Die analytischen und sensorischen Untersuchungen zu diesen Verbindungen sind nach wie vor Bestandteil einer Vielzahl an Veröffentlichungen.

## › Spurenanalytik

Eine LC-MS/MS Methode wurde bei der vorliegenden Arbeit benutzt, um 250 Hopfenproben der 97 unterschiedlichen Sorten aus 12 Ländern und 5 Erntejahren (2019 – 2023) auf die freien Thiole 4MMP, 3MH und 3M4MP zu untersuchen. Eine genaue Beschreibung der Methode ist unter [3] zu finden. Die Massenspektrometrie als das Werkzeug der Wahl in der heutigen Spurenanalytik ermöglicht auch eine zuverlässige und robuste Untersuchung der freien Thiole. Aufgrund der Flüchtigkeit der Thiole ist eine vorherige Derivatisierung notwendig. Die unter [3] vorgestellte Methode basiert auf einer vor kurzem veröffentlichten Methode von Liu und

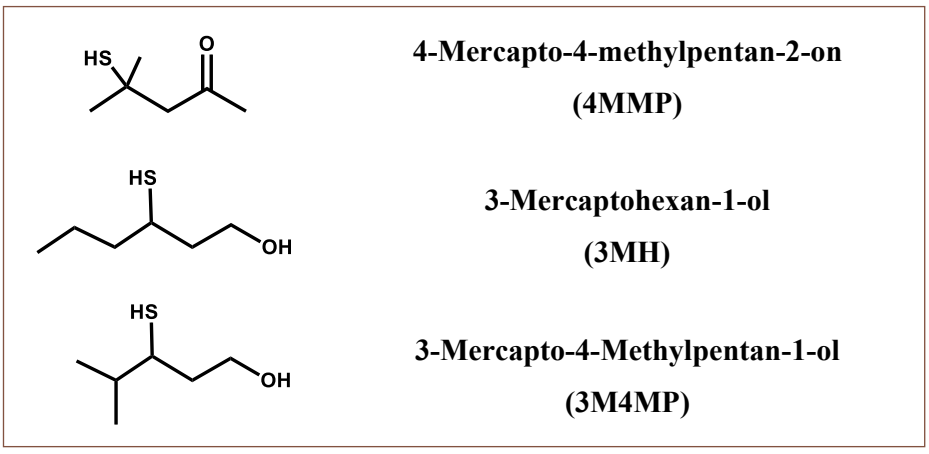


**Abb. 1 Strukturformeln der freien Thiole 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on (4MMP), links, 3-Mercaptohexan-1-ol (3MH), Mitte, und 3-Mercapto-4-Methylpentan-1-ol, 3M4MP, rechts**

**Autoren:** Dr. Christina Schmidt, Laura Hoferer und Dr. Martin Biendl, alle HHV Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft m.b.H., Mainburg

Kollegen [4], welche die Bestimmung von 4MMP und 3MH nach Derivatisierung im Hopfen zeigt. Die bisherigen publizierten Methoden zur Untersuchung der Gehalte der freien Thiole sowohl in Hopfen als auch im Bier beruhen auf der Nutzung der Gaschromatographie mit unterschiedlichen Detektionstechniken. Somit stellt die Möglichkeit der Nutzung der Flüssigchromatographie eine sinnvolle Erweiterung der Untersuchungspraxis dar.

Die Literatur zeigt oft einen großen Konzentrationsbereich der freien Thiole für ein und dieselbe Hopfensorte. So gibt es z. B. Konzentrationsangaben für 4MMP zwischen 0,8 und 16,8 µg/kg sowie für 3MH zwischen 10,0 und 117,1 µg/kg für die Sorte Cascade, angebaut in den USA (Tabelle 2 bei Literaturstelle [3]). Diese großen Unterschiede können unter anderem auf verschiedenen Untersuchungsmethoden beruhen. Es ist aber auch bekannt, dass innerhalb eines Anbaugebietes unterschiedliche Bodenbeschaffenheiten, Witterungsverhältnisse während der Wachstumsperiode, Erntezeitpunkte oder auch Bedingungen beim Hopfentrocknen einen großen Einfluss auf die Bildung der freien Thiole haben können [5,6].

## › Generelle Klassifizierung mittels „Thiol Impact“

Die Vielzahl der hier untersuchten Hopfenproben ermöglicht eine generelle Klassifizierung der Hopfensorten. Es wurde ein sogenannter „Thiol Impact“ entwickelt, der dem Einfluss geruchsaktiver freier Thiole auf das Aroma von Bier entspricht, insbesondere nach Kalthopfung. Hierzu wurde für jede untersuchte Hopfensorte jeweils die maximal ermittelte Konzentration der freien Thiole 4MMP, 3MH und 3M4MP zu Grunde gelegt, also das maximal ermittelte Potenzial je Sorte. Unter Berücksichtigung der Transferraten (Übergang einer Verbindung vom Hopfen ins Bier [7]) sowie der bekannten Geruchsschwellenwerte, wurde die Grenze zur Einteilung der Gruppen auf jeweils 10 µg/kg für 4MMP bzw. für die Summe der beiden Isomere 3MH und 3M4MP festgelegt.

Die untersuchten Hopfensorten konnten so in drei Gruppen eingeteilt werden: Gruppe 1 mit niedrigem „Thiol Impact“, Gruppe 2 mit mittlerem „Thiol Impact“ und Gruppe 3 mit hohem „Thiol Impact“. Bei Gruppe 1 konnte 4MMP nicht nachge-

### BEISPIELE VON HOPFENSORTEN MIT NIEDRIGEM „THIOL IMPACT“

| Hopfensorte | Anbauland | 4MMP [µg/kg] | 3MH [µg/kg] | 3M4MP [µg/kg] | 3MH + 3M4MP [µg/kg] |
|---|---|---|---|---|---|
| East Kent Golding | England | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Tettnanger | Deutschland | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Akoya | Deutschland | n.d. | < 10 | n.d. | < 10 |
| Perle | Deutschland | n.d. | < 10 | n.d. | < 10 |
| Saazer | Tschechien | n.d. | < 10 | n.d. | < 10 |
| Styrian Golding | Slowenien | n.d. | < 10 | n.d. | < 10 |
| Strisselspalt | Frankreich | n.d. | < 10 | n.d. | < 10 |
| Lubliner | Polen | n.d. | < 10 | n.d. | < 10 |
| Willamette | USA | n.d. | < 10 | n.d. | < 10 |
| African Queen | Südafrika | n.d. | n.d. | < 10 | < 10 |
| Southern Star | Südafrika | n.d. | n.d. | < 10 | < 10 |
| Mapuche | Argentinien | n.d. | n.d. | < 10 | < 10 |
| Herkules | Deutschland | n.d. | < 10 | < 10 | < 10 |

*Tab. 1* *n.d. = nicht detektierbar*

### WEITERE HOPFENSORTEN MIT NIEDRIGEM „THIOL IMPACT“

| Hopfensorte | Anbauland | Hopfensorte | Anbauland |
|---|---|---|---|
| Brewers Gold | Deutschland | Marynka | Polen |
| Diamant | Deutschland | Bramling Cross | England |
| Hallertau Mittelfrüh | Deutschland | Challenger | England |
| Hersbrucker | Deutschland | First Gold | England |
| Magnum | Deutschland | Fuggle | England |
| Merkur | Deutschland | Pilgrim | England |
| Northern Brewer | Deutschland | Progress | England |
| Opal | Deutschland | Target | England |
| Saphir | Deutschland | Bitter Gold | USA |
| Smaragd | Deutschland | Contessa | USA |
| Spalter | Deutschland | Delta | USA |
| Spalter Select | Deutschland | Galena | USA |
| Taurus | Deutschland | Lemondrop | USA |
| Titan | Deutschland | Mount Hood | USA |
| Tradition | Deutschland | Nugget | USA |
| Xantia | Deutschland | Nugget | Deutschland |
| Premiant | Tschechien | Sorachi Ace | USA |
| Sladek | Tschechien | Sultana | USA |
| Styrian Golding Bobek | Slowenien | Super Galena | USA |
| Styrian Golding Celeia | Slowenien | Tahoma | USA |
| Super Styrian Aurora | Slowenien | Vanguard | USA |
| Aramis | Frankreich | Southern Dawn | Südafrika |
| Barbe Rouge | Frankreich | Southern Passion | Südafrika |
| Triskel | Frankreich | Southern Promise | Südafrika |

*Tab. 2*

## BEISPIELE VON SORTEN MIT MITTLEREM „THIOL IMPACT“

| Hopfensorte | Anbauland | 4MMP [µg/kg] | 3MH [µg/kg] | 3M4MP [µg/kg] | 3MH + 3M4MP [µg/kg] |
|---|---|---|---|---|---|
| Cascade | Deutschland | n.d. | < 10 | < 10 | >10 |
| Cascade | Argentinien | n.d. | n.d. | > 10 | > 10 |
| Gaucho | Argentinien | n.d. | n.d. | > 10 | > 10 |
| Huell Melon | Deutschland | n.d. | > 10 | n.d. | > 10 |
| Centennial | USA | n.d. | > 10 | n.d. | > 10 |
| Mistral | Frankreich | n.d. | < 10 | < 10 | > 10 |
| Ella | Australien | < 10 | n.d. | < 10 | < 10 |
| Azacca | USA | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| Motueka | Neuseeland | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |

*Tab. 3 n.d. = nicht detektierbar*

## BEISPIELE VON SORTEN MIT HOHEM „THIOL IMPACT“

| Hopfensorte | Anbauland | 4MMP [µg/kg] | 3MH [µg/kg] | 3M4MP [µg/kg] | 3MH + 3M4MP |
|---|---|---|---|---|---|
| Callista | Deutschland | < 10 | n.d. | > 10 | > 10 |
| Hallertau Blanc | Deutschland | < 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Mandarina Bavaria | Deutschland | < 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Polaris | Deutschland | < 10 | > 10 | n.d. | > 10 |
| Solero | Deutschland | < 10 | n.d. | > 10 | > 10 |
| Tango | Deutschland | < 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Alora | USA | < 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Altus | USA | < 10 | n.d. | > 10 | > 10 |
| Amarillo | USA | < 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Calypso | USA | < 10 | > 10 | < 10 | > 10 |
| Cascade | USA | < 10 | < 10 | < 10 | > 10 |
| Crystal | USA | < 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Idaho7 | USA | < 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Summit | USA | < 10 | n.d. | > 10 | > 10 |
| Citra | USA | > 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Eureka! | USA | > 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Eureka! | Spanien | > 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Eureka! | Deutschland | > 10 | n.d. | > 10 | > 10 |
| Mosaic | USA | > 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Simcoe | USA | > 10 | < 10 | < 10 | > 10 |
| Strata | USA | > 10 | < 10 | > 10 | > 10 |
| Galaxy | Australien | > 10 | n.d. | > 10 | > 10 |
| Nelson Sauvin | Neuseeland | > 10 | n.d. | > 10 | > 10 |

*Tab. 4 n.d. = nicht detektierbar*

wiesen werden. Auch 3MH und 3M4MP waren nicht nachweisbar oder deren Gehalte lagen sehr niedrig (< 10 µg/kg in der Summe). Die Auflistung von Hopfensorten aus Gruppe 1 zeigen die Tabellen 1 und 2.

Mehr als die Hälfte der untersuchten Sorten, darunter alle klassischen Aromahopfen, konnten der Gruppe mit niedrigem „Thiol Impact“ zugeordnet werden. In manchen Sorten waren keinerlei freie Thiole nachweisbar, wie zum Beispiel bei East Kent Golding aus England und Tettnanger aus Deutschland. Andere (Akoya, Perle, Saazer, Styrian Golding, Strisselspalt, Lubliner, Willamette) zeigten geringe Gehalte an 3MH, aber kein 3M4MP oder umgekehrt (African Queen und Southern Star aus Südafrika oder Mapuche aus Argentinien).

Gruppe 2 mit mittlerem „Thiol Impact“ fasst Hopfensorten zusammen, die entweder kein 4MMP enthalten, aber gleichzeitig eine Summe der beiden Isomere 3MH und 3M4MP über 10 µg/kg aufweisen oder die sowohl bei 4MMP als auch der Summe von 3MH und 3M4MP unter 10 µg/kg liegen. Tabelle 3 gibt Beispiele aus dieser Gruppe. Die beiden Hopfensorten Huell Melon aus Deutschland und Centennial aus den USA weisen nur 3MH auf, jedoch kein 3M4MP. Dagegen konnte bei den Sorten Cascade und Gaucho aus Argentinien nur 3M4MP detektiert werden und kein 3MH. Auch der australischen Hopfensorte Ella fehlt 3MH.

Weitere Hopfensorten mit mittlerem „Thiol Impact“ sind Ariana aus Deutschland, Apollo aus den beiden Anbauländern USA und Spanien, sowie die amerikanischen Sorten Bravo, Cluster, Chinook, Columbus, El Dorado, Helios und Lotus.

Gruppe 3 enthält Hopfensorten mit hohem „Thiol Impact“, die alle 4MMP enthalten und gleichzeitig eine Summe der beiden Isomere 3MH und 3M4MP von über 10 µg/kg aufweisen. Hier finden sich bekannte Vertreter, die kaltgehopften Bieren einen fruchtigen und citrusartigen Aromaeindruck verleihen (Tab. 4).

Bei den Hopfensorten Nelson Sauvin aus Neuseeland und Galaxy aus Australien wurde nur 3M4MP, aber kein 3MH detektiert, ebenso bei Callista, Eureka! und Solero aus Deutschland oder Altus und Summit aus den USA. Polaris aus Deutschland ist die einzige Sorte in dieser Gruppe, die nur 3MH und kein 3M4MP enthält. In den restlichen untersuchten Hopfensorten wurden beide Isomere gefunden.

Die erzielten Ergebnisse und die daraus resultierende Eingruppierung stellen eine Erweiterung der Sortencharakterisierung dar. Zusammen mit sensorischen Evaluierungen können sie einen wichtigen Beitrag zur Sortenauswahl im Brauverfahren liefern. Eine Erweiterung der Daten ist zudem jederzeit möglich. ■

## › Literatur


1. Takoi, K.; Degueil, M.; Shinkaruk, S.; Thibon, C.; Kurihara, T.; Toyoshima, K.; Ito, K., Bennetau, B.; Dubourdieu, D. und Tominaga, T.: „Specific Flavor Compounds Derived from Nelson Sauvin Hop and Synergy of these Compounds“, BrewingScience, 62, 2009, S. 108–118.
2. Steinhaus, M.; Wilhelm, W.; Schieberle, P.: „Comparison of the most odour-active volatiles in different hop varieties by application of a comparative aroma extract dilution analysis“, Eur. Food Res. Technol., 2006, S. 45–55, doi 10.1007/s00217-006-0507-6.
3. Schmidt, C.; Hoferer, L.; Biendl, M.: „Determination of Variety Dependent ‚Thiol Impact‘ Based on LC-MS/MS Analysis of Different Hop Samples Collected Worldwide“, BrewingScience, 77, 2024, S. 135–141, doi.org/10.23763/BrSc24-10schmidt.
4. Liu, Y.; Dancker, P.; Biendl, M.; Coelhan, M.: „Comparison of polyfunctional thiol, element, and total essential oil contents in 32 hop varieties from different countries“, Food Chemistry, 455, 2024, S. 1–9, doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139855.
5. 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, Deutschland, 2014.
6. Lafontaine, S.; Varnum, S.; Roland, A.; Delpech, S.; Dagan, L.; Vollmer, D.; Koshimoto, T.; Shellhammer, T.: „Impact of harvest maturity on the aroma characterstics and chemistry of Cascade hops used for dry-hopping“, Food Chemistry, 278, 2019, S. 228–239, doi.org/10.1016/jf.ffodchem.2018.10.148.
7. Reglitz, K.; Lemke, N.; Hanke, S.; Steinhaus, M.: „On the Behavior of the Important Hop Odorant 4-Mercapto-4-methylpentan-2-one (4MMP) during Dry Hopping and during Storage of Dry Hopped Beer“, BrewingScience, 71, 2018, S. 96–99, doi.org/10.23763/brsc18-13steinhaus.