

Mobilisierung antioxidativer Tachioside, Hordatine und Aminosäure-Metabolite aus Rohstoffen und im Verlauf des Brauprozesses zur Erhöhung der Geschmacksstabilität von Bier

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	<p>Technische Universität München School of Life Sciences Forschungsdepartment Life Science Engineering Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie, Freising Prof. Dr. Thomas Becker/Dr. Martina Gastl</p> <p>Technische Universität München School of Life Sciences Forschungsdepartment Molecular Life Sciences Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik, Freising Prof. Dr. Thomas Hofmann/Prof. Dr. Corinna Dawid/ Dipl.-LM-Chem. Andreas Dunkel</p>
Industriegruppe(n):	<p>Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e. V. (Wifö), Berlin Deutscher Mälzerbund e. V., Frankfurt</p> <p>Projektkoordinator: Dr. Christian Müller IREKS GmbH, Kulmbach</p>
Laufzeit:	2017 - 2020
Zuwendungssumme:	€ 496.860,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Forschungsziel:

Infolge der Globalisierung der Märkte sieht sich die Getränkeindustrie und insbesondere die Brauwirtschaft mit dem Problem konfrontiert, über einen langen Zeitraum Stabilität und Produktqualität garantieren zu müssen. Beim Bier stellt vor allem die Geschmacksstabilität ein wichtiges qualitätsbestimmendes Merkmal dar. Lagerungsbedingte Abweichungen vom charakteristischen Geschmacksprofil, wie z. B. eine Reduktion der typischen Hopfenbitterkeit eines frischen Bieres, werden von den Konsumenten nicht akzeptiert und ziehen in der Regel Produktreklamationen nach sich.

Antioxidativ wirksame Inhaltsstoffe der Rezepturbestandteile haben einen großen Einfluss auf die sensorische Mindesthaltbarkeit bzw. die Geschmacksstabilität von Bieren. Obwohl bislang überwiegend Polyphenole, wie z. B. Phenolcarbonsäuren und Procyanidine, reduktionhaltige Melanoidinstrukturen, Hopfenharze und Schwefeldioxid als mögliche Schlüsselantioxidantien in Bier diskutiert wurden, sind überzeugende Korrelationen zwischen dem Gehalt dieser Substanzklassen und

der Getränkestabilität in der Literatur bislang nicht hinreichend aufgezeigt worden.

Mittels aktivitätsorientierter Fraktionierung von Bier konnten in einem vorangegangenen IGF-Projekt (AiF 17474 N) neben Procyanidinen, insbesondere die aus Gerstenmalz stammenden Methoxyhydrochinon-Glykoside (Tachiosid, Tachiodiosid, Tachiotriosid), Hordatine (Hordatin A-C und deren Glucoside), die freien Aminosäuren Tryptophan und Tyrosin sowie der Hefemetabolit Tyrosol als wichtigste Antioxidantien identifiziert werden. Auch quantitative Studien und Aktivitätsmessungen weisen darauf hin, dass weniger die aus Hopfen, sondern vielmehr die aus dem Rohstoff Gerste bzw. dem Gerstenmalz stammenden Verbindungen den Hauptanteil der antioxidativen Kapazität des Bieres ausmachen.

Ausgehend von der Hypothese, dass 80-90 % der antioxidativ wirksamen Substanzen im Bier entgegen der in der Literatur hauptsächlich vertretenen Meinung nicht aus dem Rohstoff Hopfen, sondern aus dem Getreide stammt, war es Ziel des Forschungsvorhabens, relevante Vorstufen über das Malz gezielt anzureichern und dadurch die

Konzentration antioxidativ wirksamer Metaboliten nach der Fermentation bzw. im resultierenden Bier zu erhöhen. Die Konzentration der Precursoren kann über die Rohstoffauswahl und die Prozessparameter der Mälzung gezielt beeinflusst werden. Darüber hinaus sollten praxistaugliche Schnellmethoden zur Prozessoptimierung und -kontrolle sowie zur Abschätzung des antioxidativen Potentials der Rohstoffe und der Langzeitstabilität des Bieres abgeleitet werden.

Forschungsergebnis:

Nach erfolgter Quantifizierung antioxidativ wirksamer Verbindungen in 60 verschiedenen Gerstenmustern (10 Sorten von 6 verschiedenen Standorten) wurden mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) 8 Gerstenproben für die weiterführende Experimente ausgewählt. Im weiteren Verlauf wurden aus den 8 ausgesuchten Mustern Würzen mit unterschiedlichen Malz/Rohfrucht-Anteilen hergestellt. Es konnte dabei ein Konzentrationsanstieg vieler Schlüsselantioxidantien sowie eine Erhöhung der antioxidativen Aktivität der Würzen mit zunehmendem Malzanteil beobachtet werden. Aufgrund dieser Feststellungen wurde anschließend getestet, ob durch Variation wichtiger Mälzungsparameter eine gezielte Konzentrationssteigerung der antioxidativen Analyten möglich ist. Dabei konnte jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Weichgrad (39–45 %) bzw. der Keimdauer (5-7 Tage) und den gemessenen Antioxidantiengehalten in Malz bzw. der antioxidativen Aktivität der Würzen erkannt werden. Ein deutlicher Einfluss konnte hingegen der Auswahl des ursprünglichen Gerstenmusters zugeschrieben werden. Außerdem wurde ein positiver linearer Zusammenhang zwischen der antioxidativen Aktivität im ORAC-Assay und der Intensität der Malzlösung festgestellt, wobei jedoch das Grundpotential des eingesetzten Rohstoffes den dominierenden Faktor darstellte.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden für die folgenden Brauversuche 4 Gersten mit einer möglichst unterschiedlichen antioxidativen Zusammensetzung ausgewählt. Bei der prozessbegleitenden Verfolgung der antioxidativ wirksamen Verbindungen zeigte sich, dass sich die Proben, die nach dem Hauptgärungsschritt genommen wurden, in ihrer antioxidativen Zusammensetzung eindeutig von den Anstellwürzen unterschieden. Bei Betrachtung der Konzentrationsprofile der einzelnen Antioxidantien ließen sich zudem ähnliche Konzentrationsverläufe für strukturell verwandte Analyten über den Brauprozess feststellen.

Außerdem konnte auch hier der dominante Einfluss des ursprünglichen Gerstenmusters bestätigt werden. Die hergestellten Biere wurde anschließend hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität analytisch untersucht. Zwischen den frischen und den forciert gelagerten Bieren konnten kaum Unterschiede in deren antioxidativer Zusammensetzung identifiziert werden. Die für 6 Monate natürlich gelagerten Biere wiesen hingegen deutliche Abweichungen auf. Auch hier konnten für Analyten einer Substanzklasse ähnliche Konzentrationsprofile festgestellt werden.

Die im Rahmen dieses Projekts erzielten Ergebnisse legen nahe, dass insbesondere der eingesetzte Rohstoff (beeinflusst durch Sorte, Standort bzw. Boden- und Klimabedingungen) einen bedeutenden Einfluss auf die Konzentrationen der resultierenden antioxidativ wirksamen Verbindungen hat, sowohl im hergestellten Malz als auch im finalen Bier. Ebenso konnte dargelegt werden, dass durch eine geeignete Rohstoffauswahl (hohes antioxidatives Potential) die Alterungsstabilität von Bier über einen Zeitraum von 6 Monaten verbessert werden konnte.

Die Beobachtung, dass strukturell verwandte Verbindungen auch ähnliche Konzentrationsveränderungen sowohl während des Brauprozesses als auch während der Lagerung aufweisen, kann für zukünftige Bieranalysen eingesetzt werden. Denn diese Feststellung legt nahe, dass es ausreichend ist, den Gehalt eines Analyten aus der jeweiligen Substanzklasse zu bestimmen, um Rückschlüsse auf die Konzentrationsprofile der restlichen Antioxidantien ziehen zu können. Die in der Qualitätskontrolle eingesetzten Summenmerkmale, wie z. B. Gesamtpolyphenolgehalt, liefern daher nur begrenzt eine Aussage in Hinblick auf die Alterungsstabilität, können aber durch Schnellmethoden (ORAC-Assay, FRAP-Assay) sinnvoll ergänzt werden.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Pro Jahr werden in Deutschland ca. 1,8 Mio. t Malz aus dem Rohstoff Gerste hergestellt. Der Gesamtumsatz der Mälzereien wird in einem sehr volatilen Markt auf ca. 700 Mio. € p. a. geschätzt. Der überwiegende Teil der Mälzereien sind kleine und mittelständische Unternehmen, die meist regional aufgestellt sind. Trotz zunehmendem Zusammenschluss zu großen Konzernen ist auch die deutsche Brauwirtschaft überwiegend mittelständisch strukturiert. Derzeit gibt es ca. 1.400 Produktionsstätten mit ca. 35.000 Beschäftigten und einem Bierabsatz von ca. 95,8 Mio. hl/Jahr. 66 % dieser Produk-

tionsstätten sind kleinen und ca. 32 % mittelgroßen Unternehmen zuzuordnen. Sie decken einen Gesamtbiereausstoß von ca. 30 % ab.

Der Export stellt insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) einen Weg dar, sich angesichts eines schrumpfenden Inlandsmarkts zu behaupten.

Die Sicherstellung einer langfristigen Produktqualität, vor allem der sensorischen Langzeitstabilität, stellt die Brauereien vor große Herausforderungen. Außerhalb des „Vorläufigen Biergesetzes“ kann die Haltbarkeit durch chemische Zusatzstoffe, wie z. B. Ascorbinsäure oder Schwefeldioxid, erreicht werden. Innerhalb des „Reinheitsgebotes“ stehen bisher überwiegend nur technologische Maßnahmen (Vermeidung des Sauerstoffeintrags, Pasteurisation, SO₂-Bildung während der Fermentation) zur Verfügung.

Aufgrund mangelnder Kenntnisse der Schlüsselantioxidantien erfolgt die Messung der antioxidativen Kapazität von Bieren bislang als Summenparameter mittels „unspezifischer Globalanalytik“. Diese Verfahren erlauben jedoch keine zuverlässigen Korrelationen zwischen der Konzentration einzelner Inhaltsstoffe und z. B. der Geschmacksstabilität von Bieren, weshalb KMU bisher keine wirksamen analytischen Werkzeuge zur Sicherstellung ihrer Produktqualität zur Hand haben.

Durch die Entwicklung einer Schnellmethode zur gezielten industriellen Qualitätskontrolle von Malzen und Bieren sowie durch neue Kenntnisse zum Verhalten der Antioxidantien vom Rohstoff zum finalen Produkt werden KMU künftig in die Lage versetzt, ihre Produktqualität durch Auswahl geeigneter Rohstoffe und durch angepasste technologische Verfahren zu steigern und somit Wettbewerbsvorteile zu erzielen.

Insbesondere auch im Rahmen der Braugerstenzüchtung können die erhaltenen Ergebnisse Anwendung finden, um gezielt antioxidativ wirksame Substanzen anzureichern.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI Abschlussbericht 2020.
2. Wannemacher, J., Cotterchio, C., Schlumberger, M., Reuber, V., Gastl, M. & Becker, T.: Technological influence on sensory stability and antioxidant activity of beers measured by ORAC and FRAP. *J. Sci. Food Agric.* 99 (14) 6628-6637 (2019).
3. Wannemacher, J., Gastl, M. & Becker, T.: Phenolic Substances in Beer: Structural Diversity, Reactive Potential and Relevance for Brewing Process and Beer Quality. *Comp. Rev. Food Sci. Food Saf.* 17 (4), 953-988 (2018).
4. Wannemacher, J., Gastl, M. & Becker, T.: Polyphenole im Bier - Analytik und antioxidatives Potenzial. *Brauind.* 9, 40–43 (2017).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität München
School of Life Sciences
Forschungsdepartment Life Science Engineering
Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie
Weihenstephaner Steig 20, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-3261
Fax: +49 8161 71-3883
E-Mail: tb@tum.de

Technische Universität München
School of Life Sciences
Forschungsdepartment Molecular Life Sciences
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik
Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-2923
Fax: +49 8161 71-2949
E-Mail: corinna.dawid@tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 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



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.