

Ein Überblick

zu Xanthohumol-Anreicherungs-technologien im Bier

An Overview of Technologies for Xanthohumol Enrichment in Beer

Seit etwa 15 Jahren erfährt das Hopfenpolyphenol Xanthohumol (XN) gesteigertes Interesse von Medizinern und Brauern. XN wird von Medizinern aufgrund seines breiten Wirkungsspektrums bei *in vitro* und *in vivo* Versuchen geschätzt. Mehrere Tierversuche zur Verträglichkeit und Wirksamkeit von XN, als Voraussetzungen für Humanversuche, sind vielversprechend verlaufen (s. Artikel S. 37 von Dr. Biendl). Sollten zukünftige Humanversuche die bisherigen Ergebnisse bestätigen, könnte eine XN-Anreicherung in Getränken an Bedeutung gewinnen.

*Over the past 15 years or so the medical and brewing professions have been showing a growing interest in the hop polyphenol xanthohumol (XN). XN is valued by physicians for its broad spectrum of effects in *in vitro* and *in vivo* tests. Many tests on animals for the compatibility and effectiveness of XN were very promising as requirements for subsequent human trials (cf. article by Dr. Biendl p. 37).*

If future human trials confirm previous results, the significance of XN enrichment in beverages could increase.

XN-Anreicherung in hellen Bieren

XN ist eine unpolare Substanz, die in wässrigen Lösungen schlecht löslich ist. Deshalb wurden bisher in hellen, filtrierten Bieren maximal 0,15 mg XN/L gefunden [4]. Damit XN ins Bier gelangt, ist die Verwendung eines XN-haltigen Hopfenproduktes wie Doldenhopfen, Pellets oder Ethanol-extrakt notwendig. CO₂-Extrakt ist nicht geeignet, da er XN nur in Spuren enthält [4]. Zusätzlich bieten die Hopfenfirmen auch spezielle XN-haltige Produkte zur XN-Anreicherung in Getränken an. Im Brauprozess von hellen Bieren wird XN weitgehend ausgeschieden. So entstehen während der Würzekochung große XN-Verluste aufgrund der Isomerisierung von XN zu IX. Ebenso wird durch Gärung und Lagerung (s. Grafik S. 35), aber auch durch Filtration und besonders durch PVPP-Stabilisierung das XN aus dem Bier entfernt [4, 6]. Um diese Verluste zu vermeiden, wurden verschiedene Strategien entwickelt. So schlägt Forster et al. [5] eine Gabe von XN-angereicherter, kühler und hefehaltiger Würze („Speise“) zu vergorenem Bier vor. Ein weiterer Ansatz ist die „Xan-Technologie“ von Back et al. [1]. Dabei wird ein höherer XN-Gehalt im Bier u.a. durch eine späte Gabe eines XN-haltigen Produktes in Würze erreicht, d.h. eine Dosage 5 Minuten vor Kochende reicht aus, damit sich das XN-Produkt in der Würze löst und verteilt. Es folgt eine Abkühlung auf ca. 80 °C mit kaltem Brauwasser, um die Verluste von XN durch Isomerisierung in der heißen Würze zu verringern. Beide Vorgehensweisen sind durch die maximale Löslichkeit im unfiltrierten Bier auf ca. 3 mg XN/L begrenzt.

Verschiedene Stadien wissenschaftlicher Untersuchungen
als Voraussetzung zur Zulassung von Arzneimitteln
Different stages of scientific studies required
for approval of pharmaceuticals

XN enrichment in pale beers

XN is a non-polar substance that is difficult to dissolve in water solutions. Therefore, a maximum of 0.15mg/l xanthohumol was found in pale filtered beers to date [4]. XN is introduced into beer by adding hop products containing XN such as cone hops, pellets or ethanol extracts. CO₂ extract is not suitable because it only contains traces of XN [4]. In addition, hop companies also provide special products containing XN for XN enrichment in beverages. XN is largely eliminated in the brewing process of pale beers. There is a great loss of XN during the wort boiling through isomerization of XN to IX. XN is also lost from the beer through fermentation and storage (cf. chart p. 35), as well as through filtration and in particular through PVPP stabilization [4, 6]. Various strategies have been developed to avoid these losses. For example, Forster et al. [5] propose the addition of XN-enriched, cool wort containing yeast ("feed") to fermented beer. Another approach is the "XAN technology" of Back et al. [1]. This achieves a higher XN level in the beer by the late addition of a product containing XN to the wort, i.e. one dose 5 minutes before the end of the boiling process is enough for the XN product to be dissolved and dispersed in the wort. The wort is then cooled down to approx. 80 °C with cold water to reduce loss of XN through isomerization in the hot wort. Both procedures are limited through the maximum solubility to a yield of approx. 3 mg/l xanthohumol in unfiltered beer.

Xanthohumol (XN) ist ein sekundärer Pflanzenstoff der Hopfendolde. Solche Stoffe erfüllen im Allgemeinen vielfältige Funktionen, z.B. als Farb- oder Abwehrstoffe.

Xanthohumol (XN) is a secondary plant compound of the hop cone. Such compounds generally have diverse functions, for example as colorants or antigens.

Tests mit isolierten Zellen oder Enzymen Tests with isolated cells or enzymes	⇒ <i>in vitro</i>
Tests an isolierten Organen Tests on isolated organs	⇒ <i>ex vivo</i>
Experimente mit Tieren Klinische Humanstudien Experiments on animals Clinical studies on humans	⇒ <i>in vivo</i>

INFO

XANTHOHUMOL EFFECTS



XN-Anreicherung in dunklen Bieren

2003 stellten Walker et al. [7] XN-Gehalte bis 1,2 mg/L in dunklen Bieren des Typs Stout und Porter fest. Die Autoren führten diese hohen Gehalte auf einen isomerisierungshemmenden Effekt durch Bestandteile aus gerösteten Mälzereiprodukten wie Röstgerste, Röstmalz und Caramelmalz zurück. Im Pilotmaßstab (1 hL) konnten so Biendl et al. [3] ein Bier mit 3,3 mg XN/L herstellen.

Im weiteren Verlauf der Forschung konnte unsere Arbeitsgruppe durch Untersuchungen an weiteren kommerziellen Malzen und Röstcerealien bezüglich ihrer XN-Anreicherung im Bier zeigen, dass es sich hierbei um unterschiedliche XN-Träger handelt, die besonders in intensiv gerösteten Produkten wie Röstgerste und Röstmalz vorkommen [8]. Diese XN-Träger entstehen vor allem in der Endphase einer intensiven Röstung und werden als große Melanoidine (> 300 kDa) charakterisiert [8, 10]. Sie binden oder umhüllen XN auf noch unbekannte Weise und reduzieren so die XN-Ausscheidungen im Brauprozess. Interessanterweise erbrachte auch eine XN-Produktgabe 5 Minuten vor Kochende und ein anschließendes Abkühlen auf 80 °C, wie bei den hellen Bieren schon untersucht, deutlich höhere XN-Konzentrationen im filtrierten, dunklen Bier. In Versuchen, bei denen die XN-Gabe sowie der Röstmalzanteil variiert wurden, konnten XN-Gehalte bis 17,2 mg XN/L in dunklen Bieren erzielt werden (s. Grafik S. 36) [10]. Helle, PVPP-behandelte, XN-angereicherte Biere enthalten XN nur noch in Spuren, während beispielsweise ein dunkles Bier mit 2,05 mg XN/L auch nach einer 7-fachen PVPP-Behandlung noch 0,64 mg XN/L bzw. 30 % der Ausgangskonzentration in Bier aufwies. Eine extreme Pasteurisierung (620 PU) führte in XN-angereicherten Getränken lediglich zu vernachlässigbaren Verlusten. In Lagerungsversuchen bei verschiedenen Temperaturen ist der XN-Abbau in dunklen Bieren ebenfalls geringer als in hellen Bieren [8, 10].

XN enrichment in dark beers

In 2003, Walker et al. [7] ascertained XN levels of up to 1.2 mg/l in dark beers of the stout and porter types. The authors attribute these high levels to an isomerization inhibitor effect of malting components such as roasted barley, roasted malt and caramel malt. Biendl et al. [3] could therefore produce a beer with 3.3 mg/l xanthohumol in a pilot brew (1 hl).

In the course of their research, our working group investigated other commercial malts and roasted cereals with regard to their XN enrichment in beer and could show that there are different XN carriers to be found in particular in highly roasted products like roasted barley and roasted malt [8]. These XN carriers occur above all in the end phase of intensive roasting and are characterized as having high melanoidin levels (> 300 kDa) [8, 10]. They bind or enwrap XN in a way as yet unknown and thus reduce loss of xanthohumol in the brewing process. It is interesting to note that adding an XN product 5 minutes before the end of the boiling process followed by cooling down to 80 °C, as with the pale beers, yielded significantly higher concentrations of xanthohumol in filtered dark beer. Trials in which the addition of xanthohumol and the proportion of roasted malt were varied produced XN levels of up to 17.2 mg/l in dark beers (cf. chart p. 36) [10]. Pale, PVPP-treated, XN-enriched beers contain only traces of XN, but for example, a dark beer with an XN level of 2.05 mg/l still has a level of 0.64 mg/l or 30% of the original concentration in the beer even after 7-fold PVPP treatment. Extreme pasteurization (620 PU) led only to negligible losses in XN-enriched beverages. In storage trials at different temperatures, the degradation of xanthohumol in dark beers is likewise less than in pale beers [8, 10].



Die Träger aus gerösteten Mälzereiprodukten führen also nicht nur zu höheren XN-Konzentrationen im Bier, sondern schützen XN auch vor Abscheidungs- und Abbauvorgängen. Durch den Einsatz von steigenden Mengen an Röstmalz werden die Biere aber gleichzeitig dunkler und röstiger. Da diese Biereigenschaften von einer eher kleineren Verbrauchergruppe geschätzt werden, versuchen wir die Vorteile der Röstkomponenten bei gleichzeitig geringer Bierfarbe zu erreichen. Für eine Bewertung der XN-Anreicherungs-effizienz wird die erhaltene Bierfarbe mit dem XN-Gehalt der Biere in Bezug gesetzt (Farbe : XN-Verhältnis). Dabei zeigt sich erneut, dass die gerösteten Malze für eine XN-Anreicherung besonders geeignet sind, d.h. dass bei gleicher Bierfarbe mehr XN ins Bier gelangt oder umgekehrt bei gleichem XN-Gehalt eine geringere Zufärbung resultiert. Wir konnten aus diesen Ergebnissen ein XN-haltiges Röstmalzbier entwickeln, das je nach Herstellungsweise zu jedem Schritt der Bierbereitung hinzudosiert werden kann [2]. Mit einem geringen Farbe : XN-Verhältnis kann ein derartiges XN-haltiges Röstmalzbier z. B. vor dem Filter verschnitten werden und so je nach angestrebter Zielkonzentration XN im Bier angereichert werden.

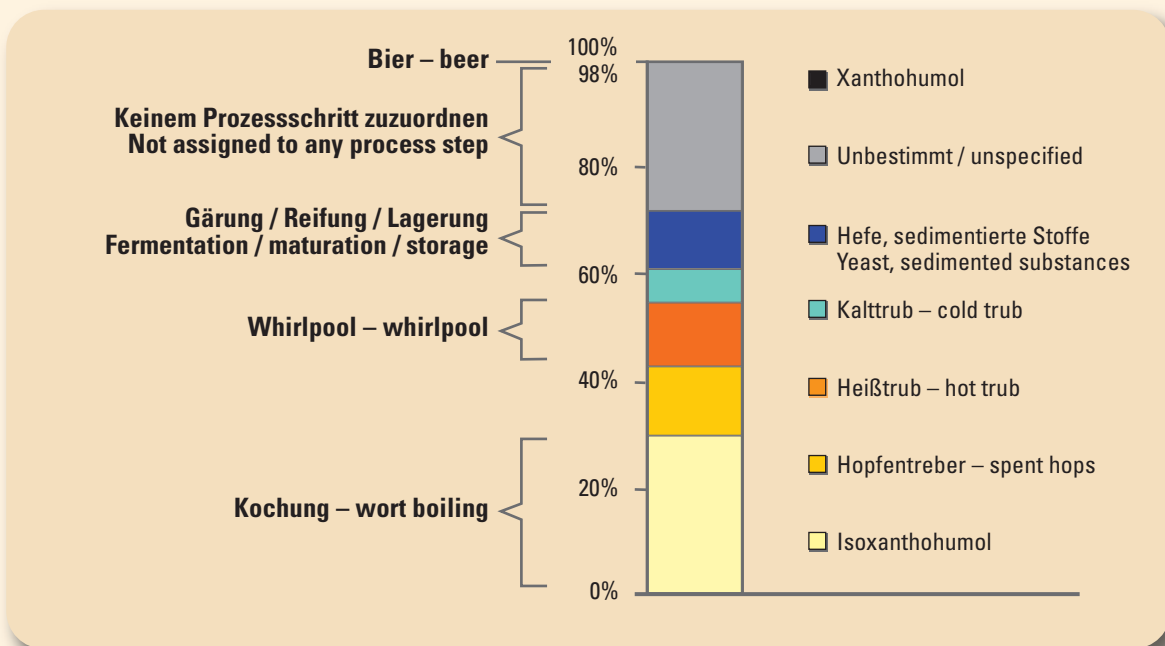
Aktuelle Untersuchungen in Pilotröstanlagen zeigen, dass durch die Wahl des verwendeten Malzes zur Röstung in Kombination mit einem ungewöhnlich intensiven Röstvorgang das Farbe : XN-Verhältnis durch diverse Ausscheidungsprozesse während der Bierherstellung weiter gesenkt werden kann. Zudem führten diese Röstmalze auch zu einem weniger röstigen Geschmacks- und Geruchseindruck im Bier [9]. Im nächsten Schritt müssen nun die im Pilotmaßstab erhaltenen Ergebnisse im Industriebetrieb nachvollzogen werden.

The carriers from roasted malt products therefore not only yield higher XN concentrations in beer, but also protect XN against loss and degradation processes.

However, the beers become darker and maltier the higher the volume of roasted malt used. Since only a small group of consumers appreciate these characteristics in beer, we are attempting to retain the advantages of the roasted components while lightening the color of the beer. To evaluate the efficiency of XN enrichment a comparison is made between the beer color achieved and the XN level in the beers (color : XN ratio). Once again, we can see here that the roasted malts are particularly suitable for XN enrichment, i.e. the beer has a higher XN level with the same beer color or inversely the beer is paler at the same level of xanthohumol. From these results we developed a roasted malt beer containing xanthohumol which can be added at any step in the beer brewing process depending on the production method [2]. With a low color : XN ratio such a roast malt beer containing xanthohumol can be blended in before filtering, for example, and thus be enriched according to desired concentration of xanthohumol in the beer.

Current investigations in pilot roasting plants show that the choice of malt combined with an extraordinarily intensive roasting process can reduce the color : XN ratio even further through diverse elimination processes during the brewing. Furthermore, these selected roasting malts led to a less maltier taste and aroma of the beer [9].

The next step is to apply the results achieved in the pilot batches to industrial production.



XN-Verluste (%) im Brauprozess heller Biere ohne PVPP-Behandlung (nach [6])

XN loss (%) in the brewing process of pale beers without PVPP treatment (according to [6])

Zusammenfassung

Zur XN-Anreicherung im Bier haben die XN-Dosagehöhe, die Brautechnologie (z. B. „Xan-Technologie“ oder Speisegabe), der Röstmalzanteil, das Ausgangsmalz und die Herstellungsbedingungen der Röstmalze Einfluss auf den resultierenden XN-Gehalt. Es ist eine große Bandbreite an XN-haltigen Bieren möglich. Welche Konzentrationen im Bier oder alkoholfreien Getränk aus gesundheitlicher Sicht letztlich sinnvoll sind, müssen zunächst Untersuchungen zeigen. Technologien zur XN-Anreicherung in hellen und dunklen Bieren stehen aber jetzt schon zur Verfügung.

Summary

For XN enrichment in beer, the achieved XN level is a result of the XN dosage, the brewing technology (e.g. "XAN technology"), the amount of roasted malt, the type of malt and the malt roasting conditions. It is possible to brew a wide range of beers with xanthohumol content. Investigations must first show which concentrations of xanthohumol in beer and non-alcoholic beverages are ultimately expedient from a health point of view. But technologies for XN-enrichment in pale and dark beers are already available.

Autoren und Grafiken: Dipl.-Ing. Sascha Wunderlich & Prof. Werner Back
 Kontakt: sascha.wunderlich@wzw.tum.de
 Fotos: Pokorny Design, Fotolia

Literaturverzeichnis / Reference:

- [1] Back, W., Zuercher, A., Wunderlich, S.: 2002, Patent: DE10256166 (B4)
- [2] Back, W., Zuercher, A., Wunderlich, S.: 2005, Patent: EP1761245 (B1)
- [3] Biendl, M., Methner, F.-J., Stettner, G., Walker, C.: 2004, Brauwelt 144, 236–241
- [4] Forster, A., Gahr, A., Ketterer, M., Beck, B., Massinger, S.: 2002, Monatschrift für Brauwissenschaft 55, 9/10, 184–194
- [5] Forster, A., Ketterer, M., Gahr, A.: 2003.: Hopfen-Rundschau International, 2003/04, 65–71
- [6] Stevens, J. F., Taylor, A. W., Clawson, J. E., Deinzer, M. L.: 1999, Journal of Agricultural and Food Chemistry 47, 6, 2421–2428
- [7] Walker, C. J., Lence, C. F., Biendl, M.: Brauwelt 143, 50, 1709–1712
- [8] Wunderlich, S., Back, W.: 2007, Proceedings of the 31st EBC Congress, 997–1003
- [9] Wunderlich, S., Wurzbacher, M., Back, W.: 2012, (submitted)
- [10] Wunderlich, S., Zuercher, A., Back, W.: 2012, BrewingScience 65, 1/2, 7–15

Variation der XN-Dosage und des Röstmalzanteils. XN-Gehalte in Ausschlagwürze (AW), unfiltriertem Bier (UFB), filtriertem Bier (FB)

Variation of the XN dosage and proportion of roasted malt. XN levels in cast wort (AW), unfiltered beer (UFB), filtered beer (FB)

