

40 Jahre Gesamtharz-Extrakt – Wissenswertes von A bis X, Teil 1

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.

BEREITS 100 JAHRE vor Beginn der Vermarktung von Hopfenpellets wurden Mitte des 19. Jahrhunderts die ersten Hopfenextrakte hergestellt (vgl. Kasten). Zur Anfangszeit durchgeführte Verfahren, wie z.B. die Verwendung von Wasserdampf, lassen jedoch erahnen, dass die Qualität damals gewonnener Extrakte den heutigen Standards bei weitem nicht entsprechen konnte.

Ziel einer nachhaltigen Hopfenextraktion ist die quantitative und gleichzeitig schonende Gewinnung von Bitterstoffen sowie des etherischen Öls. Lange Zeit war vor allem Methylenchlorid (Dichlormethan) das bevorzugte Lösungsmittel, mit dem alle anderen Hopfeninhaltsstoffe selektiv im Extraktionsrückstand verblieben. Ein weiterer Vorteil ist der niedrige Siedepunkt (40 °C), was ein wirtschaftliches Verfahren mit geringen Energiekosten ermöglichte. Außerdem ist Methylenchlorid weder brennbar noch explosiv. Aufgrund zunehmender

toxikologischer Bedenken wurde es zu Beginn der 1980er-Jahre innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums durch zwei natürliche Lösungsmittel ersetzt, die ohnehin im Bier vorliegen: Alkohol (Ethanol) und Kohlendioxid (CO₂).

Während das Gas CO₂ zur Verwendung als Extraktionsmittel in flüssiger (oder überkritischer) Phase technisch aufwendig verdichtet werden muss, lagen die Herausforderungen für Alkohol in dessen Polarität (d.h. gute Mischbarkeit mit Wasser) sowie im relativ hohen Siedepunkt (78 °C). Für beides fand man Lösungen, so dass mit Gesamtharz-Extrakt ein seit 40 Jahren auf dem Markt etabliertes Produkt entstand,

das im Folgenden von A (wie Alkohol) bis X (wie Xanthohumol) näher beschrieben wird.

Alkohol

Zur Herstellung von Gesamtharz-Extrakt verwendet man das Lösungsmittel Alkohol (Ethanol). Mit Hilfe von Abbildung 1 wird das Extraktionsverfahren kurz erläutert:

Als Ausgangsmaterial dienen getrocknete Hopfendolden, die im Gegenstrom mit einer Mischung aus Alkohol und Wasser (90/10 v/v) im Perkolationsverfahren kontinuierlich extrahiert werden.

Danach wird das Lösungsmittel unter Vakuum verdampft, um so den hohen Siedepunkt von Alkohol zu senken.

Nach Entfernung des Alkohols lassen sich die extrahierten Stoffe mit Hilfe einer Zentrifuge vollständig in zwei Phasen trennen.

Dabei resultieren als Nebenprodukt der „Gerbstoff-Extrakt“ (polare Phase mit Wasser und allen wasserlöslichen Hopfeninhaltsstoffen) und als Hauptprodukt der „Gesamtharz-Extrakt“ (unpolare Phase mit Bit-

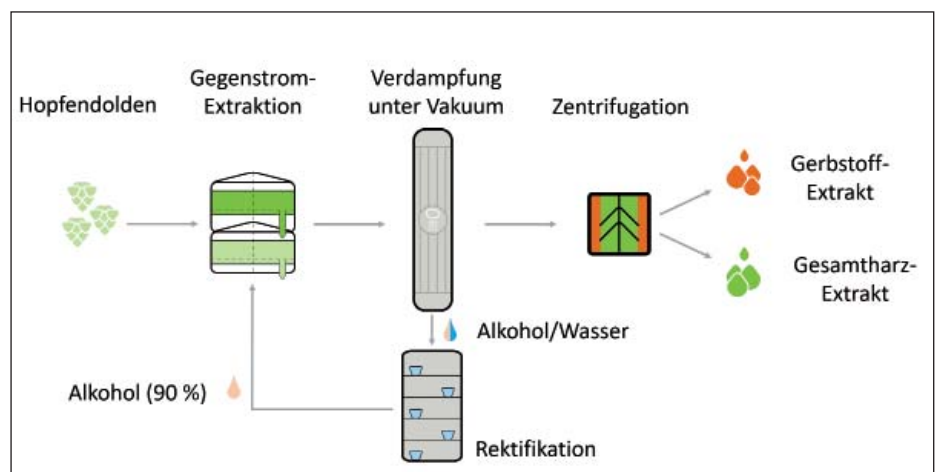


Abb. 1 Schematische Darstellung zur Produktion von Gesamtharz-Extrakt

© 2021 Fachverlag Hans Carl GmbH

Alle Rechte vorbehalten

Kopieren, Vervielfältigung und Verbreitung
nur mit Genehmigung des Verlages.

Autor: Dr. Martin Biendl, Leiter Forschung & Entwicklung/Analytik, HHV Hallertauer Hopfenveredlungsgesellschaft m.b.H., Mainburg

terstoffen und etherischem Öl des Hopfens). Diese auch als Reinharzextrakt bezeichnete Fraktion ist den früher mit Methylenchlorid oder heute mit CO₂ gewonnenen Extrakten relativ ähnlich.

Den mit Alkohol gewonnenen Reinharzextrakt bezeichnet man als Gesamtharz-Extrakt, seit neue Forschungsergebnisse über den positiven Beitrag der Hartharze zur Bierbittere bekannt geworden sind, die nur in diesem Extrakt vorliegen und nicht in CO₂-Extrakt [1].

Der verwendete Alkohol stammt aus Fermentationsprozessen. Nach Extraktion und Verdampfung wird das Lösungsmittel durch Kondensation zurückgewonnen und gelangt so wieder in den Extraktionskreislauf. Da selbst getrocknete Dolden noch ca. zehn Prozent Wasser enthalten, erfolgt während des Produktionsprozesses eine Verdünnung, so dass vorher noch eine Rektifikation notwendig ist.

Bitterstoff-Ausbeute

Das primäre Ziel aller Verfahren zur Hopfenextraktion ist es, die Alpha-Säuren in einer Ausbeute von 95 Prozent aus dem Hopfen in den Extrakt zu übertragen. Dies wird bei der Herstellung von Gesamtharz-Extrakt erreicht, wobei als Alleinstellungsmerkmal der heute vermarkteten Hopfenextrakte das komplette Bitterstoffspektrum erhalten bleibt.

Chlorophyll

Ein charakteristisches Merkmal von Gesamtharz-Extrakt ist sein dunkelgrünes Aussehen, das auf die Extraktion des Blattfarbstoffs Chlorophyll zurückzuführen ist. Dagegen wird dieser grüne Farbstoff mit CO₂ nicht oder nur teilweise extrahiert. Dessen Aussehen ist daher abhängig von den Extraktionsparametern. Mit flüssigem CO₂ hergestellte Extrakte sind gelb gefärbt, während bei höheren Temperaturen und Drücken dunklere Farben resultieren, da ein Teil des Blattfarbstoffs mitextrahiert wird.

Differenz zu CO₂-Extrakt

Neben der farblichen Differenz bestehen zwischen Gesamtharz- und CO₂-Extrakt noch weitere Unterschiede. In Abbildung 2 sind die Anteile aller zur Bierherstellung relevanten Fraktionen der Hopfendolde im Vergleich zu verschiedenen Hopfenprodukten veranschaulicht:

Bei der Herstellung von Pellet Typ 90 (gemahlenes und anschließend zu Gra-

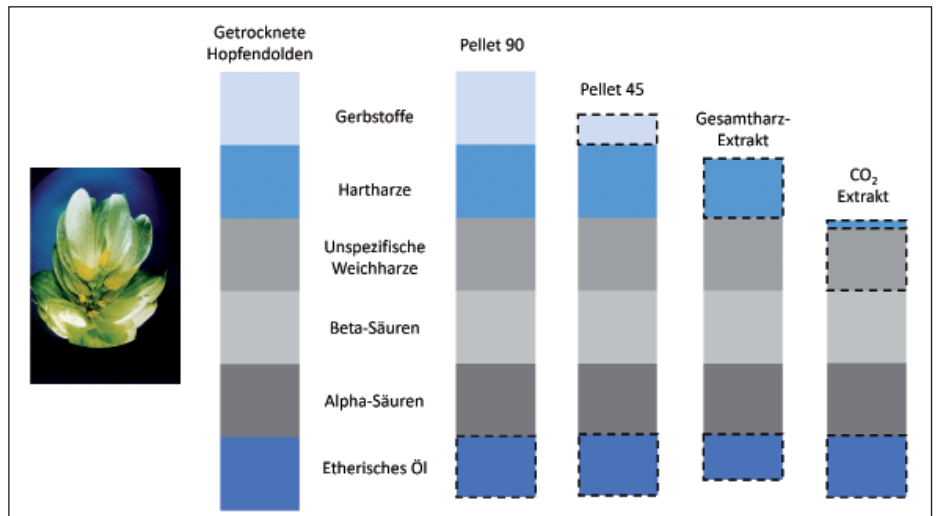


Abb. 2 Zusammensetzung von Hopfenprodukten im Vergleich zu getrockneten Hopfendolden

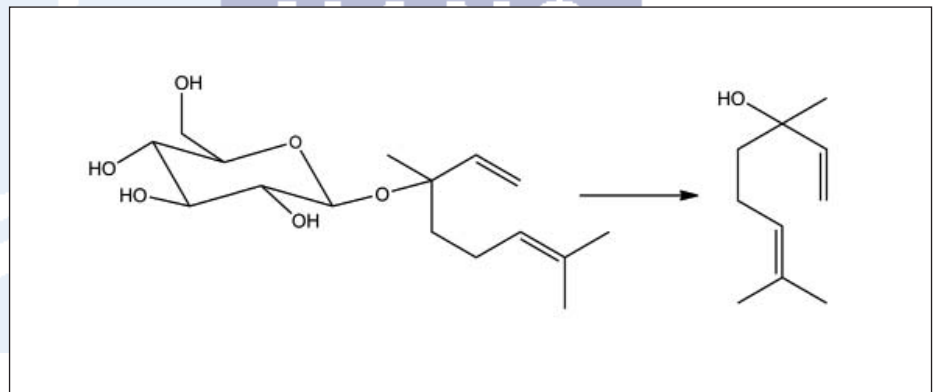


Abb. 3 Strukturformeln von an Glukose gebundenem und daraus freigesetztem Linalool

nulat gepresstes Hopfenpulver) werden die Gerbstoffe und alle Bitterstoffe zu 100 Prozent in das Produkt übertragen. Nur beim etherischen Öl sind geringe Verluste leichtflüchtiger Verbindungen zu verzeichnen (hauptsächlich Myrcen), die bei der Nachrocknung des Hopfens zu Beginn des Verarbeitungsprozesses oder später bei der Pelletierung auftreten können.

Im Unterschied dazu weisen konzentrierte Pellets (Pellet Typ 45) zusätzlich noch Verluste an Gerbstoffen auf, da hier ein Teil der Hopfenblatt-Fraktion von den Lupulindrüsen der Hopfendolde abgetrennt ist. Diese Verluste hängen vom Ausmaß der Konzentrierung ab, also vom erzielten und gewünschten Verhältnis der Lupulin- zur Blattfraktion.

Im Gesamtharzextrakt sind dann die Gerbstoffe komplett abgetrennt, während alle Harzfraktionen (Bitterstoffe) enthalten sind. Beim etherischen Öl liegen gewisse Verluste leichtflüchtiger Verbindungen vor, die während der Verdampfung des Lösungsmittels eintreten.

Schließlich werden bei der CO₂-Extraktion neben den Gerbstoffen auch noch die Hartharze entfernt (selbst unter sehr hohem Druck werden höchstens Spuren extrahiert, und bei niedrigem Druck werden Teile der unspezifischen Weichharze nicht gelöst). Da vor der CO₂-Extraktion eine Pelletierung erfolgt, zeigt sich auch hier beim etherischen Öl in der Bilanz vom Ausgangshopfen zum Endprodukt keine vollständige Wiederfindung.

Gesamtharz- und CO₂-Extrakt unterscheiden sich also in erster Linie in der Zusammensetzung der Bitterstoffe, genauer gesagt der Hartharze.

Extraktionsparameter

Wie bereits erwähnt, müssen die Hopfendolden vor der Extraktion mit Alkohol nicht pelletiert werden, sondern können direkt als Ausgangsmaterial dienen. Die Alkohol-Extraktion verläuft kontinuierlich während 60–80 Minuten bei ca. 55 °C (das CO₂-Verfahren ist ein mehrstündiger Batchprozess, der in industriellen Anlagen mit mehreren

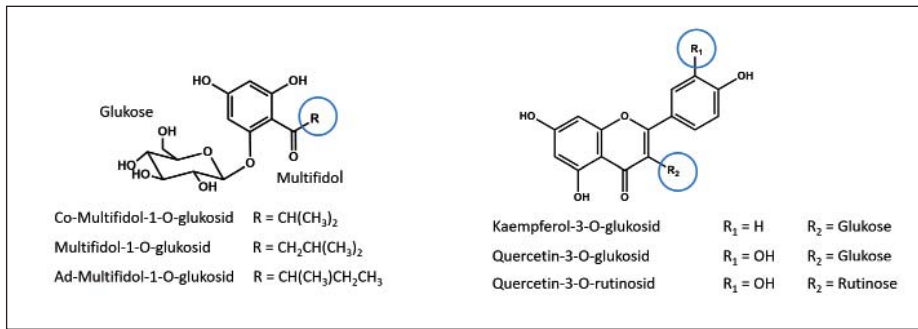


Abb. 4 Strukturformeln wichtiger glykosidisch gebundener Polyphenole (Komponenten des Hartharzes)

Extraktionsbehältern quasi-kontinuierlich abläuft). Die nachfolgende Entfernung des Lösungsmittels über Fallstromverdampfung dauert nur kurz und erfolgt im Vakuum, so dass der Siedepunkt von Alkohol (78 °C) unterschritten werden kann. Am Ende liegt der Alkohol-Gehalt im Gesamtharz-Extrakt deutlich unter 0,5 Prozent.

■ Füllanlage für Hopfenextrakte

Hopfenextrakte werden nach Ende des Extraktionsprozesses in großen Rührwerk-tanks gesammelt. Nach Homogenisierung bei 40–50 °C erfolgt die Abfüllung je nach Kundenvorgabe in Dosen verschiedener Größen (0,5–4 kg), Fässer (max. 200 kg) oder Container (bis 1000 kg).

Die Einwaage in Dosen erfolgt entweder nach kg Extrakt-Gewicht oder nach kg Alpha-Säuren (dazu wird der Alpha-Gehalt einer homogenisierten Extrakt-Charge vor der Abfüllung durch eine Laboranalyse bestimmt).

■ Glykoside

Viele Aromastoffe und Polyphenole kommen in Hopfen nicht nur in freier Form vor, sondern auch als Glykoside, d. h. gebunden an ein Zuckermolekül (z. B. Glukose), siehe Abbildungen 3 und 4:

Terpenalkohole, wie z. B. der bekannte Schlüsselaromastoff Linalool, werden mit der Hopfengabe auch als Glykosid in den Brauprozess eingetragen. Später kann über enzymatische oder chemische Prozesse während Gärung und Lagerung eine Abspaltung vom Zuckermolekül erfolgen und so die freie Form zum Bieraroma beitragen. Ein Transfer von Linalool-Glukosid und anderen glykosidisch gebundenen Aromastoffen des Hopfens erfolgt nur in Pellets und Gesamtharz-Extrakt, nicht aber in CO₂-Extrakt [2].

Daneben liegen auch Flavonole wie Quercetin und Kaempferol in Hopfen sowohl frei als auch als Glykoside vor, während sogenannte Multifidole bislang nur

gebunden an den Zucker Glukose nachgewiesen werden konnten. Auf die Bedeutung dieser Polyphenol-Glykoside für die Bierherstellung wird im nächsten Punkt näher eingegangen.

■ Hartharze

Per Definition sind Hartharze polarer als Weichharze (die größtenteils aus Alpha- und Beta-Säuren bestehen). Bei der sogenannten Wöllmer-Fraktionierung lösen sich Hartharze nur in Methanol aber nicht in Hexan, während Weichharze in beidem löslich sind.

Bis vor wenigen Jahren wurde die Fraktion der Hartharze eher negativ beurteilt oder galt zumindest als nicht besonders wichtig für die Bierherstellung. Da deren Gehalt während der Lagerung des Hopfens ansteigt, ging man davon aus, dass es sich hauptsächlich um oxidative Abbauprodukte der Alpha- und Beta-Säuren handelt, ohne die einzelnen chemischen Strukturen näher zu kennen.

Inzwischen ist jedoch eindeutig geklärt, dass man zwischen den bereits in frischem Hopfen vorliegenden nativen Hartharzen und den während der Hopfenlagerung unter Luftzufuhr entstehenden Verbindungen des Hartharzes unterscheiden muss. Es bestätigte sich, dass dabei Oxidationen der Weichharze eintreten, wobei diese Umwandlungsprozesse in größerem Umfang eher erst unter drastischen Bedingungen (erhöhte Temperatur, lange Lagerdauer) stattfinden und insbesondere auch in inert

verpackten Hopfenprodukten nicht möglich sind [3].

Dagegen besteht die Fraktion der nativen Hartharze nicht aus Oxidationsprodukten, sondern aus pflanzeneigenen polyphenolischen Verbindungen, die sich hauptsächlich den beiden folgenden Gruppen zuordnen lassen:

- Polyphenole mit Prenyl-Seitenketten, sogenannte Prenylflavonoide (ca. 30 Substanzen);
- Phenolsäuren(-ester) und Polyphenole, die wie oben beschrieben an Zucker gebunden sind (ca. 10 Verbindungen).

Die mengenmäßige Hauptkomponente im Hartharz jeder Hopfensorte ist Xanthohumol. Während der Würzekochung in der Brauerei bildet sich daraus Isoxanthohumol. Daneben kennt man noch zahlreiche weitere Hopfen-Prenylflavonoide mit ähnlichen Molekülstrukturen.

Den nativen Hartharzen wird heute sowohl quantitativ als auch qualitativ ein positiver Beitrag zur Bierbittere zugeschrieben, wie umfangreiche Untersuchungen am Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare und Sensorische Wissenschaften an der TU München-Weihenstephan unter der Leitung von Prof. Hofmann ergaben [4, 5]:

Im Hartharz konnte man nahezu 40 polyphenolische Einzelverbindungen mit Bittergeschmack identifizieren und deren Vorkommen in 75 verschiedenen Hopfensorten aus aller Welt bestätigen.

Über die Hopfengabe eingetragen, waren diese entweder direkt oder nach Umwandlungen während des Brauvorgangs auch im Bier nachweisbar, teilweise allerdings nur in sehr geringer Konzentration und

meist unter der Wahrnehmungsschwelle. Über additive Effekte (d. h. Wechselwirkung mit denselben humanen Bitterstoff-Rezeptoren) kann die Hartharz-Fraktion aufgrund dieser Vielzahl an Verbindungen dennoch die Bierbittere beeinflussen.

Durch ein Rekombinationsexperiment konnte man schließlich beweisen, dass nach schrittweiser Zugabe einzelner Substanzen zu einem nicht gehopften Nullbier erst mit einer Kombination aus Iso-Alpha-Säuren plus allen Einzelkomponenten der Hartharz-Fraktion, die für Pilsener Bier typische Bitterintensität erreicht wird sowie eine authentische Wahrnehmung der Bittere („authentic bitter percept of beer“).

Außerdem wurde festgestellt, dass sowohl die Prenylflavonoide als auch die an Zucker gebundenen Polyphenole des Hartharzes bei der Hopfenverarbeitung nicht nur in Pellets übertragen werden, sondern auch in den Gesamtharz-Extrakt. Dagegen weisen kommerzielle CO₂-Extrakte keine Verbindungen des Hartharzes auf.

Die Erkenntnisse über das Vorkommen wichtiger Hartharz-Einzelkomponenten haben sich inzwischen erweitert und vertieft. Es wurden kaltgehopfte Biere sowie zahlreiche internationale Hopfensorten aus mehreren Erntejahren und in Form verschiedener Hopfenprodukte analysiert [6, 7]. Dabei bestätigte sich, dass Hartharze durch CO₂ nicht extrahiert werden. Zumindest galt dies noch bis vor Kurzem, als bei der großtechnischen Extraktion von Hopfen ein Druck bis maximal 300 bar herrschte. Inzwischen existiert jedoch eine Anlage mit bis zu 500 bar. Darüber wurde 2020 erstmals berichtet [8]. In dieser Veröffentlichung werden folgende Aussagen getroffen:

■ CO₂ löst bei 500 bar Substanzen, die bei 300 bar unlöslich sind.

■ Neben mehr Chlorophyll – die Extrakte sind „grüner“ – umfasst das in geringen Mengen Xanthohumol und positive Hopfenbegleitbitterstoffe.

■ Die Mengenausbeute ist auf Pellets bezogen bei 500 bar um knapp ein Prozent höher als bei 300 bar.

Wenngleich also Verbindungen der Hartharze nur in geringer Menge vorliegen, resultieren mit diesem neuen CO₂-Verfahren nun Extrakte, die in ihrer Zusammensetzung dem Gesamtharz-Extrakt etwas näherkommen.

Der zweite Teil dieses Beitrags erscheint in BRAUWELT Nr. 31-32, 2021. ■

Literatur

1. Biendl, M.; Cocuzza, S.: „Hartharze – Neue Erkenntnisse über eine altbekannte Hopfenfraktion“, Hopfenrundschaue International 2016/2017, S. 59–68.
2. Kollmannsberger, H.; Biendl, M.; Nitz, S.: „Occurrence of glycosidically bound flavour compounds in hops, hop products and beer“, Monatsschrift für Brauwissenschaft, 2006, S. 83–89.
3. Taniguchi, Y.; Matsukura, Y.; Ozaki, H.; Nishimura, K.; Shindo, K.: „Identification and quantification of the oxidation products derived from α acids and β acids during storage of hops (*Humulus lupulus* L.)“, J. Agric. Food Chem., 2013, S. 3121–3130.
4. Dresel, M.; Dunkel, A.; Hofmann, T.: „Sensomics analysis of key bitter compounds in the hard resin of hops (*Humulus Lupulus* L.) and their contribution to the bitter profile of Pilsener-type beer“, J. Agric. Food Chem., 2015, S. 3402–3418.
5. Dresel, M.; Vogt, C.; Dunkel, A.; Hofmann, T.: „The bitter chemodiversity of hops (*Humulus lupulus* L.)“, J. Agric. Food Chem., 2016, S. 7789–7799.
6. Schmidt, C.; Biendl, M.: „Auf der Spur von Hartharzkomponenten“, BRAUWELT Nr. 23, 2018, S. 648–652.
7. Biendl, M.; Schmidt, C.: Contents of glycosidically bound polyphenols in different hop varieties and their recoveries in hop extracts, Oral presentation, Virtual World Brewing Congress 2020.
8. Forster, A.; Schüll, F.; Gahr, A.: „Fort-schritte in der Hopfenextraktion mit überkritischem Kohlendioxid“, BRAUWELT Nr. 32, 2020, S. 825–830.

Chronologie der Hopfenprodukte

- 1860–1870: erste Patente zur Hopfenextraktion (mit Wasserdampf oder Alkoholgemischen)
- 1960–1970: erste Patente zur Kompression von gemahlenem Hopfenpulver zu Pellets
- 1965: erste industrielle Produktion eines flüssigen isomerisierten Hopfenextrakts
- bis 1980: Methylchlorid ist das bevorzugte Lösungsmittel zur Hopfenextraktion in Deutschland
- 1979: erste industrielle Hopfenextraktion mit flüssigem CO₂ (5–15 °C, 60–65 bar) in England
- 1980: erste industrielle Hopfenextraktion mit überkritischem CO₂ (40–60 °C, 200–250 bar) in Deutschland
- 1981: deutsche Patentanmeldung: Herstellung von Gesamtharz-Extrakt mit Alkohol/Wasser
- 2020: erste industrielle Hopfenextraktion mit überkritischem CO₂ bei 500 bar in Deutschland