

Kurzbeschreibung zum Forschungsantrag

1 Forschungsthema

Charakterisierung qualitätsbestimmender Bitterstoffe in isomerisierten Hopfen und deren Abhängigkeit von der Hopfensorte sowie der Bitterstoffisolate.

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Hopfen (*Humulus lupulus*) leistet als ein essentieller Rohstoff bei der Bierbereitung neben seiner eiweißfällenden, schaumstabilisierenden und konservierenden Wirkung den entscheidenden Beitrag zum typischen Aroma sowie dem gewünschten bitteren Geschmack von Bieren. Neben den frischen Dolden werden in Deutschland zunehmend pulverisierte Dolden in Form von Hopfenpellets sowie verschiedene Hopfenextrakte (insbes. Ethanol- und CO₂-Extrakte) verwendet, die aufgrund besserer Standardisierbarkeit und Dosierbarkeit sowie einer effizienteren Bitterstoffausbeute den Ansprüchen einer modernen Brauerei wesentlich gerechter werden. Man geht heute davon aus, dass die sog. Iso- α -Säuren, die im Zuge der Bierbereitung bei der Würzekochung in einer Ausbeute von bis zu 40% aus den wenig bitteren α -Säuren des Hopfens hervorgehen, maßgeblich zur Bitterkeit von Bieren beitragen. Daher richtet sich die Qualität und damit der Preis von Doldenhopfen und Hopfenprodukten heute überwiegend nach dem Gehalt der α -Säuren in der Rohware. Danach werden bitterstoffarme, aromareiche „Aromahopfen“ mit α -Säuregehalten von 6-9% von aromaarmen, bitterstoffreichen „Bitterhopfen“ unterschieden, die bei deutschen Sorten bis zu 17% α -Säuren besitzen. Obwohl die α -Säuren jedoch nur einen Faktor in der Bitterstoffbildung beim Würzekochen darstellen, basiert die Qualitätsbeurteilung von Hopfen und Hopfenprodukten in der Industrie bis heute überwiegend auf dem Gehalt dieser α -Säuren. Da die Analyse der bisher in der Literatur beschriebenen Verbindungen keine klare Korrelation zwischen sensorischer Bewertung von Hopfen und Hopfenextrakten nach einer Würzekochung und den Ergebnissen der instrumentellen Analytik gezeigt hat, muss angenommen werden, dass bislang unbekannte Komponenten eine Schlüsselrolle am Bittergeschmack von Würzen bzw. Bieren spielen. Detaillierte Kenntnisse über die chemische Struktur und die Konzentrationen von Bitterstoffen und deren Vorstufen sowie über den Beitrag dieser Verbindungen zum Bittergeschmack von gehopften Produkten würden somit neue Maßstäbe für eine objektive Beurteilung der Qualität von Hopfen setzen und zudem die wissenschaftliche Grundlage für eine züchterische Optimierung der Geschmacksqualität von Hopfenprodukten darstellen.

3 Forschungsziel / Ergebnisse / Lösungsweg

3.1 Forschungsziel

Ziel der geplanten Untersuchungen ist es die beim Würzekochen aus Hopfen und Hopfenprodukten hervorgehenden wertgebenden Bitterstoffe zu identifizieren und in quantitativen Studien den Einfluss der Hopfensorte sowie des Hopfenproduktes auf die Bildung der Bitterstoffe aus Vorstufen zu klären. Quantitative Methoden sollen entwickelt werden, die der mittelständischen Industrie eine sichere Qualitätsbewertung von Hopfen anhand der Konzentrationsbestimmung der Bitterstoffe und deren Vorstufen ermöglichen soll.

3.2 Angestrebte Forschungsergebnisse

Durch Kombination sensorischer mit instrumentell-analytischen Techniken sollen Inhaltsstoffe, die den beim Würzekochen aus Hopfen(produkten) sich entwickelnden bitteren Geschmack ursächlich prägen, lokalisiert werden. Verbindungen, die mit hoher Bitterintensität bewertet wurden, werden anschließend isoliert und in ihrer Struktur geklärt. Quantitative Studien sollen folgen, um, nach Bestimmung der Bitterschwellenwerte, die identifizierten Verbindungen auf der Basis einer Dosis/Wirkungsbeziehung in ihrer Bedeutung zu bewerten. Um Hopfen-Rohware zukünftig in ihrem Potential zur Bitterstoff-Bildung bei der Würzekochung objektiv bewerten zu können, sollen Vorstufen der Bitterstoffe in der Struktur geklärt werden. Hierzu werden mittels aktivitätsorientierter Fraktionierung und Modellwürzekochungen diejenigen Vorläuferverbindungen identifiziert, aus denen bei der Würzekochung die identifizierten Schlüsselbitterstoffe hervorgehen. Systematische quantitative Untersuchungen werden dann den Einfluss unterschiedlich hergestellter Hopfenextrakte sowie verschiedener Hopfensorten auf die Gehalte an Bitterstoffvorstufen sowie deren Umsetzung zu Bitterstoffen beim Würzekochen sichtbar machen. Auf der Basis der ermittelten Erkenntnisse werden Analyseverfahren entwickelt, die der mittelständischen Industrie eine sichere Qualitätsbewertung von Hopfen(produkten) anhand der Quantifizierung der intensivsten Bitterstoffe bzw. deren Vorstufen ermöglichen soll.

3.3 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Durch systematische Untersuchungen zur chemischen Struktur und Konzentrationen von Bitterstoffen und deren Vorstufen sowie über den Beitrag dieser Verbindungen zum Bittergeschmack von gehopften Produkten werden neue Maßstäbe für eine objektive Beurteilung der Qualität von Hopfen gesetzt. Kenntnisse über den Einfluss der Herstellung verschiedener Hopfenisolate auf die Gehalte der entsprechenden Bitterstoffvorstufen in Hopfen werden es erlauben technologische Verfahren gezielt zu modifizieren und somit spezielle Hopfenprodukte zu erzeugen, die zur Einstellung der gewünschten Intensität und Qualität des Bittergeschmacks von Bieren verwendet werden können. Auf der Basis dieser Kenntnisse sind somit zukünftig Bitterhopfenprodukte höherer Qualität zu erwarten. Mit den im Rahmen des geplanten Vorhabens entwickelten Methoden zur objektiven Messung wertgebender Bitterstoffe sowie deren Vorstufen wird der mittelständischen Industrie das Werkzeug an die Hand gegeben, um die Qualität bestimmter Hopfenpartien objektiv messbar zu machen.

3.4 Erzielte Ergebnisse

Nach Lösungsmittelfraktionierung eines ethanolischen Hopfenextraktes wurden die erhaltenen Extrakte mittels RP-HPLC und zum Teil auch unter Verwendung einer FCPC-Anlage getrennt und die Hopfeninhaltsstoffe Humulon, Cohumulon, Adhumulon, Colupulon, Lupulon, Adlupulon, 8-Prenylnaringenin, Isoxanthohumol und Xanthohumol rein isoliert und deren humane Bitterschwellenwerte sowie *dose-response*-Kurven aufgenommen. Nach Entwicklung einer Würzekochung im Labormaßstab, wurden anschließend aus isomerisiertem Hopfenextrakt die cis- und trans-Iso- α -Säuren Isocohumulon, Isohumulon und Isoadhumulon isoliert, chromatographisch gereinigt und ebenso zur Humansensorik eingesetzt. Dabei ergab sich, dass die Schwellenwerte der cis-Iso- α -Säuren im Vergleich zu den anderen bislang untersuchten Bitterstoffen sehr niedrig lagen und ein relativ steiler Anstieg der Bitterintensität mit zunehmender Konzentration zu beobachten war. Zur Identifizierung und sensorischen Bewertung weiterer, bislang unbekannter Bitterstoffe wurden die mittels präparativer RP-18-Chromatographie isolierten Hopfensubfraktionen im Labormaßstab bei pH 5,8 isomerisiert und durch den sensorischen Vergleich der jeweiligen Subfraktionen vor bzw. nach der Würzekochung sichtbar gemacht welche Inhaltsstoffe des Hopfens beim Würzekochen in bittere Verbindungen umgewandelt werden. Neben den bereits bekannten Iso- α -Säuren entstehen aus den β -Säuren eine Vielzahl an bitteren Umwandlungsprodukten, die mit verschiedenen Methoden generiert, isoliert und identifiziert wurden. Bislang konnte die literaturbekannte Substanz Cohulupon synthetisiert werden, die sowohl strukturell als auch sensorisch weiter untersucht wurde, so konnte die Relevanz dieser Verbindung für die Bierbittere bewiesen werden. Speziell bei den Colupulon-Abbauprodukten wurde nach potenten Bitterstoffen mittels GVA gescreent und eine Vielzahl bitterer mittelpolarer und unpolare potenter Geschmacksstoffe lokalisiert. Diese Verbindungen wurden isoliert, die Struktur aufgeklärt und die Geschmacksschwellenwerte bestimmt. Es wurden bislang fünf, in der Literatur nicht bekannt, trizyklische Abbauprodukte des Colupulons erstmals beschrieben. Die für das Colupulon erzielten Ergebnisse in Bezug auf die Umwandlungsprodukte konnte auf die anderen β -Säuren exemplarisch übertragen werden. Des Weiteren konnte die Hulupinsäure als Bitterstoff im Bier identifiziert werden und neben der Strukturaufklärung auch die Schwellenwertsbestimmung erfolgen.

4 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

Weltweit ist Deutschland derzeit der größte Hopfenproduzent. Deutschland deckt etwa 30% der Weltproduktion, gefolgt von den USA mit 20%, Russland und Tschechien mit etwa jeweils 10% und England mit ca. 6%. Im Jahr 2002 wurde in Deutschland auf einer Anbaufläche von 18352 ha ein im Vergleich zum Vorjahr um 2,2% erhöhter Ertrag von 645413 Zentner erwirtschaftet. Wiederum zeigte sich eine fortlaufende Veränderung hin zu α -säurereichen Sorten. Steigende Anbauflächen verzeichneten insbesondere die Bitterstoffsorten Hallertauer Magnum und Hallertauer Taurus, die sich durch ihre hohen Alphasäure-Gehalte von in 2002 im Durchschnitt 13,3% bzw. 14,9% (Methode 7.4 EBC) auszeichnen. Insbesondere diese stetig verstärkte Fokussierung auf im wesentlichen den Alphasäure-Gehalt bringt bei gleich bleibender Hopfenmenge erhebliche ökonomische Probleme für den Hopfenpflanzer. Zudem lässt dieser Fokus insbesondere die klein- und mittelständisch geprägte Brauwirtschaft im Unklaren, welchen Beitrag die Alphasäuren am Bittergeschmack haben und inwieweit andere Hopfeninhaltsstoffe eine harmonische Bittere beeinflussen. Zur fortdauernden Sicherstellung der gleich bleibend hohen Qualität deutscher Biere ist jedoch neben der Forschung im Bereich der Sortenentwicklung auf Basis agronomischer Gesichtspunkte ganz besonders der Bezug zur wertgebenden Eigenschaft des Hopfens, der Bittere, von entscheidender Bedeutung.

4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Die angestrebten Forschungsergebnisse werden eine objektive Bewertung des Einflusses von Rohstoff, Herstellungsweise und Starterkultur auf die Ausbildung des Aromas bei fermentierten Frischmilchprodukten unter besonderer Berücksichtigung des „sahnigen“ Geschmacks (*Produktion*) ermöglichen und damit die Auswahl von *Rohstoffen* verbessern. Des weiteren wird es möglich sein, technologische Parameter (*Lebensmitteltechnik*) gezielt zu variieren und damit die *Produktion* von Milchprodukten zu optimieren. Die Ergebnisse werden dem *Ernährungsgewerbe* von Nutzen sein.

4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Die angestrebten Forschungsergebnisse ermöglichen eine objektive Bewertung der Qualität und damit der Auswahl von *Rohstoffen*. Des weiteren wird es möglich sein, technologische Parameter (*Lebensmitteltechnik, Biotechnik*) gezielt zu variieren und damit die *Produktion* von Lebensmitteln zu optimieren. Die Ergebnisse werden dem *Ernährungsgewerbe* von Nutzen sein.

Detaillierte Kenntnisse über die chemische Struktur und die Konzentrationen von Bitterstoffen und deren Vorstufen sowie über den Beitrag dieser Verbindungen zum Bittergeschmack von gehopften Produkten werden neue Maßstäbe für eine objektive Beurteilung der Qualität von Hopfen setzen. Kenntnisse über den Einfluss der Herstellung verschiedener Hopfenisolate auf die Gehalte der entsprechenden Bitterstoffvorstufen in Hopfen werden es erlauben technologische Verfahren gezielt zu modifizieren und somit spezielle Hopfenprodukte zu erzeugen, die zur Einstellung der gewünschten Intensität und Qualität des Bittergeschmacks von Bieren verwendet werden können. Zudem stellen diese Erkenntnisse die Grundlage für eine züchterische Optimierung der Geschmacksqualität von Hopfenprodukten dar. Mit den entwickelten analytischen Methoden zur objektiven Messung wertgebender Bitterstoffe sowie deren Vorstufen wird der mittelständischen Industrie das Werkzeug an die Hand gegeben, um bereits die Qualität bestimmter Hopfenpartien objektiv messbar zu machen.

5 Beabsichtige Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Der Projektleiter wird auf nationalen und internationalen Tagungen sowie auf Veranstaltungen der deutschen Brauwirtschaft die Ergebnisse vorstellen und in einschlägigen Fachzeitschriften veröffentlichen. Das beantragende Institut wird Seminare anbieten und Angehörige der Industrie in erarbeitete Methoden einarbeiten und somit eine rasche Umsetzung der Ergebnisse in der Brauwirtschaft zu gewährleisten.

6 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1	Institut für Lebensmittelchemie, Universität Münster, Corrensstrasse 45, D-48149 Münster
Leiter der Forschungsstelle	Kanzler der WWU
Projektleiter	Prof. Dr. T. Hofmann

Freising, 19.05.2008
Ort/Datum

gez. Prof. Dr. T. Hofmann
Unterschrift