



# Quercetin & Kaempferol

Zwei im Hopfen vorkommende Flavonoide mit positiven Eigenschaften für die Gesundheit Two flavonoids which are present in hops with positive properties for health

Die Polyphenole des Hopfens erlangten in den letzten Jahren als wertgebende Inhaltsstoffe eine zunehmende Bedeutung. Mehr als 80 % der Hopfenpolyphenole setzen sich aus höher molekularen Verbindungen wie den Catechingerbstoffen und den Tanninen (Gerbsäuren) zusammen. Ca. 20 % der Hopfenpolyphenole bestehen aus monomeren Substanzen wie den phenolischen Carbonsäuren sowie den Flavonoiden und deren Glykosiden (Tabelle 1). Diese Stoffe können mit HPLC analysiert werden. Polyphenole kommen ubiquitär in fast allen Pflanzen vor und werden zu den sekundären Pflanzeninhaltsstoffen gezählt. Diese Sekundärmetaboliten sind nicht an primären Stoffwechselfvorgängen beteiligt und sind deshalb auch nicht für das Wachstum und die Entwicklung der Pflanzen essentiell.

*In recent years the polyphenols in hops have increasingly gained importance as valuable hop components. More than 80 % of the hop polyphenols are made up of higher molecular compounds such as the catechin tanning agents and the tannins (tannic acids). Approx. 20 % of the hop polyphenols consist of monomer substances like the phenolic carbonic acids as well as the flavonoids and their glycosides (Table 1). These substances can be analysed with HPLC. Polyphenols occur ubiquitously in almost all plants and are among the secondary plant components. These secondary metabolites are not participating in primary metabolism processes and are therefore not essential for the growth and development of the plants. However they have manifold biological tasks and functions. Amongst other properties polyphenols protect plants from predators or due to their colour entice*

Substanzen und Substanzgruppen	Konzentrationen
<b>Phenolische Carbonsäuren</b>	
1) Benzoesäure-Derivate	< 0,01 %
2) Zimtsäure-Derivate	0,01 - 0,03 %
<b>Flavonoide</b>	
3) Quercetinglykoside	0,05 - 0,23 %
4) Kämpferolglykoside	0,02 - 0,24 %
5) Catechine und Epicatechine	0,03 - 0,11 %
6) Proanthocyanidine	0,06 - 0,15 %
<b>Höher molekulare Substanzen</b>	
7) Catechingerbstoffe und Tannine	2,00 - 7,00 %

Tab. 1: Die Zusammensetzung der Hopfenpolyphenole und ihre Konzentrationen im Hopfen

Substances and substance groups	Concentrations
<b>Phenolic carbonic acids</b>	
1) benzoic acid derivates	< 0.01 %
2) cinnamic acid derivates	0.01 - 0.03 %
<b>Flavonoids</b>	
3) quercetin glycosides	0.05 - 0.23 %
4) kaempferol glycosides	0.02 - 0.24 %
5) catechins and epicatechins	0.03 - 0.11 %
6) proanthocyanidins	0.06 - 0.15 %
<b>Higher molecular substances</b>	
7) catechin tanning agents and tannins	2.00 - 7.00 %

Table 1: The composition of the hop polyphenols and their concentrations in hops

Sie haben jedoch vielfältige biologische Aufgaben und Funktionen. Unter anderem schützen Polyphenole Pflanzen vor Fraßfeinden oder locken durch ihre Farbe Insekten zur Bestäubung an. Die Hopfenpolyphenole sind hauptsächlich in den Doldenblättern konzentriert.

Viele Polyphenole werden als positiv für die Gesundheit angesehen. Einen hohen Polyphenolgehalt haben beispielsweise die roten Weintrauben (auch in Form von Saft und Rotwein), die Blätter des Ginkgo biloba, Tee und auch der Hopfen. Die für die Gesundheit positiven Eigenschaften der Polyphenole sind darauf zurückzuführen, dass sie als Antioxidantien wirken und freie Radikale einfangen können. Sie sind entzündungshemmend und krebsvorbeugend. Insbesondere die Flavonoide verlangsamen die Zelloxidation. Sie vermindern Fettablagerungen (Plaques) in den Blutgefäßen und beugen damit der Arteriosklerose vor. Sie schützen LDL-Lipoproteide vor Oxidation und können den Blutcholesterinspiegel senken, ohne das HDL-Cholesterin zu vermindern.

Die Flavonoide sind eine Untergruppe der Polyphenole und wurden in den 1930er Jahren durch den Nobelpreisträger Albert von Szent-Györgyi Nagyrapolt entdeckt und zunächst als Vitamin P bezeichnet. Alle Flavonoide sind gut wasserlöslich und gehen somit in vollem Umfang in das Bier. Es gibt eindeutige Hinweise, dass ein hoher Flavonoidgehalt einen positiven Effekt auf den Geschmack, auf die Weichheit und auf die Bitterqualität des Bieres hat.

Die Hopfenflavonoide sind vor allem Catechine und deren Polymere, die Proanthocyanidine sowie glykosidisch gebundenes Quercetin und Kämpferol. Der bekannte Hopfeninhaltsstoff Xanthohumol ist ein Chalkon und gehört damit ebenso zu einer Untergruppe der Flavonoide. Xanthohumol soll aber an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden.

Quercetin (von lateinisch quercus „Eiche“) ist ein gelber Naturstoff, der in vielen Pflanzen, zum Beispiel in der Färbereiche oder im Apfel vorkommt. Ebenso ist er im Wein enthalten. Von allen in der Literatur (1) beschriebenen Polyphenolen hat Quercetin eines der stärksten antioxidativen Potentiale. Kämpferol ist chemisch dem Quercetin sehr ähnlich, es unterscheidet sich nur durch eine Hydroxylgruppe (Abbildung 1). Quercetin und Kämpferol kommen im Hopfen nicht in freier Form vor, sondern mit Zuckern in Position 3 glykosidisch gebunden. In Abbildung 1 sind die in der Literatur (2, 3, 4) beschriebenen Glykoside zusammengestellt.

Durch saure Hydrolyse lassen sich die Zucker jedoch leicht abspalten und die Aglykone Quercetin und Kämpferol können mit HPLC quantitativ bestimmt werden (2). Die Abbildung 2 zeigt ein typisches HPLC-Chromatogramm.

Mit dieser Methode wurde das ganze Welthopfensortiment untersucht. Die Tabelle 2 zeigt den Mittelwert, das Minimum, Maximum und die Standardabweichung der Analyseergebnisse. Der Mittelwert der Analysen ist bei Quercetin größer als bei Kämpferol. Kämpferol hat jedoch einen größeren Streubereich. Das Verhältnis Quercetin zu Kämpferol ist sortenabhängig genetisch determiniert.

Der Gehalt von Quercetin und Kämpferol ist wie auch der Gehalt der anderen Polyphenole beim Aromahopfen

*insects for pollination. The hop polyphenols are mainly concentrated in the bracteoles.*

*Many polyphenols are regarded as positive for health. For example red grapes (also in the form of juice and red wine) have a high polyphenol content, the leaves of the ginkgo biloba, tea as well as hops. The positive health properties of the polyphenols can be traced back to the fact that they have an antioxidant effect and can capture free radicals. They are anti-inflammatory and anti-carcinogenic. Especially the flavonoids slow down the cell oxidation. They reduce plaques in the blood vessels and consequently prevent arteriosclerosis. They protect LDL lipoproteids from oxidation and can lower the blood cholesterol level without reducing the HDL cholesterol.*

*The flavonoids are a subgroup of the polyphenols and were discovered in the 1930s by the Nobel laureate Albert von Szent-Györgyi Nagyrapolt and first of all called vitamin P. All flavonoids dissolve well in water and therefore enter the beer entirely. There are definite signs that a high flavonoid content has a positive effect on the taste, on the mellowness and on the bitter quality of the beer.*

*The hop flavonoids are above all catechins and their polymers, the proanthocyanidins as well as glycosidically bound quercetin and kaempferol. The well-known hop component xanthohumol is a chalcone and thus also belongs to a subgroup for the flavonoids. However xanthohumol is not to be discussed in more detail here.*

*Quercetin (from Latin quercus "oak") is a yellow natural substance which occurs in many plants, for example in the Californian black oak or in apples. It is also found in wine. Of all the*



Der Name des gelben Naturstoffs „Quercetin“ kommt aus dem Lateinischen: quercus – „Eiche“.

The name of the yellow natural substance "quercetin" comes from Latin: quercus "oak".

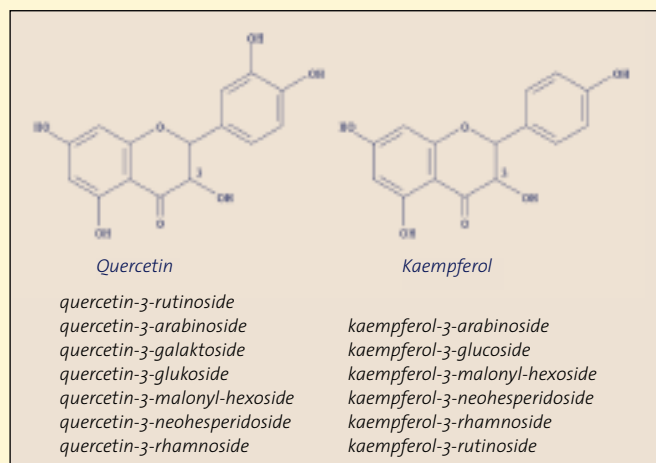


Abb. 1: Quercetin, Kämpferol und deren Glykoside  
Diagram 1: Quercetin, kaempferol and their glycosides



Das Flavonoid Quercetin kommt in vielen Pflanzen vor. Bei Lebensmitteln sind besonders Äpfel, Trauben und Hopfen zu erwähnen. Flavonoide wirken positiv auf Geschmack, Weichheit und Bitterqualität des Bieres.

The flavonoid quercetin is present in many plants. In food particularly in apples, grapes and hops. Flavonoids have a positive effect on the taste, mellowness and bitter quality of the beer.

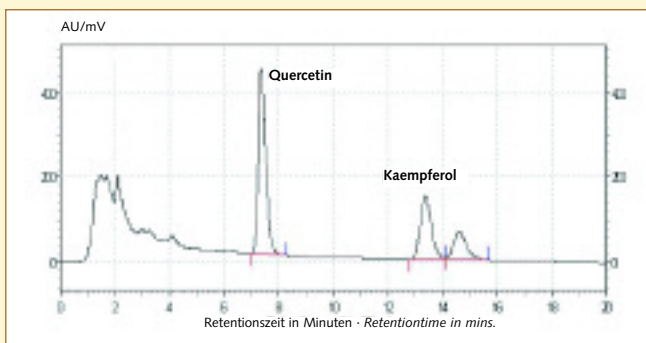


Abb. 2: HPLC-Chromatogramm von Quercetin und Kämpferol im Hopfen  
Diagram 2: HPLC chromatogram of quercetin and kaempferol in hops

Substanz (%)	Mittelwert	Min.	Max.	Standardabweichung
Quercetin	0,113	0,048	0,231	0,035
Kämpferol	0,077	0,017	0,244	0,034

Tab. 2: Mittelwert, Minimum, Maximum, Standardabweichung von Quercetin und Kämpferol im Hopfen

Sorte	Quercetin (%)	Kämpferol (%)	Quercetin/Kämpferol
Hall. Magnum	0,048	0,021	2,29
Hall. Taurus	0,053	0,033	1,61
Hall. Merkur	0,099	0,092	1,08
Opal	0,100	0,060	1,67
Herkules	0,101	0,054	1,87
Hall. Mfr.	0,123	0,085	1,45
Tettnanger	0,130	0,086	1,51
Smaragd	0,132	0,094	1,40
Saphir	0,138	0,113	1,22
Saazer	0,142	0,092	1,54
Japan C-730	0,231	0,145	1,59

Tab. 3: Hopfensorten mit hohen und niedrigen Quercetin- und Kämpferolgehalten

polyphenols described in the literature (1) quercetin has one of the strongest antioxidative potentials. Chemically kaempferol is very similar to quercetin, it differs only through a hydroxyl group (Diag. 1). Quercetin and kaempferol are not present in hops in a free form but are glycosidically bound with sugars in position 3. The glycosides described in the literature (2, 3, 4) are listed in Diagram 1.

However the sugar can be easily separated through sour hydrolysis and the aglycones quercetin and kaempferol can be quantitatively determined with HPLC (2). Diagram 2 shows a typical HPLC chromatogram.

The whole world hop range was analysed using this method. Table 2 shows the mean value, the minimum, maximum and the standard deviation of the analysis results. In the case of quercetin the mean value of the analyses is greater than with kaempferol. Kaempferol however has a greater range of dispersion. The ratio quercetin to kaempferol is genetically determined according to the variety.

substance (%)	mean value	min.	max.	standard-deviation
quercetin	0.113	0.048	0.231	0.035
kaempferol	0.077	0.017	0.244	0.034

Table 2: Mean value, minimum, maximum, standard deviation of quercetin and kaempferol in hops

Variety	quercetin (%)	kaempferol (%)	quercetin/kaempferol
Hall. Magnum	0.048	0.021	2.29
Hall. Taurus	0.053	0.033	1.61
Hall. Merkur	0.099	0.092	1.08
Opal	0.100	0.060	1.67
Herkules	0.101	0.054	1.87
Hall. Mfr.	0.123	0.085	1.45
Tettnanger	0.130	0.086	1.51
Smaragd	0.132	0.094	1.40
Saphir	0.138	0.113	1.22
Saazer	0.142	0.092	1.54
Japan C-730	0.231	0.145	1.59

Table 3: Hop varieties with high and low quercetin and kaempferol contents

im Allgemeinen größer als beim Bitterhopfen. Die Tabelle 3 zeigt einige Sorten mit hohen und niedrigen Quercetin- und Kämpferolgehalten.

Die vorgestellte Arbeit wurde im Rahmen des Projektes „Differenzierung des Welthopfensortiments nach Bitterstoffen und Polyphenolen und der Einfluss dieser Inhaltsstoffe auf die Bierqualität“ angefertigt. Dieses Projekt wurde von der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München e.V. finanziell unterstützt. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken. ■

*Like the contents of the other polyphenols in aroma hops the contents of quercetin and kaempferol are generally greater than in bitter hops. Table 3 shows some varieties with high and low quercetin and kaempferol contents.*

*The paper presented here was compiled within the bounds of the project "Differentiating the world hop range according to bitter compounds and polyphenols and the influence of these components on the beer quality". This project was sponsored by the Scientific Fund for Breweries in Munich. For this I am very grateful and would like to express my thanks. ■*

Literatur / Literature:

1) Lermusieau, G., Liegeois, C., Collin, S.: „Reducing power of various hop varieties“, *Cerevisia* 26(1), 2001, 33-41 · 2) McMurrough, I., Hennigan, G., P., Loughrey, J.: „Quantitative Analysis of Hop Flavonols Using High Performance Liquid Chromatography“, *J. Agric. Food Chem.* 1982, 30, 1102-1106 · 3) Van Sumere, C., F., VandeCastele, K., Hutsebaut, M., Everaert, E., De Cooman, L., Meulemans, W.: „RP-HPLC Analysis of Flavonoids and the biochemical Identification of Hop Cultivars“, *EBC-Monograph XIII*, 146, 1987 · 4) Forster, A., Beck, B., Schmidt, R., Jansen, C., Mellenthin, A.: „Über die Zusammensetzung von niedermolekularen Polyphenolen in verschiedenen Hopfensorten und zwei Anbaugebieten“, *Monatsschrift für Brauwissenschaft*, Heft 5/6, 2002, 98-108



**Dr. Klaus Kammhuber**

Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung Hüll, Arbeitsgruppe IPZ 5d *State Research Centre for Agriculture, Institute for Plant Cultivation and Breeding Hüll, Work Group IPZ 5d*

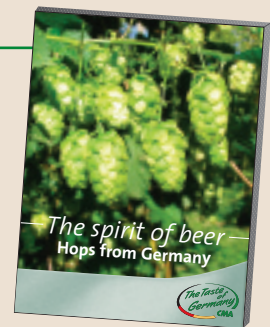
> [Klaus.Kammhuber@Lfl.bayern.de](mailto:Klaus.Kammhuber@Lfl.bayern.de)

**Hopfsortenmappe · Hop Variety Portfolio**

Die Mappe oder die ergänzenden Einlegeblätter können kostenlos bei der CMA angefordert werden. *The Portfolio or the supplementary insert sheets can be obtained free of charge from the CMA:*

CMA Centrale Marketing-Gesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft mbH, Steffen Reiter, Koblenzerstr. 148 · D-53177 Bonn · Fax: +49 228 / 847-202 · [exportservice@cma.de](mailto:exportservice@cma.de)

► **Come and visit us at the BRAU Beviale 2006: Hall 1 · Stand 126**



**Hallertauer Qualitätshopfen**  
von der **InteressenGemeinschaft**  
**Qualitätshopfen Niederlauterbach**  
aus **Kontrolliertem VertragsAnbau**

Strenge Erzeugungsregeln und  
lückenlose Aufzeichnungspflicht  
über Anbau und Pflege

Neutrale Kontrolle über  
die einzelnen Hopfenfelder und  
jede Hopfenpartie durch den Hopfenring Hallertau  
– unterstellt dem LKP (Landes-Kuratorium für  
Pflanzliche Erzeugung in Bayern e. V.)

LKP-Zertifikat garantiert den integrierten Anbau



**Hallertau Quality Hops from**  
**Supervised Contracted Cultivation**  
**InteressenGemeinschaft**  
**Qualitätshopfen Niederlauterbach**

Stringent production regulations  
and complete records kept on cultivation,  
care and attention

Independent inspection for the  
individual hop fields and for every single lot  
of hops carried out by the Hopfenring Hallertau  
which underlies the LKP (Landes- Kuratorium  
für Pflanzliche Erzeugung in Bayern e. V.)

LKP certificate guarantees the integrated production

**Mit Sicherheit und Vertrauen** **Facing the future with**  
**der Zukunft entgegen** **reliability and confidence**

**IGN Hopfenvermarktungs- und Vertriebs-GmbH**

**Oberlauterbacher Str. 2 · Niederlauterbach · D-85283 Wolnzach Tel: (++49-8442) -4151 · Fax: -3157**  
**IGN.Hopfen@t-online.de · www.IGN-Hopfen.de**