

Untersuchungen zum **Xanthohumol**-Gehalt in Hopfen
Research on the **Xanthohumol** *content in hops*

Dr. Martin Biendl,
Hallertauer Hopfenveredelungsges. mbH, Mainburg

Seit einigen Jahren erregt die in Hopfen enthaltene Verbindung Xanthohumol zunehmend Aufmerksamkeit. Eine Reihe verschiedenster „in-vitro“-Tests (Versuche mit isolierten Zellen) haben eine Vielfalt positiver Wirkungsweisen ergeben (1). Besonders interessant erscheint ihr antikanzerogenes Potenzial. Den aktuellen Stand hierzu beschreibt der Artikel von Dr. Gerhäuser in dieser Ausgabe der Hopfenrundschaу International. Derzeit werden „in vivo“ Experimente (Tierversuche) durchgeführt, um die Bioverfügbarkeit und den Metabolismus von Xanthohumol im lebenden Organismus zu untersuchen. Sollten sich die positiven Eigenschaften in den fortlaufenden Studien bestätigen, könnte Hopfen eine neuartige Anwendung als Nahrungsmittelergänzungstoff oder vielleicht sogar als natürliches Arzneimittel zur Vorbeugung oder Bekämpfung von Krebserkrankungen finden. Auch die Brauindustrie würde diesem Hopfeninhaltsstoff dann sicherlich eine noch stärkere Bedeutung beimessen und versuchen, dessen Gehalt im Bier zu optimieren.

Um dem Brauer bereits jetzt Entscheidungshilfen für mögliche Weichenstellungen in der Zukunft zu geben, soll der vorliegende Artikel einen Überblick zu den Xanthohumol-Gehalten eines Welthopfensortiments geben. Da Hopfen in der Brauerei hauptsächlich auf Basis seines Alpha-Säuren-Gehalts eingesetzt wird, ist neben der absoluten Konzentration auch das Verhältnis von Xanthohumol zu den Alpha-Säuren berücksichtigt. Damit lässt sich der mit einer Alpha-Dosage einhergehende Xanthohumol-Eintrag ermitteln. Voraussetzung dafür ist, dass dieses Verhältnis bei der Hopfenverarbeitung erhalten bleibt. Dies ist nur bei der Herstellung von Pellets und Ethanol-Extrakt gewährleistet.

Das Verhalten von Xanthohumol während der Bierherstellung wird in diesem Artikel nicht diskutiert. Einen detaillierten Überblick dazu gibt eine Arbeit von Stevens et al. (2). Es sei nur darauf hingewiesen, dass sich Xanthohumol in Wasser (bzw. Würze oder Bier) sehr schlecht löst, während der Würzekochung jedoch eine Umwandlung in das deutlich besser wasser-

For some years now the chemical compound xanthohumol has been increasingly attracting attention. A series of "in vitro" tests (experiments with isolated cells) have produced a variety of positive effects (1). Its anti-carcinogenic potential looks particularly interesting. In this respect the present status is described in an article by Dr. Gerhäuser printed in this issue of the Hopfenrundschaу International. At the time being "in vivo" experiments (with animals) are being carried out in order to investigate the bio-availability and metabolism of xanthohumol in the living organism. If the positive properties should be confirmed in the continuing studies, hops may have a new usage as an additive to food or perhaps even as a natural medicine to prevent or fight cancer. Then the brewing industry would surely attach an even greater importance to this hop component and try to optimize its content in beer.

In order to help the brewer decide which path to take in the future, this article is intended to provide an overview on the xanthohumol contents in the worldwide range of hops. As hops in the brewery are generally used on the basis of their alpha-acid content, besides the absolute concentration the ratio of xanthohumol to the alpha-acids is also taken into consideration. Consequently the amount of xanthohumol in an alpha dosage can be determined. Prerequisite for this is that the ratio is maintained while the hops are being processed. This is only guaranteed in the manufacture of pellets and ethanol extract.

How xanthohumol reacts during the production of beer will not be discussed in this article. A detailed survey is given in a paper by Stevens et al. (2). It must be pointed out that xanthohumol dissolves very poorly in water (or in wort or beer) but during the wort boiling it is converted into isoxanthohumol which dissolves much better in water (Diag. 1). This isomerized compound shows anti-carcinogenic potential, but in most of the tests carried out to date proves to be less active than xanthohumol. Only through very late hop doses or dosages after boiling can unisomerized xanthohumol successfully be transported into the beer. Recently it has been reported that beers have been produced which are particularly rich in iso-xanthohumol or xanthohumol (3)(4).

lösliche Isoxanthohumol erfolgt (Abbildung 1). Auch diese isomerisierte Verbindung zeigt antikanzerogenes Potential, erwies sich jedoch bei den meisten bislang durchgeführten Tests weniger aktiv als Xanthohumol. Nur durch sehr späte Hopfengaben bzw. Dosagen nach der Kochung gelingt es, unisomerisiertes Xanthohumol in das Bier zu übertragen. Über die Herstellung besonders Isoxanthohumol- bzw. Xanthohumol-reicher Biere wurde kürzlich berichtet (3)(4).

Für die Untersuchung wurden sortenreine, luftgetrocknete Hopfendolden herangezogen. Sie wurden in Anlehnung an die in der Analytica-EBC beschriebenen HPLC-Methoden untersucht. Die Probenvorbereitung erfolgte wie in der Methode 7.7 beschrieben. Die anschließende HPLC-Bestimmung wurde nach einer Modifikation der Methode 7.8 durchgeführt. In Abänderung der Originalvorschrift wurde die Messwellenlänge im ersten Teil des HPLC-Programmes von 270 nm auf 370 nm (UV-Maximum von Xanthohumol) verändert. Als Beispiel zeigt Abbildung 2 ein entsprechendes HPLC-Chromatogramm. Zur externen Kalibrierung dienten reines Xanthohumol sowie der aktuelle Kalibrierstandard ICE2. Somit sind die Gehalte von Xanthohumol und Alpha-Säuren (Summe aus Cohumulon und N/adhumulon) aus einer Probe gleichzeitig bestimmbar. Durch Dividierung der beiden Gehalte lässt sich das relative Verhältnis von Xanthohumol zu den Alpha-Säuren einfach ermitteln.

Die einzelnen Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 10 zusammengefasst. Fast alle weltweit wichtigen Hopfensorten sind berücksichtigt. Der Xanthohumol-Gehalt dieses Welthopfensortiments schwankt zwischen 0,2 und 1 %. Der weltweit höchste Wert findet sich bei der Sorte „Taurus“ im Anbaugebiet Hallertau. Das Verhältnis von Xanthohumol zu den Alpha-Säuren schwankt zwischen 0,03 und 0,09. Für die Hopfendosage bedeutet dies, dass bei einer Gabe von beispielsweise 10 g Alpha-Säuren pro Hektoliter der Eintrag von Xanthohumol je nach Sorte zwischen 0,3 g und 0,9 g pro Hektoliter betragen kann.

Der Erntejahrgang scheint nur einen begrenzten Einfluss auf den Xanthohumol-Gehalt auszuüben (Tabelle 1). In den vier Ernten von 1998 bis 2001

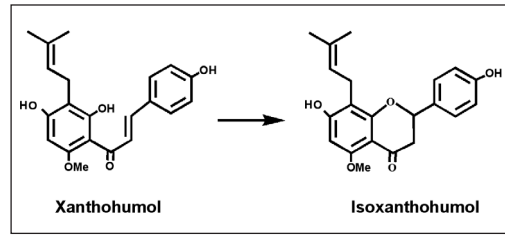


Abb. 1: Umwandlung von Xanthohumol zu Isoxanthohumol
Fig. 1: Conversion of xanthohumol to isoxanthohumol

pure variety, air-dried hop-cones were used for the tests. They were analysed on the basis of the HPLC methods described in the Analytica-EBC. The samples were prepared as explained in the Method 7.7. The following HPLC determination was carried out according to a modification in the Method 7.8. By altering the original instruction the measuring wavelength in the first part of the HPLC programme changed from 270 nm to 370 nm (UV maximum for xanthohumol). As an example Diag. 2 shows a respective HPLC chromatogram. For the external calibration pure xanthohumol was used as well as the present calibration standard ICE2. Consequently the contents of xanthohumol and alpha-acids (sum of cohumulone and N/adhumulone) can be determined simultaneously from one sample. By dividing the two contents the relative ratio of xanthohumol to the alpha-acids can easily be established.

The individual results of the tests are summarized in the Tables 1-10. Almost all the important hop varieties worldwide have been taken into consideration. The xanthohumol content of this world hop range varies between 0.2 and 1%. The maximum result worldwide can be found in the variety "Taurus" in the Hallertau production region. The ratio of xanthohumol to the alpha-acids varies between 0.03 and 0.09.

For the hop dosage this means that for example with a dose of 10 g alpha-acid per hectolitre the amount of xanthohumol can be between 0.3 g and 0.9 g according to variety. The crop year only seems to have a limited effect on the xanthohumol content (Table 1). In the four crops between 1998 and 2001 the xanthohumol contents of a variety vary by an absolute maximum 0.1%. The ratio to the alpha-acids proved to be relatively stable. For the brewer this means that primarily he can regard this ratio as being purely dependent on the variety and with a set alpha dosage can directly deduce the xanthohumol amount in a specific variety.

Regarding the provenances grown in Germany (Tables 1 and 2) clear differences are apparent in the high-alpha varieties. In contrast to "Taurus", "Magnum" and "Mercur" show relatively low xanthohumol contents. As far as these two varieties are concerned, the ratio to the alpha-acids with approx. 0.03 is also very

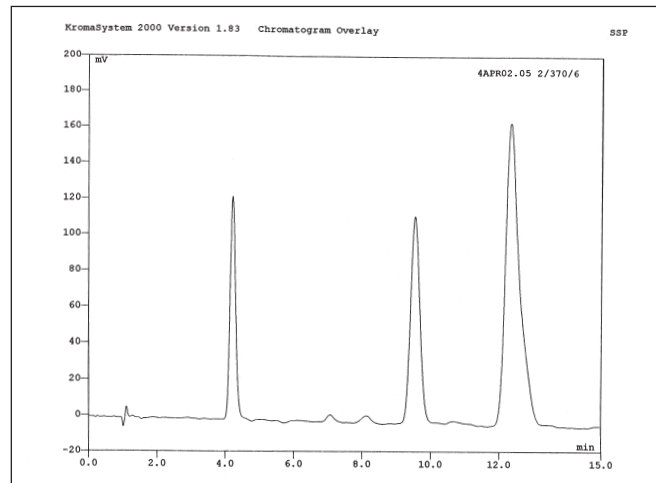


Abb. 2: HPLC-Analyse einer Hopfenprobe (Elutionsreihenfolge: Xanthohumol, Cohumulon, N/adhumulon) / Fig. 2: HPLC analysis of a hop sample (elution order: xanthohumol, cohumulone, n/adhumulone)

Sorte	% Gehalt XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren
Variety	% Content of XN	Ratio XN to alpha-acids
Taurus	0,90 – 1,0 (0,95)	0,060 – 0,067 (0,064)
Magnum	0,42 – 0,50 (0,46)	0,033 – 0,035 (0,034)
Nugget	0,64 – 0,73 (0,69)	0,058 – 0,067 (0,064)
Northern Brewer	0,62 – 0,71 (0,64)	0,066 – 0,071 (0,068)
Perle	0,47 – 0,53 (0,50)	0,072 – 0,079 (0,076)
Hallertauer Tradition	0,37 – 0,45 (0,40)	0,063 – 0,069 (0,066)
Spalter Select	0,39 – 0,46 (0,42)	0,078 – 0,089 (0,084)
Hallertauer Mittelfrüh	0,25 – 0,32 (0,28)	0,065 – 0,069 (0,067)
Hersbrucker Spät	0,20 – 0,29 (0,23)	0,058 – 0,083 (0,069)

Tabelle 1: Xanthohumol-Gehalte verschiedener Hopfensorten des deutschen Anbaugebietes „Hallertau“ der Ernten 1998, 1999, 2000, 2001 (Durchschnittswerte in Klammern) / Table 1: Xanthohumol contents of different hop varieties from the German growing area „Hallertau“, crops 1998, 1999, 2000, 2001 (average values in brackets)

schwankten die Xanthohumol-Gehalte einer Sorte um maximal 0,1 % absolut. Das Verhältnis zu den Alpha-Säuren erwies sich als relativ stabil. Das heißt für den Brauer, dass er dieses Verhältnis in erster Linie als rein sortenabhängig betrachten kann und sich damit bei festgelegter Alpha-Dosage der Xanthohumol-Eintrag einer bestimmten Sorte direkt ableiten lässt.

Bei den in Deutschland angebauten Provenienzen (Tabellen 1 und 2) fallen die deutlichen Unterschiede bei den Hoch-Alpha-Sorten auf. Im Gegensatz zu „Taurus“ weisen „Magnum“ und „Mercur“ relativ geringe Xanthohumol-Gehalte auf. Bei diesen beiden Sorten ist daher auch das Verhältnis zu den Alpha-Säuren mit ca. 0,03 sehr niedrig. Alle anderen Sorten liegen hier über 0,06. „Spalter Select“ und die neue Sorte „Saphir“ überschreiten den Wert 0,08. Auch die Aromasorten „Savinjski Golding“, „Bobek“, „Saazer“ und „Lubliner“ der Anbauländer Slowenien (Tabelle 3), Tschechische Republik (Tabelle 4) und Polen (Tabelle 5) liegen beim Verhältnis von Xanthohumol zu den Alpha-Säuren über 0,08.

Aus England (Tabelle 6), USA (Tabelle 7), Neuseeland (Tabelle 8) und Südafrika (Tabelle 9) stechen keine Xanthohumol-reichen Hopfensorten hervor. Auffällig ist, dass in diesen Ländern im Verhältnis zu den Alpha-Säuren mit 0,06 nur ein Maximalwert erreicht wird, der in den mitteleuropäischen Anbaugebieten bei nahezu allen Sorten überschritten wird.

Es scheint sich also eine Tendenz abzuzeichnen, dass die Bildung von Xanthohumol in Mitteleuropa begünstigt wird. Dies wird durch die in der Tabelle 10 dargestellten Untersuchungsergebnisse unterstützt. Die in Deutschland weit verbreiteten Sorten „Perle“, „Northern Brewer“ und „Magnum“ werden vereinzelt auch in den USA angebaut. Umgekehrt findet man die amerikanische Sorte „Nugget“ auch in Deutschland. Vergleicht man diese Sorten in den verschiedenen Ländern sind sowohl der absolute Xanthohumol-Gehalt als auch das Verhältnis zu den Alpha-Säuren beim Anbau in der Hallertau durchweg höher.

Erst kürzlich berichteten Forster und andere (5) über ähnliche Ergebnisse. Über drei Jahrgänge zeigte sich bei den Sorten „Perle“ und „Nugget“ ein statistisch abgesichertes höheres Niveau von Xanthohumol in Proben aus der Hallertau im Vergleich zu Proben aus den USA. In ihren Untersuchungen wurde diese Prägung durch das Anbauggebiet nicht nur in Bezug auf Xanthohumol, sondern generell für niedermolekulare Polyphenole nachgewiesen. Es wird vermutet, dass deren Bildung durch ein gemäßigtteres Klima angeregt wird. Ein ent-

Anbauggebiet / Sorte Growing Area / Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Hallertau / Merkur	0,33	0,025
Hallertau / Saphir	0,43	0,093
Tettnang / Tettnanger	0,31	0,064
Tettnang / Hallertauer	0,32	0,064
Spalt / Spalter	0,29	0,076
Elbe-Saale / Magnum	0,42	0,032
Elbe-Saale / Northern Brewer	0,47	0,062

Tabelle 2: Xanthohumol-Gehalte verschiedener Hopfensorten unterschiedlicher deutscher Anbaugebiete der Ernte 2001 / **Table 2:** Xanthohumol contents of different hop varieties from various German growing areas, crop 2001

low. All the other varieties exceed 0.06 here. „Spalter Select“ and the new variety „Saphir“ exceed 0.08.

Also the aroma varieties „Savinjski Golding“, „Bobek“, „Saazer“ and „Lubliner“ from the producing countries Slovenia (Table 3), Czech Republic (Table 4) and Poland (Table 5) exceed 0.08 in the ratio of xanthohumol to the alpha-acids.

There are no varieties which are rich in xanthohumol from England (Table 6), USA (Table 7), New Zealand (Table 8) and South Africa (Table 9). It is noticeable that only a maximum of 0.06 is reached in these countries in ratio to the alpha-acids, which is exceeded by nearly all varieties in the Central European production regions.

The trend is becoming apparent that the formation of xanthohumol is better in Central Europe. This is supported by the test results shown in Table 10. The varieties widely grown in Germany „Perle“, „Northern Brewer“ and „Magnum“ are also grown occasionally in the USA. In reverse the American variety „Nugget“ can also be found in Germany. If you compare these varieties in the different countries not only the absolute xanthohumol content but also the ratio to the alpha-acids are consistently higher when grown in the Hallertau.

Only recently Forster and others (5) reported similar results. Over three decades in samples from the Hallertau compared with samples from the USA, a statistically proven higher level of xanthohumol was seen in the varieties „Perle“ and „Nugget“. In their tests this effect was not only with regard to xanthohumol but was also detected for low-molecular polyphenols in general. Presumably their formation is encouraged by the more moderate climate. A corresponding influence of the production region on the composition of polyphenols was for example proven in viticulture some time ago.

Sorte Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Savinjski Golding	0,44	0,083
Bobek	0,56	0,090
Celeia	0,16	0,069
Aurora	0,38	0,051

Tabelle 3: Xanthohumol-Gehalte verschiedener slowenischer Hopfensorten der Ernte 2001 / **Table 3:** Xanthohumol contents of different hop varieties from Slovenia, crop 2001

Sorte Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Saazer	0,33	0,083
Agnus	0,79	0,077

Tabelle 4: Xanthohumol-Gehalte verschiedener tschechischer Hopfensorten der Ernte 2001 / **Table 4:** Xanthohumol contents of different hop varieties from Czech Republic, crop 2001

Sorte Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Lubliner	0,22	0,081
Marynka	0,51	0,060

Tabelle 5: Xanthohumol-Gehalte verschiedener polnischer Hopfensorten der Ernte 2001 / **Table 5:** Xanthohumol contents of different hop varieties from Poland, crop 2001

Sorte Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Golding	0,23	0,041
Fuggle	0,21	0,046
Challenger	0,32	0,044
Progress	0,30	0,045
First Gold	0,32	0,053
Bramling Cross	0,18	0,031
Target	0,59	0,061
Phoenix	0,54	0,057
Admiral	0,81	0,060

Tabelle 6: Xanthohumol-Gehalte verschiedener englischer Hopfsorten der Ernte 2000 / **Table 6:** Xanthohumol contents of different hop varieties from England, crop 2000

Sorte Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Pacific Hallertau	0,36	0,054
Pacific Sunrise	0,47	0,034
Pacific Gem	0,63	0,056
Southern Cross	0,72	0,050

Tabelle 8: Xanthohumol-Gehalte verschiedener neuseeländischer Hopfsorten der Ernte 2001 / **Table 8:** Xanthohumol contents of different hop varieties from New Zealand, crop 2001

Sorte Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Outeniqua	0,55	0,037
Southern Brewer	0,55	0,059

Tabelle 9: Xanthohumol-Gehalte verschiedener südafrikanischer Hopfsorten der Ernte 2001 / **Table 9:** Xanthohumol contents of different hop varieties from South Africa, crop 2001

Sorte Variety	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Cascade	0,20	0,044
Willamette	0,28	0,061
Mount Hood	0,19	0,057
Horizon	0,37	0,029
Cluster	0,32	0,046
Chinook	0,41	0,035
Galena	0,35	0,033
Nugget	0,54	0,044
Zeus	0,58	0,048

Tabelle 7: Xanthohumol-Gehalte verschiedener amerikanischer Hopfsorten der Ernte 2001 / **Table 7:** Xanthohumol contents of different hop varieties from USA, crop 2001

Sorte: Anbauggebiet Variety: Growing Area	% Gehalt XN % Content of XN	Verhältnis XN zu Alpha-Säuren Ratio of XN to alpha-acids
Perle:		
Hallertau	0,53	0,079
Yakima	0,27	0,049
Northern Brewer:		
Hallertau	0,62	0,071
Yakima	0,48	0,053
Magnum:		
Hallertau	0,48	0,035
Yakima	0,30	0,025
Nugget:		
Hallertau	0,70	0,058
Yakima	0,54	0,044

Tabelle 10: Xanthohumol-Gehalte verschiedener Hopfsorten angebaut in Deutschland (Hallertau) oder USA (Yakima, Washington), Ernte 2001 / **Table 10:** Xanthohumol contents of some hop varieties grown in Germany (Hallertau) or USA (Yakima, Washington), crop 2001

sprechender Einfluss des Anbaugesbietes auf die Polyphenol-Zusammensetzung ist beispielsweise im Weinanbau schon lange erwiesen.

Zusammenfassung:

Der Gehalt von Xanthohumol in Hopfen sowie sein Verhältnis zu den Alpha-Säuren schwanken sortenbedingt. Bislang ist keine starke Abhängigkeit vom Jahrgang erkennbar. Eine Prägung erfolgt jedoch durch das Anbaugesbiet. In Mitteleuropa scheint eine bevorzugte Xanthohumol-Bildung stattzufinden. Den höchsten absoluten Xanthohumol-Gehalt eines Sortiments weltweit bedeutender Hopfenprovenienzen weist die Sorte „Taurus“ aus dem Anbaugesbiet Hallertau auf. ■

Résumé:

The content of xanthohumol in hops as well as its ratio to the alpha-acids vary according to the variety. So far it could not be perceived that this is largely dependent on the crop year. However, the production region does exert an influence. It seems that xanthohumol preferably forms in Central Europe. The highest absolute xanthohumol content in a range of important hop varieties worldwide was found in the variety "Taurus" from the Hallertau production area. ■

Kontakt/Contact:



Martin.Biendl@hhv.net

Literatur / References:

- (1) Stevens, J. F., Miranda, C. L., Buhler, D. R., Deinzer, M. L.: Chemistry and Biology of Hop Flavonoids. *J. Am. Chem. Soc. Brew. Chem.* 56. 136-145, 1998.
- (2) Stevens, J. F., Taylor, A. W., Clawson, J. E., Deinzer, M. L.: The Fate of Xanthohumol and Related Prenylflavonoids from Hops to Beer. *J. Agric. Food Chem.* 47. 2421-2428, 1999.
- (3) Biendl, M., Mitter, W., Peters, U., Methner, F.-J.: Use of a Xanthohumol-Rich Hop Product in Beer Production. *Brauwelt International* 20. 39-42, 2002.
- (4) Back, W.: Herstellung von Bier mit hohem Gehalt an ernährungsphysiologisch wertgebenden Inhaltsstoffen. Vortrag beim 35. Technologischen Seminar in Weihenstephan, 2002.
- (5) Forster, A., Beck, B., Schmidt, R., Jansen, C., Mellenthin, A.: Über die Zusammensetzung von niedermolekularen Polyphenolen in verschiedenen Hopfsorten und zwei Anbaugesbietes. *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 55. 98-108, 2002.