

Minimierung der Entstehung von Dimethylsulfoxid sowie dessen Reduktion zu freiem Dimethylsulfid in innovativen Ansätzen der Bierproduktion

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie Fachgebiet Brauwesen Prof. Dr. Frank-Jürgen Methner/Dipl.-Ing. Matthias Baldus
Industriegruppe(n):	Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V. (Wifö), Berlin
	Projektkoordinator: Olaf Rauschenbach Carlsberg Deutschland GmbH, Hamburg
Laufzeit:	2014 - 2017
Zuwendungssumme:	€ 249.850,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Dimethylsulfid (DMS) kann im Bier zu Geschmacks- und Aromaeindrücken führen, die häufig mit dem von gekochtem Gemüse verglichen werden; dieser Fehlgeschmack kann bis zur Ablehnung der Produkte durch die Konsumenten führen.

Zur Verhinderung eines derartige DMS-Fehlgeschmacks werden bisher lediglich der DMS-Gehalt sowie der Gehalt der DMS-Vorläufersubstanz S-Methylmethionin (SMM) in den Produktionszwischenstufen, nicht jedoch der Gehalt an Dimethylsulfoxid (DMSO), einer weiteren Vorläufersubstanz, bestimmt. DMSO kann während der Fermentation durch die Hefe zu DMS reduziert werden, wodurch es zu DMS-Zunahmen im Bier kommen kann. Es gibt bislang aber keine Untersuchungen über das Potenzial der DMS-Oxidation in Bierwürze. Darüber hinaus sind das DMSO-Reduktionsvermögen der in Deutschland verwendeten Hefestämme sowie der Einfluss bestimmter fermentationstechnologischer Faktoren unbekannt.

Mit einer neu entwickelten Methode zur Quantifizierung von DMSO konnte an der Forschungsstelle aufgezeigt werden, dass es während der Würzebereitung zur DMS-

Oxidation kommen kann und dass signifikante Mengen an DMSO während der Fermentation zu DMS reduziert werden.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Eintrag von DMSO in den Brauprozess und dessen Verhalten zu untersuchen. Die Oxidation von DMS und die damit verbundene Entstehung von DMSO sollte formalkinetisch unter produktionsspezifischen Bedingungen ermittelt werden. In praktischen Ansätzen der Würzebereitung und -heißhaltung sollten die kinetischen Daten verifiziert und das Ausmaß der DMSO-Entstehung bewertet werden. In diesem Zusammenhang beschäftigte sich das Vorhaben mit technologischen sowie hefephysiologischen Faktoren der DMSO-Reduktion während der Bierfermentation. Durch die Gesamtbetrachtung der Einflussfaktoren von der Würzeherstellung bis hin zur Lagerung sollten innovative Ansätze zur Minimierung der DMS-Bildung via DMSO erarbeitet werden.

Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Vorhabens wurden grundlegende Kenntnisse zur Oxidation von DMS und der Bildung von DMSO gewonnen. Es

konnte aufgezeigt werden, dass reaktive Sauerstoffspezies, wie Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikale, potentielle Oxidationsmittel von DMS in Malz und Würze sind. Die Reaktion von DMS mit Wasserstoffperoxid wurde mit Hilfe des Response-Surface-Modelings näher charakterisiert, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Temperatur den maßgeblichsten Einfluss auf die DMSO-Bildung ausübt, wohingegen der pH-Wert keinen signifikanten Einfluss auf die DMS-Oxidation hat. Ferner wurde festgestellt, dass die Thiolverbindung L-Cystein einen prooxidativen Effekt in Bezug auf die DMSO-Bildung ausüben kann. Als Ursache hierfür konnte eine Komplexbildung mit Kupfer sowie die dadurch bedingte Bildung von Wasserstoffperoxid durch Autoxidation identifiziert werden.

Im Bereich der Maische- und der Würzproduktion wird DMSO aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit zunächst zeitnah extrahiert, erfährt in konventionellen Würzereibereitungsprozessen jedoch keine ausgeprägte chemische Veränderung. Bei der Würzeheißhaltung kann DMS, vor allem in der Aufheizphase, zu DMSO oxidieren. Das Ausmaß der dadurch bedingten DMSO-Bildung ist jedoch als unbedenklich bezüglich der DMSO-Konzentration in der Anstellwürze zu bewerten. Aufgrund dieser Tatsache und der hohen Mengen an DMSO im Malz deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Wasserstoffperoxid, das wahrscheinlich sowohl im Rahmen der Keimung als auch durch Autoxidation von Sauerstoff während der Malzbereitung entsteht, eine der Hauptursachen für die relativ hohen Mengen an DMSO im Malz ist.

Die Folge der relativ hohen Mengen an DMSO in der Anstellwürze sind signifikante DMS-Zunahmen während der Fermentation. Die Untersuchungen zur DMSO-Reduktion während der Fermentation konnten deutlich aufzeigen, dass kommerziell verwendete Hefestämme in der Lage sind, DMSO aufzunehmen und einen gewissen Anteil dieser Substanz zu DMS zu reduzieren. Obergärige Bierhefen reduzierten wesentlich mehr DMSO, was eine DMS-Bildung von bis zu 40 µg/L im Bier zur Folge hatte. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der genetischen Diversität (Hefedomestizierung) und der DMSO-Reduktion der getesteten Hefestämme gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass für die DMSO-Reduktion verantwortliche Methioninsulfoxidreduktasen ubiquitär in den

Hefestämmen vorhanden sind. Die Untersuchungen belegen des Weiteren, dass die Aufnahme von DMSO in die Hefezelle nicht zwangsläufig von dessen Reduktion sowie einer DMS-Bildung gefolgt sein muss. Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass DMSO einen erheblichen Einfluss auf den DMS-Gehalt im Bier ausübt.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Die zunehmende Globalisierung im Brauereibereich führt dazu, dass sich die deutsche Brauwirtschaft, mit einem ca. 93 %igen KMU-Anteil, einem zunehmenden Wettbewerb ausgesetzt sieht. Bedingt durch den zunehmenden Konzentrationsprozess müssen speziell kleine und mittelständische Unternehmen dafür Sorge tragen, dass sich ihre Biere durch eine hohe geschmackliche Qualität auszeichnen. Das Auftreten eines Fehlgeschmacks im Bier, etwa durch DMS, hat erhebliche wirtschaftliche Folgen für die Hersteller und kann zur Auslistung von Produkten im Handel führen.

Die Ergebnisse des Vorhabens erklären den oftmals vorgefundenen Anstieg der DMS-Konzentration nach der Fermentation mit den in Deutschland verwendeten Hefestämmen. Dieser Zusammenhang wurde von deutschen Brauereien bislang nicht beachtet. Die Erkenntnisse sind von großer Bedeutung, da in Deutschland bislang lediglich SMM (S-Methylmethionin) als Quelle für DMS in Betracht gezogen wurde. DMS kann im Bier zu ausgeprägten Aromaabweichungen führen, die erhebliche Imageschäden sowie den Verlust der Kundenakzeptanz zur Folge haben können. Dementsprechend sollte im Rahmen der betrieblichen Qualitätssicherung DMSO (Dimethylsulfoxid) neben SMM als DMS-Vorläufersubstanz miteingefasst werden. Die Ergebnisse des Vorhabens dienen Brauereien als Grundlage für die Minimierung und die Kontrolle von DMS in ihren Produkten.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2017.
2. Baldus, M., Tsushima, S., De, X., Majetschak, S. und Methner, F.-J.: Response surface and kinetic modeling of dimethyl sulfide oxidation – On the origin of dimethyl sulfoxide in malt. *J. Americ. Soc. Brew. Chem.* 76 (1), 29-37 (2018).

3. Baldus, M., Klie, R., Biermann, M., Kreuschner, P., Hutzler, M. und Methner, F.-J.: On the Behaviour of Dimethyl Sulfoxide in the Brewing Process and Its Role as Dimethyl Sulfide Precursor in Beer. *J. Brew. Sci.* 71 (1/2), 1-11 (2018).
4. Baldus, M., Klie, R., De, X. und Methner, F.-J.: Effect of L-Cysteine and Transition Metal Ions on Dimethyl Sulfide Oxidation. *J. Agric. Food Chem.* 65 (10), 2180–2188 DOI: 10.1021/acs.jafc.6b05472 (2017).
5. Baldus, M. und Methner, F.-J.: Significance of DMSO in the brewing process, *Brauwelt Intern.* 34 (3), ISSN 0934-9340, 168-170 (2016).
6. Baldus, M. und Methner, F.-J.: Die Bedeutung von DMSO im Brauprozess – Theoretischer Hintergrund. *Brauwelt* 36, ISSN 1439-5185, 1082-1084 (2014).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität Berlin
Institut für Lebensmitteltechnologie und
Lebensmittelchemie
Fachgebiet Brauwesen
Seestrasse 13, 13353 Berlin
Tel.: +49 30 314-27504
Fax: +49 30 314-27503
E-Mail: frank-juergen.methner@tu-berlin.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:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



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.