

40 Jahre Gesamtharz-Extrakt – Wissenswertes von A bis X, Teil 2

HOPFENEXTRAKTION | Neben Pellets und CO₂-Extrakten ist der Gesamtharz-Extrakt (früher Ethanol-Extrakt) ein seit Jahrzehnten bewährtes Hopfenprodukt zur Herstellung von Bier. In diesem zweiteiligen Beitrag werden seine Eigenschaften unter Berücksichtigung aktueller Forschungsergebnisse in alphabetischer Reihenfolge vorgestellt.

IM ERSTENTEIL (vgl. BRAUWELT Nr. 27, 2021, S. 667–670) wurden die Schlagwörter von A wie Alkohol bis H wie Hartharze beschrieben. In Teil 2 folgen nun I wie Iso-Alpha-Säuren bis X wie Xanthohumol.

■ Iso-Alpha-Säuren

Während der Produktion von Gesamtharz-Extrakt wird ein kleiner Teil der aus dem Hopfen gewonnenen Alpha-Säuren isomerisiert. Bei seiner Markteinführung lag der Gehalt an Iso-Alpha-Säuren noch bei etwa 3–4 Prozent. Nach Optimierung des Verfahrens wurde 1994 berichtet, dass die Extraktion unter deutlich mildereren Bedingungen erfolgt [1]. Seitdem sind nur noch ca. ein Prozent Iso-Alpha-Säuren enthalten, die aber für die Bierherstellung zu berücksichtigen sind. Deshalb wird Gesamtharz-Extrakt analytisch entweder über „Gesamt-HPLC“ oder über den „KBW“ charakterisiert.

- Gesamt-HPLC: Alpha-Säuren + Iso-Alpha-Säuren (beide gemäß Methode Analytica-EBC 7.8);
- Konduktometer-Bitterwert (KBW): Konduktometer-Wert (KW, Analytica-EBC 7.6) + ½ Iso-Alpha-Säuren (Analytica-EBC 7.8).

Im Gegensatz zu Alpha-Säuren werden bei der konduktometrischen Bestimmung die Iso-Alpha-Säuren nur zu 50 Prozent erfasst. Die andere Hälfte muss daher über HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) bestimmt werden.

■ Jubiläum

Das Produkt ist seit 40 Jahren auf dem Markt. Seine großtechnische Herstellung

begann 1981 (als es weltweit noch kein einziges Mobiltelefon gab und man gerade die ersten Heimcomputer kaufen konnte).

■ Kapazität

Die Anlage der Hallertauer Hopfenveredlungsgesellschaft in Mainburg extrahiert rund 2000 kg getrocknete Hopfendolden pro Stunde. Somit beträgt die Kapazität bei 3-Schicht-Betrieb (24 h) knapp 50 Tonnen am Tag bzw. ca. 250 Tonnen je 5-Tage-Woche. Daraus resultieren wöchentlich je nach Sorte etwa 25–75 Tonnen Gesamtharz-Extrakt.

■ Linalool und andere polare Hopfenaromastoffe

Seit der Prozess unter optimierten Bedingungen verläuft [1], gelangen Linalool und andere polare Hopfenaromastoffe (Terpenole, Ester, Ketone, Epoxide) nahezu vollständig in den Gesamtharz-Extrakt (> 90%).

■ Myrcen und andere Terpene

Bei Myrcen und anderen Monoterpenen mit niedrigen Siedepunkten bleiben Ver-

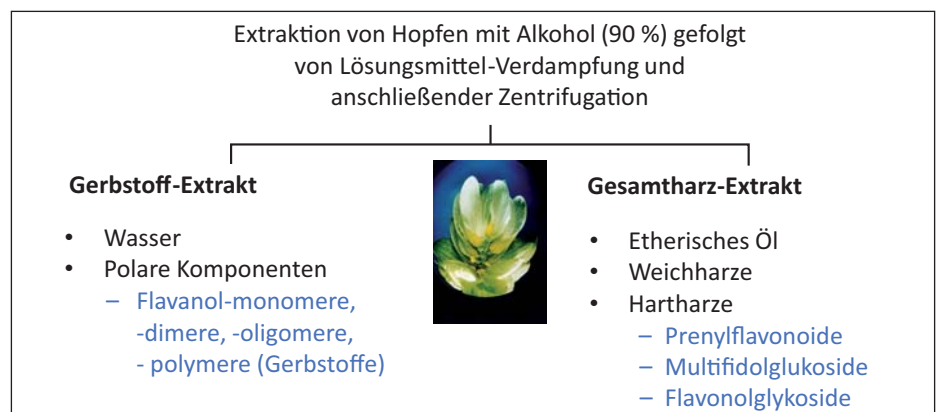


Abb. 1 Verteilung polyphenolischer Hopfenverbindungen nach Extraktion mit Alkohol

© 2021 Fachverlag Hans Carl GmbH

Alle Rechte vorbehalten

Kopieren, Vervielfältigung und Verbreitung nur mit Genehmigung des Verlages.

luste von bis zu 50 Prozent unvermeidbar. Dagegen liegen die Wiederfindungsraten an höher siedenden Sesquiterpenen (Humulen, Caryophyllen) in Gesamtharz-Extrakt ebenfalls bei ca. 90 Prozent [1].

Nitrat

Im Hopfen enthaltenes Nitrat wird zwar extrahiert, der Hauptanteil gelangt dann jedoch in die wässrige Phase des Gerbstoff-Extrakts. Im Gesamtharz-Extrakt beträgt die Nitrat-Reduktion daher bis zu 98 Prozent [2].

Ochratoxin und andere Mykotoxine

Während Mykotoxine in Gerste und Malz vorhanden sein können, ist der Rohstoff Hopfen sowie daraus hergestellte Produkte vollkommen frei davon, also auch der Gesamtharz-Extrakt [3].

Getrocknete Dolden und vor allem luftdicht verpackte Pellets und Extrakte sind wegen der geringen Restfeuchte, den anaeroben Bedingungen und nicht zuletzt aufgrund des hohen Gehalts antimikrobiell wirksamer Bitterstoffe eine äußerst ungünstige Umgebung zur Sporenvermehrung.

Polyphenole

Abbildung 1 zeigt die Verteilung verschiedener Substanzklassen an Hopfen-Polyphenolen nach der Extraktion mit Alkohol:

Zusammen mit den rein lipophilen Komponenten des etherischen Öls und der Weichharz-Fraktion werden mittelpolare Polyphenole des Hartharzes in den Gesamtharz-Extrakt übertragen.

Stärker polare Polyphenole werden ebenso wie alle anderen wasserlöslichen Hopfeninhaltsstoffe (niedermolekulare Kohlenwasserstoffe und Proteine, Mineral-salze) vollständig abgetrennt und gelangen mit der wässrigen Phase in den Gerbstoff-Extrakt. Diese Polyphenol-Fraktion besteht hauptsächlich aus Flavanolen und umfasst ausgehend von den beiden monomeren Verbindungen Catechin und Epi-Catechin deren Dimere, Oligomere bis hin zu hochmolekularen Polymeren (auch Gerbstoffe oder Tannine genannt).

Nach Wasser-Abdampfung auf ca. 80 Prozent Trockensubstanz wird Gerbstoff-Extrakt gelegentlich wieder in einem bestimmten Verhältnis mit Gesamtharz-Extrakt vermischt, um einen bestimmten (konstanten) Gehalt an Alpha-Säuren ein-

Xanthohumol (XN) und Isoxanthohumol (IX) – Meilensteine der Forschung

- 1913** Englische Wissenschaftler entdecken XN in Hopfen
- 1961** Korrekte Aufklärung der chemischen Struktur von XN durch niederländische Wissenschaftler
- 1999** Veröffentlichung über das Verhalten von XN bei der Bierherstellung: Isomerisierung zu IX (Oregon State University, USA)
- 1999** Erste Berichte über krebsvorbeugende „in vitro“ Aktivitäten von XN (Oregon State University, USA)
- 2002** Bestätigung dieser Aktivitäten von XN am Deutschen Krebsforschungszentrum
- 2005** Erste Berichte über anti-diabetische Wirkungen von XN im Tierversuch (japanische Forscher)
- 2012** Erste Berichte über den Schutz vor DNA-Mutationen durch XN in Humanstudie (Universität Wien)
- 2020** Erste Berichte über anti-diabetische und entzündungshemmende Wirkungen von IX im Tierversuch (japanische Forscher)
- 2021** Sicherheit einer Tagesdosis von 24 mg XN pro Person gem. Protokoll der FDA (US Food and Drug Administration) bestätigt. Beginn einer klinischen Studie zur Vorbeugung und Behandlung von entzündlichen Darmerkrankungen (University of Portland und Oregon State University, USA)

zustellen. Ein derartig (z.B. auf 40 % Alpha-Säuren) „standardisierter Extrakt“ war in der Anfangszeit der Alkohol-Extraktion noch ziemlich populär, hat aber im Laufe der Zeit an Bedeutung verloren. Ein bestimmter Alpha-Gehalt je Packungseinheit (Dose) lässt sich heute auch über eine exakte Einwaage in Abhängigkeit vom Alpha-Gehalt (vor der Abfüllung analytisch ermittelt) erzielen.

Qualität

Nach Markteinführung des Gesamtharz-Extrakts zu Beginn der 1980er-Jahre belegten zahlreiche Brauveruche an den renommierten Brauerei-Lehrstühlen von Prof. Narziß und Prof. Donhauser an der TU München-Weihenstephan sowie an der Versuchsstation Schweizerischer Brauereien unter Leitung von Dr. Pfenninger, dass sich Gesamtharz-Extrakt ohne Einschränkungen zur Herstellung qualitativ guter Biere eignet [4–6].

Später folgten Brauveruche, die Gesamtharz-Extrakt und CO₂-Extrakt direkt miteinander verglichen, entweder im Pilotmaßstab [7] oder großtechnisch, z.B. bei der Brauerei Diebels [8]. Was die Qualität der Biere anbelangt, lauten die Schlussfolgerungen stets nahezu identisch:

- Im Übrigen führten beide Extrakte zu Bieren, die sich analytisch und sensorisch kaum voneinander unterscheiden [7];
- Die Biere waren weder in den üblichen Analysenmerkmalen noch in der Verkostung voneinander zu unterscheiden [8].

© 2021 Fachverlag Hans Carl GmbH

Alle Rechte vorbehalten

Kopieren, Vervielfältigung und Verbreitung nur mit Genehmigung des Verlages.

Bedingt durch seine höhere Polarität waren bei Gesamtharz-Extrakt im kleineren Maßstab höhere Isomerisierungsraten zu beobachten, die sich aber in der Brauereipraxis nicht eindeutig bestätigten. Hier lautet das Fazit: Bei allen Extrakten resultierten gleiche Ausbeuten an spezifischen Iso-Alpha-Säuren [8].

Kürzlich wurde erneut über Brauver-suche mit Gesamtharz-Extrakt und CO₂-Extrakt berichtet, dieses Mal jedoch zusätzlich noch in systematischem Vergleich mit Pellet-Gaben [9]. Diese von der Bitburger Brauerei durchgeführten Untersuchungen wurden erstmals beim EBC-Kongress 2019 vorgestellt [10] und dort sogar als beste Posterpräsentation ausgezeichnet. Die Schlussfolgerung dieser Arbeiten lautet: Das Verhältnis macht's!

Diese Studie zeigt, dass Hopfenbegleit-bitterstoffe die Qualität der Bierbittere positiv beeinflussen können. Produktionsbedingt enthält CO₂-Extrakt weniger phenolische Verbindungen als Ethanol-Extrakt. Die Zugabe von Aromahopfenpellets kann dieses Defizit teilweise ausgleichen. Um den gleichen positiven Effekt im CO₂- wie im Ethanol-Extrakt erzielen zu können, müssen bei Verwendung von CO₂-Extrakt mehr Pellets zugesetzt werden.

Bei diesen Versuchen finden also die oben erwähnten Erkenntnisse über die Bedeutung der polyphenolischen Verbindungen des Hartharzes eine Bestätigung in der Praxis. Aufgrund deren Vorkommen in Pellets und Gesamtharz-Extrakt (= Ethanol-

Extrakt) sind beide Produkte besser miteinander substituierbar.

Rückstände an Pflanzenschutzmitteln

Grundsätzlich müssen die zur Extraktion eingeteilten Ausgangshopfen verkehrsfähig sein und der Rückstandshöchstmengenverordnung (RHmV) entsprechen. Je nach Polarität können jedoch die Mengen eines im Hopfen nachweisbaren Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffs bei der Extraktion weiter verringert werden, wie diverse Veröffentlichungen belegen.

In den aktuellsten Publikationen zu diesem Thema werden die Wiederfindungsraten aller in Hopfen nachweisbarer Rückstände in Gesamtharz- und CO₂-Extrakt verglichen [11, 12]. Dabei ergaben sich zwar gewisse Unterschiede in Abhängigkeit vom Extraktionsverfahren, insgesamt resultierte jedoch kein Vorteil für eines der beiden Produkte. Es zeigte sich erneut, dass die einzelnen Transferraten von der Polarität eines Wirkstoffes abhängen.

Fortlaufende Untersuchungen im Rahmen von alljährlich durchgeführten umfangreichen Verarbeitungskontrollen bestätigen dieses Ergebnis auch unter Berücksichtigung in den letzten Jahren neu zugelassener Wirkstoffe.

Sudhausgabe

In der Brauerei erfolgt die Extrakt-Gabe üblicherweise bei Beginn der Würzekochung in g Alpha/hl (entweder als Gesamt-HPLC/

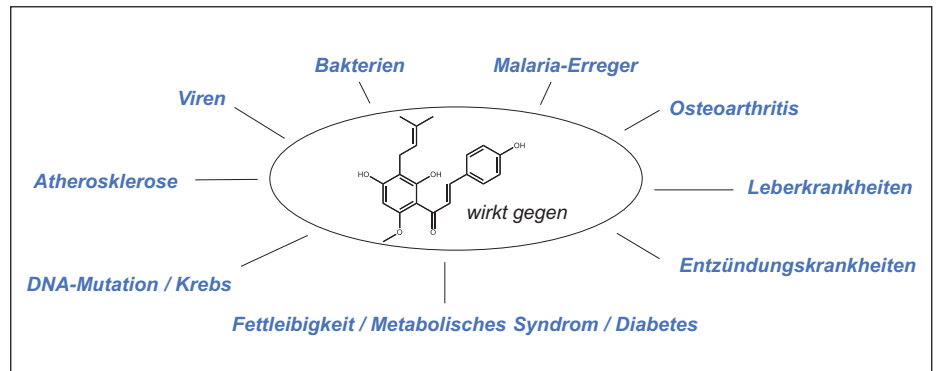


Abb. 2 Aus der Literatur bekannte pharmakologisch positive Eigenschaften von Xanthohumol

hl oder KBW/hl). Tendenziell lösen sich Gesamtharz-Extrakte besser und isomerisieren schneller als die etwas weniger polaren CO₂-Extrakte. Dieser Unterschied ist im Labor- und Pilotmaßstab eindeutig zu beobachten. Daher resultierte beispielsweise in einer 120-Liter-Versuchsbrauerei bei CO₂-Extrakt eine geringere Bitterstoffausbeute [7]. Im fertigen Bier betrug die Differenz im Vergleich zum Gesamtharz-Extrakt je nach Analysenmethode etwa 4–7 Prozent. In dieser Arbeit wird jedoch explizit darauf verwiesen, „dass damit zu rechnen ist, dass im Betriebsmaßstab die Ausbeutedifferenz geringer ausfallen wird, da sich im Pilot-Maßstab das ungünstige Verhältnis von Würze-Volumen zu Behälteroberfläche stärker auswirkt.“

Diese Einschätzung bestätigte sich etwas später durch die oben bereits erwähnten Brauversuche im Großmaßstab, in denen keine signifikanten Ausbeuteunterschiede gemessen werden konnten [8].

Dennoch ist die höhere Polarität von Gesamtharz-Extrakt eine wichtige Eigenschaft, die seine Verwendung in der Brauerei vor allem bei Erwägung kürzerer Kochzeiten oder verringerter Kochtemperatur in Betracht ziehen lassen.

Treber

Nach ihrer Trocknung werden die Rückstände der Hopfenextraktion pelletiert und finden Absatz in der Futtermittelindustrie. Der während des Trocknungsprozesses entfernte Alkohol gelangt nach Kondensation und Rektifikation erneut in den Extraktionskreislauf.

Unikat

Wegen des patentierten Verfahrens und Problemen mit der Genehmigung von Anlagen zur Alkohol-Extraktion an anderen Standorten blieb es bis heute dabei, dass von der Hallertauer Hopfenveredelungsgesellschaft in Mainburg weltweit die einzige

Anlage zur Herstellung von Gesamtharz-Extrakt betrieben wird.

■ Viskosität

Aufgrund seiner komplexeren Zusammensetzung und seines breiteren Bitterstoffspektrums (inklusive der „harten“ Harze) ist Gesamtharz-Extrakt etwas zähflüssiger als CO₂-Extrakt, dessen Viskosität allerdings in Abhängigkeit vom Extraktionsdruck schwankt. In der Regel sind die Viskositäten von Gesamtharz-Extrakt bei 50 °C und CO₂-Extrakt (überkritisch, bis 300 bar) bei 40 °C vergleichbar [1].

■ Wasserdampf-Destillation

Zur vollständigen Entfernung von Alkohol erfolgt im letzten Schritt des Verdampfungsprozesses eine Wasserdampf-Destillation unter Vakuum bei maximal 60 °C. Da hier aufgrund des hohen Gehalts an Bittersäuren ein leicht saures Milieu und somit ein Würze-ähnlicher pH von 5–6 herrscht, finden identische chemische Prozesse statt wie während der Kochung in der Brauerei. Daher kommt es unter diesen Bedingungen zu einer Teil-Isomerisierung der extrahierten Alpha-Säuren. Die Durchführung unter Vakuum gewährleistet jedoch eine Minimierung dieser Umwandlungsreaktion [1].

Erst diese letzte Stufe im Verdampfungsprozess ermöglicht die anschließende Phasentrennung über Zentrifugation mit vollständiger Abtrennung aller extrahierten polaren Hopfenbestandteile (Gerbstoff-Extrakt), so dass gleichzeitig ein Reinharz-Extrakt resultiert, der zwar mittelpolare Polyphenole des Hartharzes aufweist, aber keinerlei wasserlösliche Verbindungen.

Diese Prozess-Stufe der Wasserdampfdestillation war auch Hauptgegenstand des vor 40 Jahren gewährten Patentschutzes für die Herstellung von Gesamtharz-Extrakt.

■ Xanthohumol

In den letzten Jahren wurden nicht nur neue Erkenntnisse über den Brauwert der Hartharze gewonnen, sondern auch über deren Bedeutung im pharmakologischen Bereich. Während gesundheitsfördernde (antioxidative) Eigenschaften von Quercetin (das nicht nur in Hopfen vorkommt, sondern in der Pflanzenwelt sehr weit verbreitet ist) schon lange bekannt sind, häuften sich in den letzten Jahren insbesondere Berichte über hopfentypische Prenylflavonoide, die aufhorchen lassen, allen voran Xanthohumol.

Inzwischen gibt es allein zu diesem Hopfeninhaltsstoff mehr als 500 wissenschaftliche Publikationen über positive Aktivitäten – beginnend mit „in vitro“ Experimenten in Reagenzglas über „in vivo“ Versuche mit Tieren bis hin zu ersten klinischen Humanstudien. Der Kasten zeigt eine Übersicht über die historische Entwicklung und den Stand der Forschung zu Xanthohumol (und Isoxanthohumol).

Bereits 2005 wurde eine komplette Ausgabe der renommierten Zeitschrift „Molecular Nutrition and Food Research“ nur diesem Hopfeninhaltsstoff gewidmet und darin im Leitartikel die Frage gestellt: „Xanthohumol – A New All-Rounder?“ [13]. Die erstaunliche Vielfalt an positiven Eigenschaften hat sich inzwischen weiter bestätigt und wird fortlaufend aktualisiert. In Abbildung 2 sind die wichtigsten Aktivitäten von Xanthohumol dargestellt, die bis heute bekannt sind. All diese Ergebnisse tragen dazu bei, das Image von Hopfen und Bier zu fördern.

Ganz aktuell wird Xanthohumol sogar ein Potential zur Behandlung von Infektionen mit SARS-CoV-2 zugesprochen [14] und dessen Wirksamkeit sowie die von Isoxanthohumol gegen den viralen Auslöser von Corona-Erkrankungen untersucht [15]. Beide Verbindungen werden über Gesamtharz-Extrakt vollständig in den Brauprozess eingetragen.

■ Zusammenfassung

Nach einigen technischen Verbesserungen in den ersten Jahren nach seiner Markteinführung ist Gesamtharz-Extrakt heute ein optimiertes Hopfenprodukt, das den aktuellen Anforderungen der Brauwirtschaft gerecht wird.

Wie eine Reihe publizierter Brauveruche belegt, lassen sich Pellet- oder CO₂-Extrakt-Gaben ohne signifikante Veränderung der Bierqualität teilweise oder komplett durch Gesamtharz-Extrakt substituieren.

Obwohl schon lange auf dem Markt, liegt das Produkt aufgrund seiner natürlichen Zusammensetzung und unter Berücksichtigung aktueller Forschungsergebnisse im Trend – sowohl was seinen Brauwert als auch gesundheitlich positive Aspekte angeht. ■

■ Literatur

1. Biendl, M.: „Optimierung der Äthanol-Hopfenextraktion“, BRAUWELT Nr. 37, 1994, S. 1810–1814.

© 2021 Fachverlag Hans Carl GmbH

Alle Rechte vorbehalten

Kopieren, Vervielfältigung und Verbreitung nur mit Genehmigung des Verlages.

2. Ertlmaier, S.: „Reduzierung der Nitratdosage bei Einsatz von Ethanolextrakten“, BRAUWELT Nr. 42, 1991, S. 1864–1865.
3. Biendl, M.: „Hopfenprodukte frei von Aflatoxinen und Ochratoxin A“, BRAUWELT Nr. 35, 1999, S. 1553–1554.
4. Narziß, L.; Reichender, E.; Scheller, L.; Freudenstein, L.: „Versuche mit Äthanol-extrakten im Klein- und Großmaßstab“, BRAUWELT 1983 (123), S. 442–450.
5. Donhauser, S.; Geiger, E.: „Brauver-suche mit Ethanolextrakt“, BRAUWELT 1982 (122), S. 1810–1814.
6. Pfenninger, H.; Anderegg, P.: „Aethanol-Hopfenextrakt: Prüfung der Herstellung und vergleichende Betriebsversuche“, Brauerei-Rundschau 1982 (93), S. 109–132.
7. Biendl, M.; Hug, H.; Anderegg, P.: „Halb-technische Brauver-suche mit Ethanol- und CO₂-Reinharz-extrakten“, Brauerei- und Getränke-Rundschau 1993 (104), S. 56–62.
8. Forster, A.; Balzer, U.; Mitter, W.: „Groß-technische Brauver-suche mit verschiedenen Hopfen-extrakten“, BRAUWELT Nr. 37, 1995, S. 1810–1814.
9. Dixius, D.: „Pellets oder Extrakte? Einfluss unterschiedlicher Hopfenprodukte auf die Qualität der Bierbittere“, Brauindustrie 2020, S. 9–13.
10. Dixius, D.; Hanke, S.; Stettner, G.; Lagemann, A.: Influence on Beer Bitter Quality by using different Hop Products, Poster EBC Congress 2019, Antwerpen.
11. Biendl, M.; Jaeger, G.; Kittsteiner-Eberle, R.; Schmidt, C.: „Rapid and sensitive determination of pesticide residues in hops and hop products using HPLC-MS/MS and GC-MS/MS“, Brewing Science 2014 (67), S. 108–115.
12. Biendl, M.: „Konsequente Rückstandskontrolle“, BRAUWELT Nr. 4-5, 2015, S. 104–107.
13. Gerhaeuser, G.; Frank, N.: „Editorial. Xanthohumol – A new all-rounder?“, Mol. Nutr. Food Res. 2005, S. 821–823.
14. Chaplin, M.; Chen, L.: „The Potential Role of Xanthohumol in SARS-CoV-2 treatment – globally accessible and economically viable“, Nutrition and Dietary Supplements, 2020, S. 201–204.
15. Hopsteiner Newsletter 10/2020: Hopsteiner supports the fight against SARS-CoV-2, BRAUWELT International Nr. 5, 2020.