

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2009 (22.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/062584 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C12C 3/08 (2006.01) *A01J 27/00* (2006.01)
C12C 3/12 (2006.01)

(74) Anwalt: **HOCK, Joachim**; Müller-Boré & Partner,
Grafinger Strasse 2, 81671 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/008810

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Oktober 2008 (17.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 054 610.8
15. November 2007 (15.11.2007) DE
10 2007 061 639.4
20. Dezember 2007 (20.12.2007) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BIENDL, Martin**
[DE/DE]; Römerstrasse 12, 84094 Elsendorf (DE).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A HOP EXTRACT HAVING AN ELEVATED FRACTION OF ISO- α -ACIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES HOPFENEXTRAKTES MIT EINEM ERHÖHTEN ANTEIL AN ISO- α -SÄUREN

(57) Abstract: The present invention relates to a method of producing a hop extract having an elevated fraction of iso- α -acids, which method comprises mixing a hop extract with a metal salt and isomerizing the mixture, to a corresponding hop extract, and to the use of the hop extract in the brewing industry.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hopfenextraktes mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren, welches das Mischen eines Hopfenextraktes mit einem Metallsalz und das Isomerisierenlassen des Gemisches umfasst, einen entsprechenden Hopfenextrakt, und die Verwendung des Hopfenextraktes in der Brauindustrie.



WO 2009/062584 A2

Verfahren zur Herstellung eines Hopfenextraktes mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hopfenextraktes mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren, welches das Mischen eines Hopfenextraktes mit einem Metallsalz und das Isomerisierenlassen des Gemisches umfasst, einen entsprechenden Hopfenextrakt, und die Verwendung des Hopfenextraktes in der Brauindustrie.

10

Der Rohstoff Hopfen beeinflusst das Bieraroma und vermittelt einen bitteren Geschmack. Wesentliche Inhaltsstoffe von Hopfen sind die so genannten α -Säuren und β -Säuren. Bei den α -Säuren handelt es sich um ein Homologengemisch mit n-Humulon, Cohumulon und Adhumulon als Hauptkomponenten. Bei den β -Säuren handelt es sich um ein Homologengemisch mit n-Lupulon, Colupulon und Adlupulon als Hauptkomponenten. In der Regel werden Hopfen oder Hopfenprodukte in der Brauerei zu Beginn oder während der Würzekochung dosiert. In der heißen Würze, die üblicherweise einen pH-Wert im Bereich von etwa 5 bis 6 aufweist, finden chemische Reaktionen statt. Dabei ist die wichtigste Reaktion die Isomerisierung der α -Säuren in die entsprechenden Iso- α -Säuren, welche die Hauptbitterstoffe von Bier darstellen. Je nach Hopfengabe liegen die Gehalte der Iso- α -Säuren in herkömmlichen Bieren bei etwa 5 bis 40 mg/l. Mit Hopfen oder herkömmlichen Hopfenprodukten beträgt die Ausbeute an Iso- α -Säuren nach der Kochung in der abgekühlten Würze etwa 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu der Würze zugegebenen α -Säuren.

15

20

25

30

Um den Hopfen effizienter auszunutzen, wurden Verfahren entwickelt, bei denen die Isomerisierung der α -Säuren in einem chemischen Prozess außerhalb der Brauerei erfolgt. Als Ausgangsprodukte dienen dabei herkömmliche, großtechnisch herstellbare Hopfenprodukte. Derartige Hopfenprodukte sind insbesondere Hopfenextrakte und Hopfenpellets.

- 2 -

Hopfenextrakte werden üblicherweise durch Extraktion mit flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid oder mit Ethanol aus Hopfen erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden jeweils bei Raumtemperatur hochviskose, jedoch bei einer

5 Temperatur ab etwa 40°C fließfähige Extrakte erhalten, die in Dosen oder Fässer abgefüllt werden. Je nach Hopfensorte und Extraktionsverfahren enthalten solche Hopfenextrakte etwa 20 bis 60 Gew.-% α -Säuren und etwa 10 bis 30 Gew.-% β -Säuren.

10 Bei Hopfenpellets handelt es sich dagegen um zu Granulat gepresstes Hopfenpulver, das durch Vermahlung von Hopfen erhältlich ist. Das vermahlene Hopfenpulver kann vor dem Pressen durch ein mechanisches Verfahren, wie beispielsweise Siebung bei Tieftemperatur, ebenfalls in eine bitterstoffarme und in eine bitterstoffreiche Fraktion getrennt werden. Auf diese Weise kann eine Anreicherung von α -Säuren und β -Säuren im Vergleich zum Ausgangshopfen erreicht werden. Normale und angereicherte Hopfenpellets werden üblicherweise unter Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff und Kohlendioxid, in licht- und sauerstoffundurchlässige Verbundfolien abgepackt. Diese Pellets enthalten maximal etwa

15 20 Gew.-% α -Säuren und maximal etwa 10 Gew.-% β -Säuren.

20 Im US-Patent 4,946,691 ist ein Verfahren beschrieben, mit welchem Hopfenpellets mit erhöhtem Anteil an Iso- α -Säuren erhältlich sind. Solche Hopfenpellets werden nachfolgend auch als isomerisierte Hopfenpellets bezeichnet. Dabei wird das Hopfenpulver vor dem Verpressen mit einem geeigneten Metallsalz wie beispielsweise Magnesiumoxid vermischt. Pelletierung und Abpackung erfolgen dann

25 wie bei der Herstellung herkömmlicher Pellets. Die entsprechend mit einem Metallsalz vermischten und verpackten Hopfenpellets werden anschließend bei erhöhter Temperatur von etwa 50°C gelagert, bis eine im Wesentlichen vollständige Umwandlung der α -Säuren in die entsprechenden Iso- α -Säuren erfolgt ist. Bei

30 einer Lagerung bei etwa 50°C dauert diese Umwandlung je nach Hopfensorte etwa 10 bis 20 Tage.

- 3 -

In der DE 693 20 984 T2 ist ein ähnliches Verfahren für Hopfenextrakte beschrieben, mit welchem Hopfenextrakte mit erhöhtem Anteil an Iso- α -Säuren erhältlich sind. Solche Hopfenextrakte werden nachfolgend auch als isomerisierte Hopfenextrakte bezeichnet. Um eine ausreichend homogene Mischung von Hopfenextrakten und Metallsalzen zu erreichen, wird bei diesem Verfahren eine ständige Durchmischung in einem Rührwerksbehälter vorgenommen. Da eine derartige Mischung jedoch im Verlauf der chemischen Reaktion schon nach wenigen Stunden hochviskos wird, erweist sich eine Umsetzung unter Zusatz von Wasser als notwendig. Außerdem wird üblicherweise auch eine Lauge zugegeben. Daher wird zur Isomerisierung von herkömmlichem Hopfenextrakt diesem üblicherweise in schwach alkalischem, wässrigem Milieu (bei einem pH-Wert von etwa 7 bis 10) ein Metallsalz wie beispielsweise Magnesiumsulfat zugesetzt. Bei erhöhter Temperatur von etwa 80°C erfolgt eine relative rasche Umsetzung innerhalb von einer Stunde. Nach erfolgter Isomerisierung wird das Gemisch stark angesäuert. Durch Zugabe von Schwefelsäure wird auf diese Weise ein pH-Wert von etwa 2 eingestellt. Der wasserunlösliche isomerisierte Hopfenextrakt kann dann aus der wässrigen Phase abgetrennt werden und anschließend wie ein herkömmlicher Hopfenextrakt abgefüllt werden. Die Abfüllung erfolgt mit oder ohne Begasung, beispielsweise in Weißblechdosen mit lebensmittelkonformer Innenbeschichtung.

Mit den vorstehend beschriebenen großtechnisch einsetzbaren Verfahren sind isomerisierte Hopfenprodukte erhältlich, die in der Brauerei wie herkömmliche, d.h. nicht isomerisierte Hopfenprodukte eingesetzt werden können. Dabei sind die isomerisierten Hopfenprodukte jedoch um den Faktor von etwa 1,5 bis 2,0 effizienter, was den erzielten Gehalt an Iso- α -Säuren in der abgekühlten Würze und somit auch im fertigen Bier anbelangt.

Allerdings hat das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung isomerisierter Hopfenpellets den Nachteil, dass die Isomerisierung vergleichsweise lange dauert und die erhaltenen Hopfenpellets maximal nicht mehr als etwa 20 Gew.-% Iso- α -Säuren enthalten. Dagegen hat das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung eines isomerisierten Hopfenextraktes den Nachteil, dass das Verfah-

- 4 -

ren vergleichsweise aufwendig ist, da Wasser zugegeben werden muss, welches in einem zusätzlichen Verfahrensschritt wieder entfernt werden muss. Zum anderen wird das Verfahren üblicherweise in schwach alkalischem Milieu durchgeführt. Dazu ist zunächst der zusätzliche Verfahrensschritt des Einstellens des pH-Wertes sowie das spätere Ansäuern notwendig. Außerdem laufen die übrigen chemischen Reaktionen aufgrund des geänderten pH-Wertes anders als in herkömmlicher Würze ab, da diese mit einem pH-Wert von etwa 5 bis 6 schwach sauer ist. Dies kann unter Umständen zu einer Verschlechterung der Qualität des aus diesem Hopfenextrakt erhaltenen Bieres führen.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von isomerisiertem Hopfenextrakt bereitzustellen, welches verfahrenstechnisch wenig aufwendig und somit wirtschaftlich sein soll, mit welchem effizient α -Säuren in Iso- α -Säuren umgewandelt werden können, und wobei die Isomerisierung unter Bedingungen durchgeführt werden soll, die ähnlich den Bedingungen in der Würze sind, um so die Qualität des resultierenden Bieres nicht zu beeinträchtigen.

15

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

20

Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung eines Hopfenextraktes bzw. einer hopfenhaltigen Zusammensetzung mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren bereitgestellt, umfassend

25

- (a) das Mischen eines Hopfenextraktes bzw. einer hopfenhaltigen Zusammensetzung mit einem lebensmittel-verträglichen, zur Isomerisierung von α -Säuren zu Iso- α -Säuren befähigten Metallsalz, und
- (b) das Isomerisierenlassen des Gemisches in einem verschlossenen Behälter bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25°C bis etwa 80°C.

30

Unter einem Hopfenextrakt mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Hopfenextrakt verstanden, welcher min-

- 5 -

destens etwa 20 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -Säuren, enthält. Nachfolgend wird ein Hopfenextrakt mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren auch als isomerisierter Hopfenextrakt bezeichnet.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Hopfenextrakt nach dem Schritt des Isomerisierens mindestens etwa 20 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -

10

Säuren. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der Hopfenextrakt mindestens etwa 50 Gew.-% Iso- α -Säuren, noch bevorzugter mindestens etwa 90 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -Säuren. Dementsprechend ist der Gehalt an α -Säuren im isomerisierten Hopfenextrakt verringert. Vorzugsweise sind die α -

15

Säuren im Wesentlichen vollständig in die entsprechenden Iso- α -Säuren umgewandelt, so dass der isomerisierte Hopfenextrakt beispielsweise nur noch 5,0 Gew.-% oder weniger α -Säuren, bezogen auf die Menge der im Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -Säuren, enthält.

20

Unter α -Säuren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die verschiedenen Humulon-Homologen verstanden, welche wesentliche Inhaltsstoffe von Hopfen darstellen. Diese Homologen sind im Wesentlichen n-Humulon, Cohumulon sowie Adhumulon und liegen üblicherweise als Gemisch im Hopfen und Hopfenextrakt vor.

25

Unter β -Säuren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die verschiedenen Lupulon-Homologen verstanden, welche ebenfalls wesentliche Inhaltsstoffe von Hopfen darstellen. Diese Homologen sind im Wesentlichen n-Lupulon, Colupulon sowie Adlupulon und liegen üblicherweise als Gemisch im Hopfen und Hopfenextrakt vor.

30

- 6 -

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beinhaltet der Begriff Iso- α -Säuren alle durch Isomerisierung von α -Säuren erhältlichen Verbindungen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird als Ausgangsmaterial ein Hopfenextrakt verwendet. Dieser Hopfenextrakt kann jeder herkömmliche, im Stand der Technik bekannte Hopfenextrakt sein. Solche Hopfenextrakte sind im Allgemeinen auch im Handel erhältlich und enthalten üblicherweise Iso- α -Säuren in einer Menge von weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hopfenextraktes. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Hopfenextrakt durch Extraktion mit Ethanol (beispielsweise 90 % v/v) gewonnener Hopfenextrakt, welcher nachfolgend auch als Ethanol-Hopfenextrakt bezeichnet wird. Dieser Ethanol-Hopfenextrakt kann als Reinharzextrakt oder als standardisierter Extrakt (beispielsweise Standardisierung mit Glucose) verwendet werden. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Hopfenextrakt durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnener Hopfenextrakt. Dabei kann beispielsweise flüssiges und/oder überkritisches Kohlendioxid zur Extraktion verwendet worden sein. Es ist auch möglich, ein Gemisch aus Ethanol-Hopfenextrakt und durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnenem Hopfenextrakt zu verwenden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist allerdings die Verwendung von durch Extraktion mit Ethanol gewonnenem Hopfenextrakt besonders bevorzugt, da dieser mit Metallsalzen effektiver mischbar ist als beispielsweise ein durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnener Hopfenextrakt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird der Hopfenextrakt mit einem Metallsalz vermischt. Als Metallsalz wird ein lebensmittelverträgliches, zur Isomerisierung von α -Säuren zu Iso- α -Säuren befähigtes Metallsalz verwendet. Die Verwendung eines lebensmittelverträglichen Metallsalzes ist insbesondere deswegen vorteilhaft, weil der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche isomerisierte Hopfenextrakt als solcher in der Brauerei bei der Bierherstellung verwendet wird, ohne dass das Salz zuvor abgetrennt wird. Das Metallsalz dient dazu, die Isomerisierung der α -Säuren zu den Iso- α -Säuren zu vermitteln. Daher muss das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Metallsalz zur Isomerisierung von α -

- 7 -

- Säuren zu Iso- α -Säuren befähigt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden, Erdalkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden und Gemischen davon, ausgewählt. Besonders bevorzugt wird das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Magnesiumoxid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Calciumoxid, Calciumchlorid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat und Gemischen davon, ausgewählt.
- 5
- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Metallsalz in einer solchen Menge verwendet werden, die geeignet ist, die Isomerisierungsreaktion in ausreichender Geschwindigkeit zu bewirken. Vorzugsweise werden etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsteile Metallsalz, bezogen auf 10 Gewichtsteile von in dem Hopfenextrakt vorliegenden α -Säuren und Iso- α -Säuren, verwendet. Besonders bevorzugt ist die
- 15 Verwendung von etwa 1 bis etwa 3 Gewichtsteilen Metallsalz, insbesondere von etwa 2 Gewichtsteilen, bezogen auf 10 Gewichtsteile von in dem Hopfenextrakt vorliegenden α -Säuren und Iso- α -Säuren.
- Das Mischen kann durch alle geeigneten, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann das Mischen im Labormaßstab mit einem Laborrührer erfolgen. Im großtechnischen Maßstab kann beispielsweise die Durchmischung in einem Rührwerksbehälter durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Mischung derart durchgeführt, dass ein im Wesentlichen homogenes Gemisch von Hopfenextrakt und Metallsalz resultiert. Damit die Mischung erfolgen kann, ist
- 20 es vorteilhaft, dass der eingesetzte Hopfenextrakt in fließfähiger Form vorliegt. Dazu kann der eingesetzte Hopfenextrakt beispielsweise erwärmt werden, vorzugsweise auf eine Temperatur von mindestens 40°C, noch bevorzugter auf eine Temperatur von mindestens 50°C.
- 25
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren nach dem Schritt des Mischens und vor dem Schritt des Isomerisierlassens noch das Abfüllen des in Schritt (a) erhaltenen Gemisches in einen Be-

- 8 -

hälter und danach das Verschließen des Behälters. Als Behälter kann dabei beispielsweise eine Dose oder ein Fass verwendet werden. Vorzugsweise wird ein Behälter verwendet, der eine für Lebensmittel unbedenkliche Innenbeschichtung aufweist. Dies ist insbesondere hinsichtlich der späteren Verwendung des durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen isomerisierten Hopfenextraktes in der Bierherstellung wünschenswert. Es ist außerdem vorteilhaft, einen lichtundurchlässigen Behälter zu verwenden, da auf diese Weise unerwünschte lichtinduzierte chemische Reaktionen in dem Hopfenextrakt während der Lagerung vermieden werden können. Anschließend kann der Behälter im erfindungsgemäßen Verfahren verschlossen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Behälter unter Inertgas befüllt und/oder luftdicht verschlossen. Dies ist vorteilhaft im Hinblick auf eine Minimierung von unerwünschten chemischen Reaktionen in dem Hopfenextrakt, die aufgrund des Vorhandenseins von Sauerstoff ablaufen könnten. Dabei wird als Inertgas vorzugsweise Stickstoff und/oder Kohlendioxid verwendet.

Die Isomerisierung erfolgt erfindungsgemäß bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25°C bis etwa 80°C. Dies kann beispielsweise durch einfache Lagerung erfolgen. Durch das Lagern bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25°C bis etwa 80°C wird die Isomerisierung der α -Säuren zu den Iso- α -Säuren bewirkt. Diese Temperatur ist ausreichend hoch, um die Isomerisierung zu bewirken, jedoch noch nicht zu hoch, um andere, unerwünschte chemische Reaktionen in dem Hopfenextrakt zu begünstigen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Gemisch bei einer Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 80°C, noch bevorzugter von etwa 45 bis etwa 55°C, beispielsweise etwa 50°C, isomerisieren gelassen.

Um die Isomerisationsreaktion weiter zu optimieren und um einer (Teil)Entmischung vorzubeugen, kann der Inhalt des Behälters während der Lagerung regelmäßig durchmischt werden. Diese Durchmischung kann durch herkömmliche Vorrichtungen erfolgen. Beispielsweise kann die Durchmischung des Inhalts des Behälters durch Kippen oder Schütteln des Behälters erfolgen. Diese Durchmischung kann permanent während des ganzen Lagervorganges erfolgen.

- 9 -

Es ist aber auch möglich, den Inhalt des Behälters nicht permanent, sondern lediglich in regelmäßigen Abständen, beispielsweise alle zwei, vier oder sechs Stunden, zu durchmischen. Da durch Extraktion mit Ethanol gewonnener Hopfenextrakt vergleichsweise effektiv mit Metallsalzen mischbar ist, kann bei Verwendung von Ethanol-Hopfenextrakten die Lagerung bzw. das Isomerisierenlassen auch ohne Durchmischung des Doseninhalts erfolgen.

Vorzugsweise wird das Gemisch im erfindungsgemäßen Verfahren für eine Dauer isomerisieren gelassen, die ausreichend ist, dass das Gemisch nach 24 Stunden mindestens etwa 20 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im in Schritt (a) eingesetzten Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren (sofern keine Iso- α -Säuren im eingesetzten Hopfenextrakt enthalten sind), oder bezogen auf die Menge der im in Schritt (a) eingesetzten Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -Säuren, enthält. Dies bedeutet allerdings nicht, dass die Isomerisierung für mindestens 24 Stunden erfolgen muss. So ist es möglich, dass das Gemisch bereits nach kürzerer Zeit, beispielsweise nach etwa 12 Stunden, mindestens etwa 20 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -Säuren, enthält. Dennoch wird in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das Gemisch mindestens etwa 24 Stunden isomerisieren gelassen, noch bevorzugter mindestens etwa 72 Stunden. Besonders bevorzugt ist eine längere Reaktionsdauer, beispielsweise von mindestens etwa 120 Stunden, da nach dieser Zeit eine im Wesentlichen vollständige Isomerisierung der α -Säuren zu den Iso- α -Säuren erzielt werden kann.

Die Isomerisierungsreaktion erfolgt nicht unter alkalischen Bedingungen. Vorteilhaft ist hier, dass solche Bedingungen dem pH-Wert von Bierwürzen näher sind. Darüber hinaus kann auf den zusätzlichen Schritt des Einstellens eines alkalischen pH-Wertes und das spätere Wiederansäuern verzichtet werden, wenn die Isomerisierungsreaktion nicht unter alkalischen Bedingungen durchgeführt wird, sondern erfindungsgemäß ohne Zusatz von Wasser und/oder Lauge.

- 10 -

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen isomerisierten Hopfenextrakt bereitzustellen, der in der Brauerei wie ein herkömmliches Hopfenprodukt eingesetzt werden kann. Dabei ist der isomerisierte Hopfenextrakt beispielsweise um den Faktor von etwa 1,5 bis 2,0 effizienter im Vergleich zu herkömmlichen Hopfenextrakt, bezogen auf den Gehalt an Iso- α -Säuren in der abgekühlten Würze und somit auch im fertigen Bier. Dies bedeutet, dass bei der Brauerei eine geringere Menge an isomerisiertem Hopfenextrakt im Vergleich zu herkömmlichen Hopfenextrakten eingesetzt werden muss, um etwa die gleiche Konzentration von Iso- α -Säuren in der abgekühlten Würze und damit im fertigen Bier zu erhalten.

10

Im Vergleich zu dem bislang bei der Herstellung isomerisierter Hopfenextrakte üblichen Verfahren in alkalisch-wässrigem Milieu wird beim erfindungsgemäßen Verfahren kein Wasser und/oder auch keine Lauge zugesetzt und bietet somit den wichtigen Vorteil, daß es weniger aufwendig und somit wirtschaftlicher ist.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen Hopfenextrakt mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren, welcher durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist, sowie dessen Verwendung in der Brauindustrie.

20 Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Bierwürze mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren, umfassend

(a) das Mischen eines Hopfenextraktes bzw. einer hopfenhaltigen Zusammensetzung mit einem lebensmittel-verträglichen, zur Isomerisierung von α -Säuren zu Iso- α -Säuren befähigten Metallsalz, und

25 (b) das Isomerisierenlassen des Gemisches direkt in der Würzekochung in der Brauerei.

In diesem Fall ist es nicht notwendig, das Gemisch bereits vorher durch Lagerung in einem Behälter isomerisieren zu lassen. Dies kann aber dennoch zumindest teilweise geschehen, beispielsweise wenn das Gemisch aus Hopfenextrakt und Metallsalz in einen Behälter gefüllt wird und zur Brauerei transportiert wird, wo es in der Würzekochung eingesetzt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren

30

- 11 -

erfolgt aber der Schritt des Isomerisierens im Wesentlichen direkt in der Brauerei. Dadurch ist es möglich, das Verfahren insgesamt effizienter zu gestalten, da kein separater Schritt des Isomerisierens mehr notwendig ist. Unter dem Begriff der Würzekochung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht nur die Würzekochung selbst verstanden, sondern auch Würzekoch-ähnliche oder andere Prozesse, die in der Brauerei zur Isomerisierung der α -Säuren dienen, beispielsweise vorgeschaltet oder parallel zur eigentlichen Würzekochung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Hopfenextrakt durch Extraktion mit Ethanol (beispielsweise 90 % v/v) gewonnener Hopfenextrakt. Dieser Ethanol-Hopfenextrakt kann als Reinharzextrakt oder als standardisierter Extrakt (beispielsweise Standardisierung mit Glucose) verwendet werden. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Hopfenextrakt durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnener Hopfenextrakt. Dabei kann beispielsweise flüssiges und/oder überkritisches Kohlendioxid zur Extraktion verwendet worden sein. Es ist auch möglich, ein Gemisch aus Ethanol-Hopfenextrakt und durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnenem Hopfenextrakt zu verwenden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist allerdings die Verwendung von durch Extraktion mit Ethanol gewonnenem Hopfenextrakt besonders bevorzugt, da dieser mit Metallsalzen effektiver mischbar ist als beispielsweise ein durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnener Hopfenextrakt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden, Erdalkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden und Gemischen davon, ausgewählt. Besonders bevorzugt wird das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Magnesiumoxid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Calciumoxid, Calciumchlorid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat und Gemischen davon, ausgewählt.

BeispieleBeispiel 1:

5

Als Hopfenextrakt wurde ein Kohlendioxid-Extrakt der Sorte Hallertau Magnum, Ernte 2007, verwendet. 1000 g dieses Hopfenextraktes wurden in einem Behälter auf 50°C erwärmt und unter Rühren mit 92 g Magnesiumoxid (p.a.) versetzt. Die Menge an zugesetztem Magnesiumoxid bezog sich auf den Gehalt an α -Säuren im Hopfenextrakt ($\text{g Magnesiumoxid} = \text{g } \alpha\text{-Säuren} \times 0,21$). Der Inhalt des Behälters wurde 5 Minuten mit Hilfe eines Laborrührers gemischt und anschließend gleichmäßig in 5 Dosen gefüllt. Diese wurden sofort luftdicht verschlossen und bei 50°C gelagert. Die Lagerung erfolgte zwischen 0 und 6 Tage. Dabei wurde der Doseninhalt durch Umdrehen der Dosen nach jeder sechsten Stunde durch-

10 mischt. Nach Beendigung des jeweiligen Versuches wurde die Dose auf Raumtemperatur abgekühlt, geöffnet und der Doseninhalt mittels HPLC analysiert (in Anlehnung an die in Analytica EBC 7.11 (2005) beschriebene HPLC-Methode).

15

Ergebnisse der Analysen (alle % Angaben stellen Gew.-% dar, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hopfenextraktes):

20

Parameter	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
α -Säuren	43,6 %	28,3 %	17,6 %	8,4 %	3,9 %	1,0 %
Iso- α -Säuren	-	14,9 %	25,4 %	33,3 %	37,9 %	41,2 %
β -Säuren	27,4 %	27,1 %	27,2 %	27,8 %	26,8 %	26,2 %

Beispiel 2:

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Allerdings wurde als Hopfenextrakt ein Ethanol-Reinharzextrakt der Sorte Hallertau Herkules, Ernte 2007, und 85 g Magnesiumoxid verwendet. Außerdem wurde der Doseninhalt während der Lagerung nicht durchgemischt.

Ergebnisse der Analysen (alle % Angaben stellen Gew.-% dar, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hopfenextraktes):

Parameter	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
α -Säuren	39,6 %	17,2 %	7,6 %	2,3 %	0,3 %	0,1 %
Iso- α -Säuren	0,8 %	22,6 %	31,6 %	36,6 %	38,3 %	38,0 %
β -Säuren	14,0 %	13,9 %	14,0 %	13,9 %	13,6 %	12,9 %
Xanthohumol	1,8 %	1,8 %	1,9 %	1,7 %	1,8 %	1,8 %

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Isomerisierung von Xanthohumol stattfindet. Dies ist im Hinblick auf die Qualität des unter Verwendung des Hopfenextraktes hergestellten Bieres vorteilhaft.

In einem Vergleichsbeispiel bei alkalischem pH-Wert, wie in der DE 693 20 984 T2 beschrieben, wurde dagegen Xanthohumol isomerisiert.

Beispiel 3:

Als Hopfenextrakt wurde ein Ethanol-Reinharzextrakt der Sorte Hallertau Taurus, Ernte 2007, verwendet. 220 g dieses Hopfenextraktes wurden in einem Behälter auf 50°C erwärmt und unter Rühren mit 20 g Magnesiumoxid (p.a.) versetzt. Anschließend wurde der Inhalt gleichmäßig auf zwei Dosen verteilt. Beide Dosen wurden anschließend luftdicht verschlossen. Eine Dose wurde 120 Stunden bei 8°C gelagert, die andere Dose wurde für denselben Zeitraum bei 45°C gelagert. Danach wurden 10 g des Inhalts der jeweiligen Dosen jeweils 1 Stunde in 40 Liter

- 14 -

Bierwürze gekocht. Als Vergleich wurden auch 9,2 g des Ausgangshopfenextraktes (Ethanol-Reinharzextrakt, ohne Zusatz von Magnesiumoxid) 1 Stunde in 40 Liter Bierwürze gekocht. Nach der Kochung wurden die Bierwürzen sofort auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels HPLC wie in Beispiel 1 analysiert.

5

Ergebnisse der unterschiedlichen Produkte vor der Kochung (alle % Angaben stellen Gew.-% dar, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hopfenextraktes):

Parameter	Ethanol-Reinharzextrakt	Ethanol-Reinharzextrakt + MgO, bei 8°C	Ethanol-Reinharzextrakt + MgO, bei 45°C
α -Säuren	40,4 %	37,2 %	0,5 %
Iso- α -Säuren	1,4 %	1,3 %	36,4 %
β -Säuren	20,5 %	18,8 %	17,9 %

Ergebnisse der unterschiedlichen Bierwürzen nach der Kochung (wobei der Ausbeutefaktor den Quotienten aus Iso- α -Säuren (mg/l) in der abgekühlten Bierwürze zu der Dosage an Iso- α -Säuren + Alpha-Säuren (mg/l) darstellt):

10

Parameter	Ethanol-Reinharzextrakt	Ethanol-Reinharzextrakt + MgO, bei 8°C	Ethanol-Reinharzextrakt + MgO, bei 45°C
α -Säuren	15,4 mg/l	1,5 mg/l	0,4 mg/l
Iso- α -Säuren	39,9 mg/l	54,3 mg/l	61,9 mg/l
Ausbeutefaktor	0,42	0,56	0,67

Beispiel 4:

15

Als Hopfenextrakt wurde ein Ethanol-Reinharzextrakt der Sorte Hallertau Magnum, Ernte 2007, verwendet. 7400 g dieses Hopfenextraktes wurden in einem Behälter mit Rührwerk auf 50°C erwärmt und unter Rühren mit 660 g Magnesiumoxid (p.a.) versetzt. Der Inhalt wurde 15 Minuten gemischt und anschließend unter Kohlendioxid als Inertgas in Dosen à 403 g Inhalt gefüllt. Diese wurden sofort

20

- 15 -

nach der Abfüllung luftdicht verschlossen und 96 Stunden bei 50°C gelagert. Danach wurden die Dosen auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Dose wurde geöffnet und der Doseninhalt wie unter Beispiel 1 beschrieben mittels HPLC analysiert. Das Reaktionsprodukt enthielt 32,5 Gew.-% Iso- α -Säuren und 1,0 Gew.-% α -Säuren, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hopfenextraktes.

Der Inhalt einer Dose des so gewonnenen Reaktionsprodukts (insgesamt 403 g isomerisierter Ethanol-Reinharzextrakt mit 135 g Iso- α -Säuren und α -Säuren) wurde in einem Brauversuch anstelle eines herkömmlichen Hopfenextraktes verwendet (30 Hektoliter Ausschlagwürze). In der abgekühlten Würze wurden bei Verwendung des isomerisierten Extrakts 27 mg/l Iso- α -Säuren nachgewiesen. Mit einem herkömmlichen, nicht isomerisierten Hopfenextrakt (375 g Kohlendioxid-Extrakt der Sorte Hallertauer Magnum, Ernte 2007, mit 150 g α -Säuren) wurden 15 mg/l Iso- α -Säuren in der abgekühlten Würze nachgewiesen. Im fertigen Bier wurden ansonsten keine signifikanten Unterschiede festgestellt.

Aus diesem Beispiel wird deutlich, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein isomerisierter Hopfenextrakt erhältlich ist, bei dessen Verwendung in der Brauerei die Ausbeute an Iso- α -Säuren in der abgekühlten Würze um den Faktor von etwa 2,0 im Vergleich zu herkömmlichen Hopfenextrakten verbessert werden kann.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Hopfenextraktes mit einem erhöhten Anteil
5 an Iso- α -Säuren, umfassend
 - (a) das Mischen eines Hopfenextraktes mit einem lebensmittelverträglichen, zur Isomerisierung von α -Säuren zu Iso- α -Säuren befähigten Metallsalz, und
 - (b) das Isomerisierenlassen des Gemisches in einem verschlossenen Be-
10 hälter bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25°C bis etwa 80°C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren nach dem Schritt des Mischens und vor dem Schritt des Isomerisierenlassens noch das Abfüllen des
15 in Schritt (a) erhaltenen Gemisches in einen Behälter und danach das Verschließen des Behälters umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Inhalt des Behälters während des Isomerisierenlassens regelmäßig durchmischt wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Durchmischung des Inhalts des Behälters durch Kippen oder Schütteln des Behälters erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei der Behälter unter Inertgas befüllt und/oder luftdicht verschlossen wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei das Isomerisierenlassen bei einer Temperatur im Bereich von etwa 45 °C bis etwa 55°C erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei in dem Gemisch nach
30 24 Stunden mindestens etwa 20 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im in Schritt (a) eingesetzten Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren, enthalten sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in dem Gemisch nach dem Schritt des Isomerisierenlassens mindestens etwa 20 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im in Schritt (a) eingesetzten Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -Säuren, enthalten sind.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Hopfenextrakt durch Extraktion mit Ethanol gewonnener Hopfenextrakt und/oder durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnener Hopfenextrakt ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden, Erdalkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden und Gemischen davon, ausgewählt ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Magnesiumoxid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Calciumoxid, Calciumchlorid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat und Gemischen davon, ausgewählt ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei in dem Gemisch nach 24 Stunden mindestens etwa 50 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im in Schritt (a) eingesetzten Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren, enthalten sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei in dem Gemisch nach dem Schritt des Isomerisierenlassens mindestens etwa 50 Gew.-% Iso- α -Säuren, bezogen auf die Menge der im in Schritt (a) eingesetzten Hopfenextrakt enthaltenen α -Säuren und Iso- α -Säuren, enthalten sind.
14. Hopfenextrakt mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren, erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Verwendung des Hopfenextraktes nach Anspruch 14 in der Brauindustrie.

16. Verfahren zur Herstellung einer Bierwürze mit einem erhöhten Anteil an Iso- α -Säuren, umfassend

(a) das Mischen eines Hopfenextraktes mit einem lebensmittelverträglichen, zur Isomerisierung von α -Säuren zu Iso- α -Säuren befähigten Metallsalz, und

(b) das Isomerisierenlassen des Gemisches direkt in der Würzekochung in der Brauerei.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der Hopfenextrakt durch Extraktion mit Ethanol gewonnener Hopfenextrakt und/oder durch Extraktion mit Kohlendioxid gewonnener Hopfenextrakt ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, wobei das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden, Erdalkalimetallcarbonaten, -oxiden, -sulfaten, -halogeniden und -hydroxiden und Gemischen davon, ausgewählt ist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Metallsalz aus der Gruppe, bestehend aus Magnesiumoxid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Calciumoxid, Calciumchlorid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat und Gemischen davon, ausgewählt ist.