

R. Schmidt, P. Anderegg und M. Biendl

Umweltkontaminanten in Hopfen

Hopfen liefert dem Brauer für den Brauprozess wichtige Substanzgruppen. Die Bitterstoffe, Aromastoffe und Polyphenole tragen in deutlichem Maße zum Charakter eines Bieres bei. Neben diesen drei Stoffgruppen enthält Hopfen Komponenten, die nicht unbedingt erwünscht sind. Hopfen ist jedoch bekanntermaßen ein Naturprodukt und somit während der Vegetationsphase Umwelteinflüssen ausgesetzt, wodurch Kontaminationen resultieren können. Zu den Umweltkontaminanten im Hopfen können Substanzen wie Metalle, Radionuklide und Pilzgifte gezählt werden. Weitere Stoffe sind beispielsweise Nitrat und Zink, die durch Bodendüngung in die Pflanze eingetragen werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Gehalten an ausgewählten Metallen, an den Radionukliden Cs 137 und Cs 134 sowie einigen Mykotoxinen. Untersuchungen zu Pestizidrückständen werden in diesem Rahmen nicht betrachtet, da Pflanzenschutzmittel bewusst zur Bekämpfung von Schädlingen und Krankheiten eingesetzt werden und mögliche Rückstände nicht das Ergebnis von Umweltkontaminationen sind. Außerdem werden Pestizidrückstände in Hopfen regelmäßig untersucht.

BC 12 Hopfen

(Deskriptoren: Hopfen, Schwermetalle, Mykotoxine, Radionuklide, Radioaktivität.

Descriptors: hops, heavy metals, mycotoxins, radionuclides, radioactivity).

1 Einleitung

Für Hopfen der Ernte 1995 führte die „Arbeitsgruppe Hopfenanalyse“ (AHA) ein Screening über Schwermetalle im Hopfen durch (1). Über das Vorkommen von Nitrat und Radionukliden berichteten Forster et. al in früheren Arbeiten (2,3). Biendl veröffentlichte Untersuchungen auf Mykotoxine für Hopfenprodukte der Ernte 1998 (4). Um einen Überblick über die aktuellen Gehalte an möglichen Kontaminanten zu erhalten, entschloss sich die AHA zu einem neuerlichen Screening an Hopfen der Ernte 2002. Neben den Analysen auf die Gehalte an verschiedenen Metallen wurden die Gehalte der Radionuklide Cs 137 und Cs 134 analysiert, um auf Restbelastungen aus dem Reaktorunfall von Tschernobyl zu prüfen. Zur Abrundung des Bildes wurde auf das Vorkommen von Mykotoxinen untersucht.

2 Probenmaterial

Die zu untersuchenden Hopfen wurden aus Pflanzepartien der Handelsfirmen HVG, Barth und Steiner zu Lots zusammengestellt; diese repräsentieren je Probe Hopfenmengen von 25 bis 50 Tonnen. Die Hopfen stammen hauptsächlich aus dem Anbaugebiet Hallertau, zusätzlich wurden auch zwei Hopfenlots aus Tettang und je eines aus den Gebieten Elbe-Saale, Tschechien und Slowenien untersucht. Die Analysen auf die Metallgehalte der Hopfen wurden beim Labor Veritas Zürich, die Untersuchungen auf Mykotoxine bei der Bayerischen Hauptversuchsanstalt Weihenstephan durchgeführt. Die Gehalte an den Radionukliden wurden von der Nateco₂ Wolnzach ermittelt.

3 Schwermetalle

In Brauerei-Spezifikationen für Hopfen und Hopfenprodukte taucht immer wieder der Begriff „Schwermetalle“ auf, mit dem maximal tolerierte Gehalte verbunden sind. Nicht alle Schwermetalle sind jedoch als schädlich anzusehen, außerdem ist nach derzeitiger Gesetzeslage der Begriff „Schwermetalle“ im Lebensmittelrecht nicht definiert. Zwar gibt es in der Trinkwasserverordnung Grenzwerte für einzelne chemische Stoffe, unter denen auch Schwermetalle zu finden sind, aber es gibt keinen Grenzwert für die Summe der Schwermetalle.

Auch andere Quellen, wie Deutsches und Europäisches Arzneibuch liefern derzeit keine Definitionen. Im Römpp-Lexikon „Chemie“ (5) werden Schwermetalle allein über die Stoffdichte definiert, unabhängig von einer möglichen Toxizität, die jedoch bei den Schwermetallen unbedingt berücksichtigt werden muss.

Relevante Schwermetalle, die als Schadmetalle anzusehen sind, sind solche, die eindeutig toxisch wirken. Das sind Blei, Cadmium und Quecksilber. Als schädliches Halbmetall gilt Arsen und muss in die Bewertungen einbezogen werden.

Als Schadmetalle sind demnach die relevanten Schwermetalle Blei, Cadmium und Quecksilber sowie Arsen zu erachten.

Kupfer wird in diesem Zusammenhang nicht betrachtet, da Kupfer in der Rückstands-Höchstmengenverordnung geregelt ist und im Rahmen von Pestizidanalysen regelmäßig untersucht wird.

Im vorliegenden Screening wurden die Hopfenlots auf die Gehalte an folgenden Metallen untersucht:

- auf die Schadmetalle Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd) und Quecksilber (Hg);
- auf die Metalle Chrom (Cr), Cobalt (Co), Eisen (Fe), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), und
- das Halbmetall Selen (Se).

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für die einzelnen Hopfenlots der aktuellen Metalluntersuchungen, während in Tabelle 2 die Mittelwerte sowie die Maximal- und Minimalwerte der Ernte 2002 den Werten des Screenings aus der Ernte 1995 gegenübergestellt sind. Ein Vergleich der beiden Screening-Werte zeigt, dass die Gehalte im Vergleich zu denjenigen der Ernte 1995 abgenommen haben.

Tabelle 1 Einzelergebnisse der Metallgehalte

Anbauggebiet und Sorte	As [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Co [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Se [mg/kg]
Hallertau Hallertauer mfr.	0,05	0,31	< 0,01	0,41	0,07	164	0,12	1,4	<0,01	0,03
Hallertau Hall. Tradition	0,03	0,15	< 0,01	0,18	< 0,01	83	0,10	1,4	<0,01	<0,01
Hallertau Hall. Tradition	0,03	0,20	< 0,01	0,22	0,07	104	0,17	2,5	<0,01	0,04
Hallertau Hall. Tradition	0,03	0,21	< 0,01	0,27	0,09	96	0,16	2,4	<0,01	0,03
Hallertau Hall. Magnum	0,02	0,09	< 0,01	0,21	0,09	81	0,08	2,0	<0,01	0,03
Hallertau Hall. Magnum	0,02	0,11	< 0,01	0,24	0,05	91	0,12	2,1	<0,01	0,02
Hallertau Hall. Magnum	0,03	0,35	< 0,01	0,19	0,08	91	0,08	2,7	<0,01	0,04
Hallertau Hall. Taurus	0,02	0,29	< 0,01	0,27	0,03	104	0,17	1,7	<0,01	0,02
Hallertau Hall. Taurus	0,03	0,05	< 0,01	0,26	0,07	92	0,17	3,4	<0,01	0,03
Hallertau Hall. Taurus	0,03	0,12	< 0,01	0,20	0,07	114	0,08	2,8	<0,01	0,04
Hallertau Hersbrucker spät	0,03	0,17	< 0,01	0,20	0,04	87	0,17	1,6	<0,01	0,03
Hallertau Hersbrucker spät	0,04	0,23	< 0,01	0,19	0,06	91	0,24	1,9	<0,01	0,05
Hallertau Northern Brewer	0,03	0,20	< 0,01	0,22	0,06	112	0,13	1,7	<0,01	0,01
Hallertau Northern Brewer	0,04	0,24	< 0,01	0,24	0,05	134	0,26	2,4	<0,01	0,04
Hallertau Perle	0,03	0,13	< 0,01	0,17	0,01	64	0,11	1,0	<0,01	0,05
Hallertau Perle	0,03	0,16	< 0,01	0,20	0,06	92	0,16	1,6	<0,01	0,05
Hallertau Perle	0,02	0,12	< 0,01	0,18	0,08	75	0,08	2,1	<0,01	0,04
Hallertauer Spalt Select	0,07	0,16	< 0,01	0,17	0,02	102	0,08	1,3	<0,01	0,01
Hallertauer Spalt Select	0,03	0,20	< 0,01	0,19	0,04	114	0,13	1,5	<0,01	0,05
Elbe Saale Hall. Magnum	0,05	0,25	< 0,01	0,39	0,08	194	0,17	1,1	<0,01	<0,01
Tettngang Hallertauer mfr.	0,02	0,57	< 0,01	0,14	0,03	80	0,35	2,0	0,05	0,02
Tettngang Tettnganger	0,02	0,24	< 0,01	0,17	0,04	77	0,40	1,0	<0,01	0,04
Slowenien Aurora	0,05	0,31	< 0,01	0,31	0,14	148	0,21	2,1	0,02	0,03
Tschechien Saazer	0,07	0,40	< 0,01	0,31	0,05	155	0,30	0,9	<0,01	0,03

Tabelle 2 Vergleich der Ergebnisse an Metallgehalten aus Screening 1995 und 2002

Ernte	As [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Co [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Se [mg/kg]
2002 Ø	0,034	0,219	< 0,01	0,230	0,060	106	0,168	1,861	0,035	0,033
2002 Minimum	0,02	0,05	< 0,01	0,14	< 0,01	64	0,08	0,94	< 0,01	< 0,01
2002 Maximum	0,07	0,57	< 0,01	0,41	0,14	194	0,40	3,40	0,05	0,05
2002 „s _R “	0,01	0,11	*)	0,07	0,03	31,74	0,09	0,63	0,02	0,01
2002 „vk _R “	42,2%	51,8%	*)	29,6%	46,6%	29,9%	51,7%	33,9%	60,6%	36,5%
1995 Ø	0,070	0,340	0,014	0,350	< 0,1	n.a.	n.a.	1,620	0,050	< 0,05
1995 Minimum	0,03	0,17	0,01	0,16	< 0,1	n.a.	n.a.	1,01	< 0,02	< 0,05
1995 Maximum	0,22	0,52	0,031	0,84	< 0,1	n.a.	n.a.	2,49	0,07	< 0,05
1995 „s _R “	0,04	0,08	0,01	0,12	*)	*)	*)	0,41	0,01	*)
1995 „vk _R “	61,4%	24,7%	38,4%	34,9%	*)	*)	*)	25,3%	25,9%	*)

n.a. = nicht analysiert
 *) = nicht auswertbar

4 Einstufung der Ergebnisse

Um die vorliegenden Ergebnisse einzustufen, werden zwei Vergleiche herangezogen: Vorkommen von Metallen im Hopfen verglichen mit den Höchstwerten der Trinkwasserverordnung und mit dem Vorkommen in direkt verzehrten Lebensmitteln.

4.1 Vergleich mit TrinkwasserV

Bereits beim Screening der Ernte 1995 konnte festgestellt werden, dass der Eintrag von den untersuchten Metallen durch Hopfen ins Bier mindestens um den Faktor 10 tiefer liegt als die zulässigen Höchstwerte für Trinkwasser. Tabelle 3 zeigt den aktuellen Vergleich.

Tabelle 3 Möglicher Eintrag durch Hopfen ins Bier im Vergleich zu den Grenzwerten der deutschen Trinkwasserverordnung (Werte in mg/l)

	As	Pb	Cd	Cr	Co	Fe	Mo	Ni	Hg	Se
Eintrag in mg/l bei einer Hopfengabe von 100 g/hl Bier	0,000034	0,000219	<0,00001	0,000234	0,000058	0,106	0,000168	0,00186	0,00001	0,000031
Trinkwasserverordnung	0,01	0,01	0,005	0,005	— *)	0,2	— *)	0,02	0,001	0,01
Faktor TrinkwasserV: Hopfeintrag	294,1	45,7	> 500	21,4	—	1,9	—	10,8	100	322,6

*) kein Grenzwert in Trinkwasserverordnung

Tabelle 4 Ergebnisse des im Jahr 2000 veröffentlichten Schweizer Monitoring für Salate (Werte in mg/kg Trockensubstanz)

	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]
Minimum	0,1	0,2
Maximum	4,8	1,7
Ø Freiland	1,5	0,7
Ø Gewächshaus	0,7	0,8

4.2 Vergleich mit direkt verzehrten Lebensmitteln

Im Rahmen eines Monitoring-Programms wurden in der Schweiz Salate auf Blei, Cadmium, Kupfer und Zink untersucht (6). Die Salate stammten aus verschiedenen Schweizer Regionen. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Demnach weisen Salate, auf Trockensubstanz bezogen, sogar höhere Gehalte an Blei und Cadmium auf als Hopfen. Da es sich hierbei um ein direkt verzehrtes Lebensmittel handelt, ist der Einfluss auf den Menschen sicherlich als stärker einzustufen als durch Hopfen bzw. durch Bier.

Beim Vergleich der Metallgehalte in den Salaten mit von der WHO/FAO veröffentlichten Daten für eine tolerierte wöchentliche Aufnahme (PTWI = Provisional Tolerable Weekly Intake) erreichen die Blei- und Kupferaufnahmen durch Salate weniger als 2% dieses Toleranzwertes. Bei Hopfen liegt dieser Prozentanteil zum Einen durch die Verdünnung ins Bier und zum Anderen durch Filtrations- und Ausscheidvorgänge während der Bierbereitung somit noch deutlich günstiger.

5 Mykotoxine

Sechs der Hopfenproben wurden im Rahmen des Screenings an der Bayerischen Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft der Technischen Universität München auf den Gehalt an Mykotoxinen untersucht. In allen Fällen wurden für die Aflatoxine (B1, B2, G1, G2) keine Gehalte über der Nachweisgrenze von 0,0003 mg/kg gefunden. Auch Ochratoxin A war in den Proben nicht nachweisbar (bei einer Nachweisgrenze von 0,0005 mg/kg). Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

6 Radionuklide

Von den gleichen sechs Hopfenproben, die auf das Vorkommen von Mykotoxinen untersucht wurden, führte man zusätzlich Radioaktivitätsuntersuchungen durch. Mit einem Messsystem der Nateco₂ GmbH & Co. KG, das mit einem Natriumjodid-Detektor ausgestattet ist, prüfte man auf das Vorkommen der beim Unfall von Tschernobyl 1986 freigesetzten Nuklide Cs 134 und Cs 137. In keiner der sechs Proben konnten Gehalte über der Nachweisgrenze von 3 Bq/kg gefunden werden (siehe Tabelle 5). Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau (LBP) Hüll bestätigt (7). Bei 15 bayerischen Hopfenproben der Ernte 2001 wurden im Mittel 0,69 Bq/kg (maximal 1,13 Bq/kg) Cs 137 und 0,13 Bq/kg Cs 134 gefunden. Beide Prüferien erlauben den Schluss, dass deutsche Hopfen, wenn überhaupt, nur unerheblich kontaminiert sind.

7 Zusammenfassung

Das Vorkommen von unerwünschten Umweltkontaminanten in Hopfen, wie Metalle, Mykotoxine und Radionuklide, wurde im

Tabelle 5 Einzelergebnisse der Mykotoxin- und Radionuklidgehalte

Anbaugbiet und Sorte	Ochratoxin A mg/kg	Aflatoxine (B1, B2, G1, G2) mg/kg	Cäsium 137 Bq/kg	Cäsium 134 Bq/kg
Hallertau Hall. Tradition	< 0,0005	< 0,0003	< 3	< 3
Hallertau Northern Brewer	< 0,0005	< 0,0003	< 3	< 3
Hallertau Hall. Magnum	< 0,0005	< 0,0003	< 3	< 3
Hallertau Hall. Taurus	< 0,0005	< 0,0003	< 3	< 3
Hallertau Perle	< 0,0005	< 0,0003	< 3	< 3
Tett nang Tett nanger	< 0,0005	< 0,0003	< 3	< 3

Rahmen eines Screenings an Hopfenproben der Ernte 2002 untersucht. Schwermetalle sind über die Stoffdichte definiert. Nur die Schwermetalle Blei, Cadmium und Quecksilber sind als toxisch für den Menschen anzusehen. Zusammen mit dem schädlichen Halbmetall Arsen werden sie zu den Schadmetallen zusammengefasst. Auf weitere Metalle wurden Untersuchungen durchgeführt, um das Bild abzurunden. Die gefundenen Gehalte an Metallen rufen keine Belastungen im Bier hervor, da die resultierenden Konzentrationen um ein Vielfaches tiefer als die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung liegen. Weiterhin enthält Hopfen geringere Mengen an Blei und Cadmium als Salat. Aflatoxine sowie Ochratoxin A waren in keinem der Fälle auf den Hopfen nachweisbar. Die Radionuklide Cs 137 und Cs 134 waren in einer Messserie detektierbar, allerdings auf einem sehr geringen Niveau. Die Ergebnisse zeigen, dass der Eintrag von Schadmetallen, Mykotoxinen und Radionukliden über den Hopfen ins Bier weit unter einer Gefährdungsgrenze für die menschliche Gesundheit liegt.

8 Summary / Résumé

Schmidt, R., Anderegg, P., and Biendl, M.: Environmental contaminants in hops — Monatsschrift für Brauwissenschaft 56, No. 5/6, 93 and 96 – 98, 2003

BC 12 Hops

The occurrence of unwanted environmental contaminants in hops like metals, mycotoxins and radio nuclides has been analysed within the framework of sample screening of 2002 hop crop. Heavy metals are defined through their consistency. Only the heavy metals lead, cadmium and mercury are toxic for humans. Along with the harmful half metal arsenic they are summed up under the harmful metals. In order to complete the findings further analyses of more metals have been conducted. The detected amount of metals does not have any impact on beer due to the resulting concentrations, which are manifold lower than the Drinking Water Ordinance threshold. Furthermore, hop contains fewer amounts of lead and cadmium than lettuce. Neither aflatoxin nor ochratoxin A were traceable in hops. The radio nuclides Cs 137 and Cs 134 were detected in one test series, but only on a very low level. The results show, that the introduction of heavy metals, mycotoxins and radio nuclides via hop into beer lies far below the hazard limit for human health.

Schmidt, R., Anderegg, P., et Biendl, M.: Les contaminations de l'environnement dans le houblon — Monatsschrift für Brauwissenschaft 56, No. 5/6, 93 & 96 – 98, 2003

BC 12 Houblon

On a examiné la présence de contaminations de l'environnement indésirables dans le houblon tels que des métaux, des mycotoxines et des radionucléides dans le cadre d'un screening d'échantillons de houblons de la récolte de 2002. Les métaux lourds ont été définis par l'évaluation de la densité de la matière. Seuls les métaux lourds suivants sont à considérer comme toxiques pour l'homme: le plomb, le cadmium et le mercure. Avec les éléments intermédiaires nuisibles, tels que l'arsénique, ils ont été rassemblés avec les métaux nuisibles. Pour compléter l'étude, d'autres métaux ont été déterminés. Les teneurs en métaux trouvées ne présentent pas de risque pour la bière. Les concentrations trouvées sont nettement inférieures aux concentrations limites de la législation de l'eau potable. De plus, le houblon contient de faibles quantités de plomb et de cadmium comme «salade». On n'a décelé dans le houblon, dans aucun cas, d'aflatoxines et d'ochratoxine A. Dans une série de mesures on a détecté des radionucléides Cs 137 et Cs 134, toutefois à un niveau très bas. Les résultats montrent, que l'apport par le houblon dans la bière des métaux nuisibles, des mycotoxines et des radionucléides est loin de la limite dangereuse pour la santé humaine.

9 Literatur

1. Forster, A., Schmidt, R., Senften, H., Pfenninger, H., Brauerei- und Getränkeumschau **107**, Nr. 6, 127 – 128, 1996.
2. Forster, A., Brauwelt **128**, Nr. 6, 189 – 191, 1988.
3. Forster, A., Beck, B., Schmidt R., Brauwelt **130**, Nr. 24, 930 – 939, 1990.
4. Biendl M., Brauwelt **139**, Nr. 35, 1558 – 1559, 1999.
5. Römpp-Lexikon, „Chemie“, 10. Aufl., Stuttgart, Thieme 1996–1999.
6. Khim-Heang S., Corvi C. Mitt. Lebensm. Hyg. **91**, 186 – 198, 2000.
7. Information der LBP Hüll vom 14. 12. 2001.

(Manuskripteingang 16. 05. 2003)

IMPRESSUM

Monatsschrift für Brauwissenschaft

ISSN 0723-1520

Herausgeber und Verlag:

Fachverlag Hans Carl GmbH, Andernacher Str. 33a, D-90411 Nürnberg, Telefon (09 11) 9 52 85-0, Telefax (09 11) 9 52 85-48, e-mail: brauwissenschaft@hanscarl.com
Internet: <http://www.hanscarl.com>

Redaktion: Dr.-Ing. Karl-Ullrich Heyse (Objektleiter, verantwortl. für redaktionellen Inhalt) 0911 / 9 52 85-22.

Geschäftsführung: Michael Schmitt, Wolfgang Illguth.

Erscheinungsweise: 6 x jährlich.

Jahresbezugspreis: Inland EUR 96,- + EUR 9,30 Vertriebsgebühr + MwSt. Studentenpreis Inland (halbjährlich) EUR 37,- + EUR 5,- Vertriebsgebühr + MwSt. Ausland: Binnenmarktländer-Empfänger mit Umsatzsteuer-Identifikationsnummer und Drittländer: EUR 104,- + EUR 13,40 Vertriebsgebühr. Binnenmarktländer-Empfänger ohne Umsatzsteuer-Identifikationsnummer: EUR 104,- + EUR 13,40 Vertriebsgebühr + MwSt. Preis der Einzelnummer EUR 21,- + Porto. Kündigungsfrist: 6 Wochen zum Jahresende.

Druck: Bollmann Druck GmbH, Zirndorf b. Nürnberg.

Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt.