

## Variationen des Hopfenmanagements zur gezielten Ausfällung oxidationsfördernder Metallionen im Verlauf des Brauprozesses

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie FG Brauwesen Prof. Dr. Frank-Jürgen Methner/Dipl.-Ing. Philip Wietstock
<b>Industriegruppe(n):</b>	Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e. V. (WiFö), Berlin Deutscher Hopfenwirtschaftsverband e. V., Pfaffenhofen
	Projektkoordinator: Dr. Martin Biendl Hopsteiner HHV Hallertauer Hopfenveredlungsgesellschaft mbH, Mainburg
<b>Laufzeit:</b>	2012 - 2014
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 249.350,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Sowohl Bier als auch andere Getränke und Lebensmittel unterliegen schon während der Verarbeitung, aber vor allem nach der Abfüllung bzw. Verpackung, oxidativen Reaktionen, die sich bei Bier – wie zahlreiche Publikationen belegen – in deutlichen sensorischen Veränderungen äußern. Dabei spielen neben verschiedenen Intermediaten des oxidativen Fettsäureabbaus vornehmlich die Strecker-Aldehyde eine wichtige Rolle. Während das e-2-Nonenal aus der Fettsäureoxidation anfänglich für den sog. „Cardboard-Flavour“ verantwortlich ist, spielen mit fortschreitender Alterung des Bieres vornehmlich die Strecker-Aldehyde die maßgebliche Rolle. Mit zunehmender Alterung führen diese zu Geschmackseindrücken, die anfänglich mit würze- und brotartig, hingegen in späteren Phasen mit süßlich und sherryartig beschrieben werden. Dafür sind insbesondere 2- und 3-Methylbutanal, aber auch Methional und Phenylethanal wesentliche aromaaktive Verbindungen. Unabhängig vom Streckerabbau zählen 2- und 3-Methylbutanal sowie Phenylethanal zu den sog. Sauerstoff- bzw. Oxidationsindikatoren.

Weitere Untersuchungen der letzten Jahre zeigten, dass die Intensität der Bierbittere während der Lagerung nachlässt und sich zu einer kratzigeren, nachhängenden Bittere hin entwickelt. Hierbei scheint Sauerstoff eine zentrale Rolle zu spielen, in dem er oxidative Abbauvorgänge bestimmter Hopfenbittersäuren bedingen kann. Eisenmetallionen wird ebenso zugeschrieben, in Oxidationsreaktionen als Katalysator zu fungieren und somit in sehr hohem Maße zum oxidativen Verderb von Bier beizutragen.

Forschungsarbeiten der jüngeren Vergangenheit zielten im Wesentlichen darauf ab, oxidative Prozesse durch entsprechende technologische Maßnahmen zu verzögern, um dem Bier eine bessere sensorische Stabilität zu verleihen. Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, dass vor allem die Reduzierung des Sauerstoffs im Verlauf des Herstellungsprozesses zu Verbesserungen führt. Wird Bier nach dem Deutschen Reinheitsgebot gebraut, so ist der Zusatz von Antioxidantien, wie z.B. SO<sub>2</sub> oder Ascorbinsäure, untersagt. Soll das Reinheitsgebot erfüllt werden, so bleibt deutschen Brauereien, im Gegensatz zu ausländischen Wettbewerbern, nur die Möglichkeit, mit möglichst geringem Sauerstoffeintrag im

Prozessverlauf zu arbeiten und/oder den Eintrag von prooxidativ wirkenden Inhaltsstoffen (z.B. Metallionen) technologisch zu minimieren. Eine andere Alternative stellt die Erhöhung des endogenen antioxidativen Potentials (EAP) durch Eintrag antioxidativ wirkender Inhaltsstoffe über die Rohstoffe Malz und Hopfen oder auf gärungstechnologischem Wege durch Erhöhung des von der Hefe gebildeten SO<sub>2</sub>-Gehaltes dar.

In Bezug auf die Hopfengabe ergab sich in diesem Zusammenhang noch ein zusätzliches Potential, da Hopfen eine Vielzahl antioxidativ aktiver Inhaltsstoffe enthält. Neben den Hopfenpolyphenolen wurde in jüngster Vergangenheit ein besonderes Augenmerk auf das antioxidative Potential der Hopfenbittersäuren gelegt. Die Hopfengabe ist jedoch gegenwärtig hauptsächlich auf das Erreichen der dem Bier typischen Bittere ausgerichtet. Die antioxidativen Eigenschaften des Hopfens werden dabei nur bedingt genutzt und lassen sich durch Modifizierung der Hopfengabe daher noch in vielen Bereichen optimieren.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, ein dem Deutschen Reinheitsgebot getreues, optimales Hopfenmanagement zur Steigerung der oxidativen Bierstabilität bei gleichbleibender oder gesteigerter Bitterstoffausbeute zu erarbeiten.

#### Forschungsergebnis:

Im ersten Teil des Forschungsvorhabens wurden die grundlegenden Komplexeigenschaften von Hopfensäuren gegenüber Metallionen und die antioxidative Wirkungsweise in Modelllösungen bzw. in Bierwürze untersucht. Ein Screening des Komplexeungsverhalten von Hopfenbittersäuren gegenüber Metallionen (Fe, Cu, Zn, Mn, Ca, Mg, Na) bei verschiedenen pH-Werten in Modelllösungen ergab, dass lediglich Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und Cu<sup>+</sup> in Abhängigkeit zum jeweiligen Komplexeungsvermögen der verschiedenen Hopfensäuren zu bestimmten Anteilen ausgefällt werden. Es wurde weitergehend verifiziert, dass der für den Hefemetabolismus wichtige Zinkgehalt im pH-Wertbereich von Würze und Bier nicht oder nur marginal durch die Hopfensäuren beeinflusst wird. Die Ergebnisse der zusätzlich durchgeführten Untersuchungen zum Fe-Komplexeungsvermögen der verschiedenen Hopfensäuren zeigten

auf, dass Fe<sup>3+</sup>-Ionen von den Hopfensäuren, und hier insbesondere von  $\alpha$ -Säuren, grundsätzlich stärker komplexiert werden als Fe<sup>2+</sup>-Ionen. Des Weiteren wird für Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen die Reihenfolge des Komplexeungsvermögens der Hopfensäure von  $\alpha$ -Säure > iso- $\alpha$ -Säure >  $\beta$ -Säure im pH-Wert-Bereich von 4,3 aufgezeigt. Die Belegungszahl zwischen Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen und Hopfen- $\alpha$ -Säure ist stark pH-wertabhängig und abhängig von der Oxidationsstufe des Eisens. In weiterführenden Versuchen konnte ermittelt werden, dass Hopfen- $\alpha$ -Säuren und Hopfen-iso- $\alpha$ -Säuren die Hydroxylradikal-bedingte oxidative Schädigung durch Eisenkomplexierung minimieren, jedoch keine Fähigkeit zum „Abfangen“ bereits gebildeter Radikale besitzen (Radikal-Scavenging). In Bierwürze zeigten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säuren die stärksten antioxidativen Eigenschaften, während iso- $\alpha$ -Säuren und Hopfenöle keine Effektivität hatten.

Eine Zugabe von CO<sub>2</sub>-Extrakt zum Einmischen führte zu einer signifikanten Eisenabnahme in Bierwürzen und Bieren, was in einer deutlich gesteigerten oxidativen Stabilität der Würzen und Biere resultierte. Aufgrund der sehr niedrigen Bitterstoffausbeute (2 - 5 %) wurde die Wirtschaftlichkeit der Maßnahme jedoch in Frage gestellt. Bei Kochzugaben stellte sich eine höhere prozentuale Hopfenzugabe in Richtung Ende der Kochung bezüglich der Steigerung der oxidativen Stabilität als am meisten zielführend heraus, führte jedoch gleichzeitig zu geringeren Hopfenbitterstoffgehalten, die durch entsprechend leicht höhere Hopfengaben kompensiert werden müssen. Es konnte eine gesteigerte oxidative Stabilität der modifizierten Würzen und produzierten Biere im Vergleich zu einer Hopfengabe zu Kochbeginn nachgewiesen werden. In einem separaten Versuch wurde ein negativer Effekt der Hopfengabe auf die oxidative Stabilität im Kaltbereich beobachtet, welcher jedoch nicht eingehender untersucht wurde.

Eine Untersuchung der Rohstoffe und Nebenprodukte während des Brauprozesses auf Gehalte an Metallionen zeigte, dass Hopfen von allen untersuchten Rohstoffen die höchsten Konzentrationen an Metallionen aufwies. Diese waren bis um einen Faktor 10 höher als in Malz. Davon abgesehen wurde dennoch die größte Menge aller untersuchten Metallkationen durch Malz eingetragen (96,0 %). In den Malztrebern verblieben be-



zogen auf den Gesamtaustrag 81,3 % der Metallionen, während im Heißstrub durchschnittlich 4,4 % zurückblieben. Im Bier wurde bezogen auf die Gesamtmasse 0,1 % Fe, 3,1 % Cu, 15,1 % Mg, 6,3 % Ca und 0,4 % Zn nachgewiesen.

Aus weiteren Zusatzversuchen ging hervor, dass die Hopfengabe jeweils in Relation zur Würzmatrix liegen sollte. Insbesondere der Einsatz verschiedener Malze spielt hierbei eine wichtige Rolle, da je nach Malztyp die Menge und Verfügbarkeit des Eisens variieren kann.

Im semi-technischen Maßstab zeigte sich schließlich sensorisch und analytisch bei Anwendung verschiedener Hopfengaben (Maischehopfung, Hopfung vor der Würze in Kombination mit aufgeteilter Hopfengabe, aufgeteilte Hopfengabe, kontinuierliche Hopfengabe) im Vergleich mit einer einfachen Hopfengabe zu Kochbeginn eine deutliche Steigerung der oxidativen Stabilität. Eine kontinuierliche Hopfengabe mit prozentual höher liegender Gabe zu Kochbeginn stellte sich als der beste Kompromiss in Hinblick auf eine Bitterstoffausbeute und Steigerung der oxidativen Stabilität heraus.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Durch den vorherrschenden Verdrängungsmarkt in Deutschland stehen insbesondere kleinere und mittlere Brauereien (KMU) unter einem hohen wirtschaftlichen Druck. In der Brauwirtschaft führt zusätzlich die zunehmende Globalisierung dazu, dass sich die deutsche Braubranche einem wachsenden Wettbewerb ausgesetzt sieht. Insgesamt gibt es in Deutschland noch ca. 1.300 Braustätten, von denen zwei Drittel eine Gesamtjahresproduktion von < 5.000 hL Bier aufweist. Dies zeigt den außerordentlich großen Anteil von KMU im Brauerei-Sektor und auch die teilweise regionale Bedeutung der Branche.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes tragen direkt zu einer Verbesserung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit einer Vielzahl kleiner und mittelständischer Unternehmen bei. Die Ergebnisse lassen sich direkt auf Prozesse und Produkte übertragen und eröffnen den Unternehmen innovative Möglichkeiten des Hopfenmanagements zur Steigerung der oxidativen Geschmacksstabilität ihrer

Biere. Mit den gewonnenen Erkenntnissen ergibt sich für KMU die Möglichkeit, die Hopfengabe je nach Anforderung und Größe der Brauerei zu variieren. Durch eine Verbesserung der Produkteigenschaften lässt sich die Vermarktung der Produkte verbessern und ggf. auch eine Einsparung an Stabilisierungsmitteln verwirklichen, da die oxidativen Vorgänge, die der kolloidalen Stabilität eines Bieres entgegenstehen, minimiert werden. Das Forschungsprojekt verknüpft die Hopfengabe mit der Steigerung der oxidativen Stabilität bei paralleler Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Hopfenbitterausbeute. Folglich ergibt sich für die Produzenten die Chance, ohne größere Veränderungen der Verfahrensweisen den vom Handel geforderten Mindesthaltbarkeitszeiträumen von sechs oder mehr Monaten gerecht zu werden und sich somit neue Distributionskanäle zu eröffnen. Des Weiteren trägt eine verlängerte Geschmacksstabilität dazu bei, die Zahl der Reklamationen zu reduzieren, wodurch wirtschaftliche Schäden, aber auch Imageschäden, vermieden werden.

Den Hopfenerzeugern ergeben sich auf der Basis des Projektes Hinweise, welche Hopfeninhaltsstoffe bzw. Hopfensorten hinsichtlich der Geschmacksstabilität die besten Eigenschaften aufweisen. Da die deutschen Hopfenerzeuger einen Großteil des angebauten Hopfens exportieren, können sich dadurch bessere Absatzchancen auf dem Weltmarkt ergeben. Auch die Hersteller und Verarbeiter von Hopfen zu den entsprechenden Hopfenprodukten werden von den Erkenntnissen profitieren und können sich produktionstechnisch auf diejenigen Produkte konzentrieren, die aus antioxidativer Sicht die besten Eigenschaften aufweisen bzw. neue Produkte etablieren.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2014.
2. Kunz, T., Frenzel, J., Wietstock, P. und Methner, F.-J.: Possibilities to improve the antioxidative capacity of beer by optimized hopping regimes. J. Inst. Brew. 120 (4), ISSN 2050-0416, 415-425, (2014).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität Berlin  
Institut für Lebensmitteltechnologie  
und Lebensmittelchemie  
FG Brauwesen  
Seestraße 13, 13353 Berlin  
Tel.: + 49 30 314-27504  
Fax: + 49 30 314-27505  
E-Mail: frank-juergen.methner@tu-berlin.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: + 49 228 3079699-0  
Fax: + 49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via:

