

# Zur Vorhersagbarkeit der Geschmacksstabilität (Teil 1)

**BIERGESCHMACK** | Für jede Brauerei ist es von Bedeutung, die Dauer der geschmacklichen Stabilität über die Mindesthaltbarkeit zu gewährleisten. Es verlangt nach zuverlässigen und kostengünstigen Methoden, diese voraussagen zu können. Dazu muss vorab ermittelt werden, welche analytischen Messgrößen am ehesten die sensorisch wahrnehmbare Alterung wiedergeben. Teil 1 beschäftigt sich mit der Einschätzbarkeit der Geschmacksstabilität, ein zweiter Teil wird die Praxistauglichkeit ausgewählter Methoden diskutieren.

**DIE DARSTELLUNG EINER STABILITÄTSKENNZAHL** oder die Ermittlung von Alterungsleitsubstanzen des abgefüllten Bieres sind für Technologen ein wirksames Mittel, gezielt Schwachstellen in der Produktion erfassen und eliminieren zu können. Aus zahlreichen Veröffentlichungen geht hervor, dass jede Brauerei die für sie geeigneten Analysen auswählen und an ihre betriebsspezifischen Umstände sowie an die Konsumentenerwartung adaptieren muss. Zudem ist eine einheitliche Vorgabe zur wissenschaftlichen Zuordnung und Definition der Geschmacksstabilität von Bier aufgrund der unterschiedlichen Beurteilungsmerkmale nur bedingt ableitbar, da in vielen Fällen die sensorischen und analyti-

sch Parameter voneinander abweichen oder erst gar nicht geprüft wurden [1-10].

Ein Teil der Studien konzentriert sich auf den analytischen Nachweis bestimmter Einzelkomponenten im frischen Bier, z.B. der Bildung von (E)-2-Nonenal [11-18]. Dabei werden häufig auch die Rohstoffe analysiert, um festlegen zu können, in welchem Umfang die alterungsrelevanten Vorläufer aus dem Hopfen [19, 20] oder aus dem Malz stammen [21, 22]. Ebenso kann der Einfluss von Rohstoffen, welche zur Farbkorrektur von Lagerbieren dienen, auf die geschmackliche Haltbarkeit abgeschätzt werden [23].

Beim Brauwasser ist die Analytik meist auf die Prüfung von Übergangsmetallen beschränkt [4, 24].

Bei der Hefe sind die Stoffwechselprodukte von Bedeutung [25]. Im Allgemeinen ist bekannt, dass ein rascher Gärverlauf mit einer vitalen Hefe zu einer guten Geschmacksstabilität führt [26, 27]. Dabei ist die  $\text{SO}_2$ -Bildung ein gutes Beispiel für die Komplexität der Deutung der Geschmacksstabilität. In der Literatur wird mehrfach bestätigt, dass es sich bei  $\text{SO}_2$  um das Hauptreduktion des Bieres handelt [28, 29]. Dieses kann jedoch nur in hohen Mengen gebildet werden, wenn die Hefe wenig vital ist [30, 31]. Zusätzlich ist bekannt, dass die Lag-Time-Messung durch Radikal-Generierung

mittels der Elektronen-Spin-Resonanzspektroskopie (ESR) sich proportional zur Menge an  $\text{SO}_2$  erhöht und eine hohe Stabilität aufweist, obwohl es durchaus möglich ist, dass auch eine mangelnde Hefevitalität zu einer schlechten Geschmacksstabilität führt [32]. Dieses Beispiel zeigt, dass die Methoden kritisch zu betrachten sind. Die ESR erlaubt die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften in Bezug zum Veränderungspotential der verkehrsfähigen Gesamtmatrix über die Zeit [33-36]. Ein Nachweis zum Einfluss von Einzelkomponenten kann mit der ESR ebenfalls erbracht werden.

Am sinnvollsten erscheint eine Kombination aus verschiedenen Methoden, wie die Ermittlung eines Stabilitätsindex unter Berücksichtigung der pro- und antioxidativen Kennzahlen mit gezielter Einzelkomponentenanalyse [37]. Nebenbei existieren weitere chemische [38] und physikalische Methoden zur Abschätzung der Geschmacksentwicklung des Bieres [39].

## Einzelkomponentenanalyse

Über die Zeit können Alterungsmerkmale, die als Leitsubstanzen gelten und sensorisch-analytisch ermittelt werden, sich verändern, ohne dass die Analytik und die Sensorik eine Korrelation aufweisen. Ebenso spielen die Lagerungs- und Transportbedingungen dabei eine entscheidende Rolle. Die zeitlich bedingte Ausbildung des Alterungsaromas im Bier, welche in direkter Abhängigkeit zu den Lagerungsbedingungen steht, ist zu definieren als Mangel, Verlust oder Maskierung von Frische-Bukettstoffen, unterstützt durch die Wahrnehmung einzelner oder mehrerer alterungsbedingter Fehleraromen mit niedrigen Geschmackschwellenwerten. Danach sollten die Geschwindigkeit und die Menge der gebildeten Fehleraromen mit niedrigen Schwellenwerten als tendenzielles Maß für die Analytik zur Voraussagbarkeit der Geschmackstabilität angewandt werden [2, 14, 17, 40-42]. Eine Einzelkomponentenanalyse, die eine



**Autoren:** Dipl.-Ing. Dario Cotterchio (Foto) und Dr.-Ing. Fritz Jacob, Forschungszentrum für Brau- und Lebensmittelqualität, TUM, Freising

gut einschätzbare Auswirkung auf die zu erwartende sensorische Wahrnehmung liefert, ist jedoch nicht immer zielführend. Daher ist die Wissenschaft bemüht, Stabilitätskennzahlen zu ermitteln [2].

■ **Stabilitätsindex**

Studien zeigen, dass im Sinne der Verbraucherakzeptanz nicht das Erkennen einzelner Fehl aromen, sondern eine starke Veränderung des Gesamtprofils von Bedeutung ist. Das heißt, für den Konsumenten werden eindeutig wahrnehmbare Variationen im Zusammenspiel von Geruch, Geschmack, Vollmundigkeit, Rezenz, Bittere, Trübung und Farbe als störend empfunden [2, 8, 43-45]. Dies führt dazu, dass ein zweiter Ansatz zur Analytik und Interpretation der Gesamtalterung notwendig wird. Dabei folgt die Einordnung der Geschmacksstabilität des frischen Produktes aus der Bestimmung der chemisch-physikalischen und elektrochemischen Veränderungen unter definierten Bedingungen. Je stabiler das Produkt, desto geringer die messbaren Veränderungen. So wird nur eine Kennzahl bestimmt, welche durch gezielte Manipulation des Mediums eine Aussage zur inneren Energie des Systems erlaubt. Diese gibt eine spezifische Erfassung der Gesamt- oder Teilzustände der Matrix wieder. Die Wahrscheinlichkeit, dass geschmacksrelevante Alterungsaromen gebildet werden, kann auf diese Weise ermittelt werden. Eine Korrelation zu den nachher tatsächlich vorliegenden Fehl aromen ist jedoch unwahrscheinlich. Eine starke strukturelle Beständigkeit der Biermatrix gegenüber äußeren Einflüssen bedeutet nicht, dass keine alterungsbedingte Fehl aromen mit niedrigen Geschmacksschwellenwerten gebildet werden können [46-48].

■ **Wahrnehmung und Analytik**

Entwicklung und Wahrnehmung der Bialterung hängen von einer Vielzahl von Effekten ab. Wie Abbildung 1 zeigt, zählen Umweltbedingungen, Art des Gebindes, Brauerei (Rohstoffe, technologische Maßnahmen), Erwartungshaltung gegenüber der Marke, Einstellung des Konsumenten und Matrixeffekte zwischen dem Rückgang der Frische- und der Ausprägung der Alterungsaromen zu diesen sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren.

Hieraus wird erkennbar, dass die redoxaktiven und geschmacklich relevanten Komponenten des Bieres sich gegenseitig beeinflussen und irreversibel verändern.

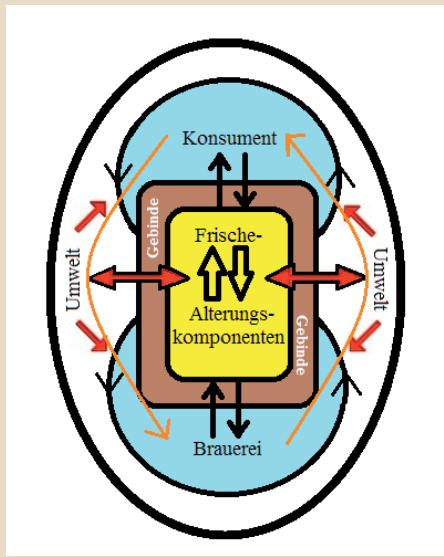


Abb. 1 Matrixeffekte bei der Entstehung und Wahrnehmung von Frische- und Alterungsaromen im Bier

Art und Zeitpunkt der Ausbildung geschmacksaktiver und struktureller Veränderungen sind nicht genau ermittelbar, da sich stets die Ausgangsvoraussetzung des Bieres und die äußeren Einflüsse ändern [6, 13]. Zudem ist nicht bekannt, in welchem Maß und unter welchen Bedingungen der Konsument die jeweilige Bialterung ablehnt, da ihm auch häufig der Frischezustand des Produktes (Beispiel Lichtgeschmack) nicht bekannt ist. Um im Rahmen der Qualitätssicherung ein Urteil über den möglichen Beginn einer signifikanten Bialterung bis hin zur Ablehnung des Produktes fällen zu können, sollte das Bier immer auf die gleiche Art gealtert werden, um es mit dem frischen Produkt aus der gleichen Charge vergleichen zu können. Dabei ist eine Korrelation von analytisch festgehaltenen Reduktions- und Oxidationsvorgängen oder sonstigen chemischen-physikalischen Merkmalen mit der Bildung wahrnehmbarer Alterungskomponenten eher zufällig. Alle analytisch erarbeiteten Prognosen zur

Voraussagbarkeit der Geschmacksstabilität sind als tendenziell anzusehen, und es empfiehlt sich stets eine Kombination mehrerer Methoden [49-51].

■ **Beurteilung der Analytik**

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse stellte sich die Frage, welche Methodenumsetzung zur Gewährleistung der Geschmacksstabilität im eigenen Betrieb sinnvoll ist. Hierzu wurden am Forschungszentrum Weihenstephan Versuche und Befragungen durchgeführt, die nach Tabelle 1 eine Qualifizierung ausgewählter Methoden erlauben.

Neben den analytischen Parametern ist stets eine sensorische Bewertung sinnvoll. Um sein brauerei- und sortenspezifisches Alterungsverhalten einordnen zu können, sollten jährlich die Hauptsorten über den Zeitraum des MHD begleitend verkostet werden. Hierzu eignet sich eine spezielle Profilverkostung zur Definition der sortentypischen Frische-Bukettstoffe und der Alterungskomponenten. So lassen sich Abweichungen zwischen der Analytik zur Alterungsstabilität und der sensorisch feststellbaren Veränderungen gezielt einordnen. Dadurch wird eine Optimierung des analytischen Pakets möglich.

■ **Ausblick**

Nach einem Bericht aus dem Jahre 1999 existierten nur wenige zuverlässige Methoden. Eine Vielzahl an Messverfahren wurde als zu aufwändig, zu apparateintensiv und zu teuer eingestuft. In der betrieblichen Routineanalytik waren sie daher nicht anwendbar. Einigen neuartigen Verfahren zur Erfassung von radikalischen Reaktionen, die mit der Bialterung einhergehen, wurden teilweise gute Resultate attestiert. Die Ergebnisse dieser Messverfahren, wie der ESR-Spektrometrie oder der Chemilumineszenzmessung, standen jedoch im

		Gewichtung					
		5	4	3	2	1	
1	Schnelligkeit	Minuten	=====>				Wochen
2	Empfindlichkeit	sensibel	=====>				kaum Leitsubstanzen
3	Genauigkeit	präzise	=====>				tendenziell
4	Investition	niedrig	=====>				hoch
5	Handhabung	leicht erlernbar	=====>				intensives Training

Tab. 1

Widerspruch zu den hohen Anschaffungskosten und der mangelhaften Eignung zur Messung von Würzen und Randsorten. So wurden noch weitere geeignete Schnellmethoden, wie die Bestimmung des Absorptionsintegrals, vorgestellt. Die Schnellmethoden wiederum waren jedoch nicht allgemein anwendbar, da vorab die Betriebe in eigenen Versuchen die Anwendungsbereiche festlegen mussten, die für das jeweilige Bier galten. Einige Methoden boten zwar die Berechtigung zur innerbetrieblichen Abschätzung der Geschmacksstabilität, konnten sie aber nicht exakt und reproduzierbar messen [5]. Nachdem fest steht, dass keine Universallösung zur Einschätzung der Geschmacksstabilität möglich ist, wird in Teil 2 dieses Beitrages die Praxisanwendung ausgewählter aktueller Methoden aufgestellt und diskutiert. Dabei wird eine kurze Einschätzung zur tendenziellen Aussage und Leistungsfähigkeit gegeben. ■

**■ Literatur**

1. Araki, S.; Takashio, M.; Shinotsuka, K.: „A new parameter for determination of the extent of staling in beer“. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 60 (2002), S. 26-30.
2. Bamforth, C.W.: „A Critical Control Point Analysis for Flavor Stability of Beer“. In: *Technical Quarterly Master Brewers Association of the Americas* 41 (2004), S. 97-103.
3. Vanderhaegen, B.; Delvaux, F.; Daenen, L.; Verachtert, H.; Delvaux, F.R.: „Aging characteristics of different beer types“. In: *Food Chemistry* 103 (2006), S. 404-412.
4. Meyna, S.: „Freie und triglyceridgebundene Hydroxyfettsäuren in Gerste und Malz und ihre Bedeutung für die Geschmacksstabilität des Bieres“. Technische Universität Berlin, Fakultät III – Prozesswissenschaften, Diss., 2005.
5. Ohne Verfasser: Kurz berichtet – Geschmacksstabilität messbar? In: *Brauindustrie* 5/99 (1999), S. 248.
6. Dalgliesh, C.E.: „Flavour Stability“. in: *Convention, E.B. (Ed.), Proceedings of the 16th Congress, Amsterdam, 1977*.
7. Narziss, L.; Miedaner, H.; Eichhorn, P.: „Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres (Teil 1)“. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 3/4 (1999), S. 49-57.
8. Fritsch, H. In: *Busch-Stockfisch, M. (Hrsg.): Sensorik spezifischer Produktgruppen. Bier. 6. Akt.-Lfg. 06/04. Aufl. Hamburg. Behr's Verlag, 2004. 1-14.*
9. Malfliet, S.; Van Opstaele, F.; de Clippeleer, J.; Syryn, E.; Goiris, K.; de Cooman, L.; Aerts, G.: „Flavour Instability of Pale Lager Beers: Determination of Analytical Markers in Relation to Sensory Aging“. In: *Journal of the Institute of Brewing* 114 (2012), S. 180-192.
10. Collin, S.; Derdelinckx, G.; Dufour, J.-P.: Relationships between the chemical composition and sensory evaluation of lager beers. In: *Food Quality and Preference* 5 (1994), S. 145-149.
11. Walters, M.T.; Heasman, A.P.; Hughes, P.S.: „Comparison of (+)-catechin and ferulic acid as natural antioxidants and their impact on beer flavor stability. Part 1: Forced-aging“. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 55 (1997), S. 83-89.
12. Lustig, S.: „Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess“. Technische Universität München, Fak. Brau, Lemi u. Milchw., Dissertation, 1994.
13. Gastl, M.: „Technologische Einflussnahme auf den Lipidabbau im Sinne einer Verbesserung der Geschmacksstabilität des Bieres“. Technische Universität München, Lehrstuhl der Technologie der Brauerei I und Getränke-technologie, Diss., 2006.
14. Drost, B.W.; Duidam, J.; Hoekstra, S.F.; Strating, J.: „Role of Individual Compounds in Beer Staling“. In: *MBAA Technical Quarterly* 11 (1974), S. 127-134.
15. Schieberle, P.: „Primary odorants of pale lager beer. Differences to other beers and changes during storage“. In: *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 193 (1991), S. 558-565.
16. Basarová, G.; Savel, J.; Janousek, J.; Cizková, H.: „Veränderung des Aminosäuregehaltes während der natürlichen Alterung des Bieres“. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 7/8 (1999), S. 112-118.
17. Schieberle, P.; Komarek, D.: „Changes in Key Aroma Compounds during Natural Beer Aging“. In: *ACS Symposium Series* 836 (2003), S. 70-79.
18. Ahrenst-Larsen, B.; Levin Hansen, H.: „Gaschromatographische Untersuchungen über die Geschmacksstabilität von Bier“. In: *BrewingScience* 16 (1963), S. 393-397.
19. Mikyska, A.; Krofta, K.; Danusa, H.; Culik, J.; Cejka, P.: „The Influence of Hopping on Formation of Carbonyl Compounds During Storage of Beer“. In: *Journal of the Institute of Brewing* 117 (2011), S. 47-54.
20. Zufall, C.; Wackerbauer, K.; Brandt, C.: „The Influence of Hop Products on Beer Flavour Stability“. In: *BrewingScience* 5/6 (2008), S. 113-120.
21. Woffenden, H.M.; Ames, J.M.; Chandra, S.; Anese, M.; Nicoli, M.C.: „Effect of kilning on the antioxidant and prooxidant activities of pale malts“. In: *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002), S. 4925-4933.
22. Maillard, M.-N.; Soum, M.-H.; Boivin, P.; Berset, C.: „Antioxidant Activity of Barley and Malt: Relationship with Phenolic Content“. In: *Lwt – Food Science and Technology* 29 (1996), S. 238-244.
23. Furukawa Suáreza, A.; Kunz, T.; Cortés Rodríguez, N.; MacKinlaya, J.; Hughesa, P.; Methner, E.-J.: „Impact of colour adjustment on flavour stability of pale lager beers with a range of distinct colouring agents“. In: *Food Chemistry* 125 (2011), S. 850-859.
24. Spitteller, P.; Kern, W.; Reiner, J.; Spitteller, G.: „Aldehyde lipid peroxidation products derived from linoleic acid“. In: *BBA – Biochimica et Biophysica Acta* 1531 (2001), S. 188-208.
25. Wurzbacher, M.: „Untersuchungen zum Einfluss antioxidativer Substanzen auf die Geschmacksstabilität des Bieres“. TU München, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Diss., 2011.
26. Thiele, E.: „Einfluss der Hefevitalität und der Gärparameter auf die Stoffwechselprodukte der Hefe und auf die Geschmacksstabilität“. TU München Dissertation, Diss., 2006.
27. Hartwig, A.: „Optimierung der Hefetechnologie mit dem Ziel einer Verbesserung der Geschmacksstabilität im Praxismaßstab“. TU München, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan, Diss., 2008.
28. Bushnell, S.E.; Guinard, J.-X.; Bam-

- forth, C.W.: „Effects of sulfur dioxide and polyvinylpyrrolidone on the flavor stability of beer as measured by sensory and chemical analysis“. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 61 (2003), S. 133-141.
29. Narziß, L.; Reicheneder, E.; Nothaft, H.: „Über den Schwefeldioxidgehalt des Bieres“. In: *BRAUWELT* 122 (1982), S. 502-519.
30. Guido, L.F.; Rodrigues, P.G.; Rodrigues, J.A.; Gonçalves, C.R.; Barros, A.A.: „The impact of the physiological condition of the pitching yeast on beer flavour stability: an industrial approach“. In: *Food Chemistry* 87 (2004), S. 187-193.
31. Dufour, J.P.: „Influence of industrial brewing and fermentation working conditions on beer sulfur dioxide level and flavor stability“. In: *Proceedings of the Congress – European Brewery Convention*, Lissabon (1991).
32. Tian, Y.-h.; Yang, Z.-x.; Wang, S.-q.: „Evaluation of Beer Antioxidants by Electron Spin Resonance“. In: *Liquor-making Science & Technology* 04 (2010).
33. Savel, J.: „A new kind of antioxidant test“. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 9/10 (2001), S. 206-208.
34. Drawert, E.; Krempl, H.; Sipos, S.: „Über das Redoxpotential des Bieres“. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 7 (1977), S. 197-204.
35. Uchida, M.; Ono, M.: „Improvement for Oxidative Flavor Stability of Beer – Role of OH-Radical in Beer Oxidation“. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 54 (1996), S. 198-204.
36. Anderson, M.L.; Outtrup, H.; Skibsted, H.: „Potential Antioxidants in Beer Assessed by ESR Spin Trapping“. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000), S. 3106-3111.
37. Methner, F.-J.; Kunz, T.; Müller, C.: „84. Beverage antioxidative index (BAX) – An advantageous tool for the evaluation of beer flavor stability“. *World Brewing Congress, Master Brewers Association of the Americas*, Portland, 2012.
38. Moll, M.: „Determination of antioxidants in brewing. Part 1 – Chemical Methods“. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 1/2 (2001), S. 29-32.
39. Moll, M.: „Determination of antioxidants in brewing. Part 2 – Physical Methods“. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 3/4 (2001), S. 64-69.
40. Eichhorn, P.: „Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres“. Technische Universität München, Fak. Brau Lemi u. Milchw., Diss., 1987.
41. Preuß, T.: „Technologische Maßnahmen zur Erzielung malzaromatischer dunkler Biere hoher Geschmacksstabilität nach Charakterisierung der Schlüsselaromastoffe in ausgewählten dunklen Bieren“. Technische Universität München, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan, Diss., 2001.
42. Back, W.: (Hrsg.): *Ausgewählte Kapitel der Brauereitechnologie*. 2. Aufl. Nürnberg, Fachverlag Hans Carl GmbH, 2008. ISBN 978-3-418-00802-8.
43. Piggott, J.R.; Techakriengkrai, I.: Pa-



- terson, A.; Taidi, B.: „Staling in two canned lager beers stored at different temperatures from sensory analyses and consumer ranking“. In: *Journal of the Institute of Brewing* 112 (2006), S. 28-35.
44. Vanderhaegen, B.; Neven, H.; Verachtert, H.; Derdelinckx, G.: „The chemistry of beer aging – a critical review“. In: *Food Chemistry* 95 (2006), S. 357–381.
45. Stephenson, W.H.; Bamforth, C.W.: „The impact of lightstruck and stale character in beers on their perceived quality. A consumer study“. In: *Journal of the Institute of Brewing* 108 (2002), S. 406-409.
46. Kunz, T.; Methner, F.-J.; Kappel, R.; Hüttermann, J.: „Verfahren zur Bestimmung des endogenen antioxidativen Potenzials von Getränken mittels ESR-Spektroskopie“. Technische Universität Berlin/Universität des Saarlandes, Offenlegungsschrift Deutsches Patent- und Markenamt Deutschland, Deutsche Patentanmeldung U30121. (2005) DE 10 2005 043 113 A1.
47. Drawert, F.; Kreml, H.; Sipos, S.: „Ein potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung der Reduktone im Bier“. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 8 (1977), S. 245-249.
48. Bolduc, M.-P.; Bazinet, L.; Lessard, J.; Chapuzet, J.-M.; Vuilleumard, J.-C.: „Electrochemical Modification of the Redox Potential of Pasteurized Milk and Its Evolution during Storage“. In: *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006), S. 4651-4657.
49. Stempfl, W.: „Bierflavour und Geschmacksstabilität, Sensorische und Analytische Überprüfung – Folge 2“. In: *Brauindustrie* 12 (1995), S. 1136-1139.
50. Burkert, J.: „Estimation of beer quality with different classes of reductones“. Technische Universität München, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan, Dissertation, 2005.
51. Franz, O.; Back, W.: „Stability index: A new approach to measure the flavor stability of beer“. In: *Technical quarterly – Master Brewers Association of the Americas* (2003), S. 20-24.