

L. Narziß, H. Miedaner und P. Eichhorn

Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres (Teil 1)

Es ist Stand des Wissens, daß die Alterung des Bieres auf die Bildung von Carbonylen zurückzuführen ist. Hierfür wurden verschiedene Bildungswege diskutiert und zum Teil experimentell bestätigt (1 – 8). Im Rahmen einer Dissertation (4) gelang es, eine Reihe von technologischen Faktoren beim Bierwerdegang und beim Abfüllen anhand der Entwicklung von Carbonylen bei der Bieralterung zu verfolgen und klare Erkenntnisse zu gewinnen. Die angewandte Analytik mittels HPLC ließ jedoch nur einen geringen Probendurchsatz zu. In der vorliegenden Arbeit sollte daher eine Analytik entwickelt werden, die eine hochselektive Erfassung der im Spurenbereich vorkommenden und meist sehr instabilen Carbonyle ermöglicht und die es erlaubt, Reihenuntersuchungen durchzuführen.

BC 25 Bier

(Descriptor: Geschmacksstabilität, Bieralterung, Carbonylbildung, GC-MS).

Descriptors: taste stability, staling, carbonyl formation, GC-MS).

Carbonylbestimmung mittels Gaschromatographie, Massenspektrometrie und SIM (Selected Ion Monitoring)

Bei der Aufbereitung der Proben werden die flüchtigen Aromastoffe mit Hilfe der Purge and Trap-Technik schonend auf einem Adsorptionsmittel (Tenax-GC) angereichert. Die an das Adsorptionsmittel gebundenen Aromastoffe werden in einem automatischen Probenaufgabensystem thermisch wieder freigesetzt und dem Gaschromatographen zugeführt. Trennsäule: I+W DB 5 Kapillarsäure (60 m), GC HP 5890, Temperaturprogramm 2 min bei 0 °C, mit 5 °C/min auf 170 °C, mit 25 °C/min auf 270 °C, 5 min bei 270 °C, Flow rate 0,7 ml/min, Gesamtdauer eines Laufes 60 min.

Das MS 5790 wird im „Selected Ion Monitoring“ Modus betrieben und ist damit wesentlich selektiver und empfindlicher als bei der Erfassung des Total-Ionen-Stromes (Abb. 1). Durch die SIM-Technik werden charakteristische Ionen aus dem Massenspektrum einer Substanz ausgewählt. Abb. 2 zeigt das Massenspektrum des 2-Nonanons.

Abb. 3 gibt ein übersichtliches SIM-Chromatogramm wieder. Wenn zur interessierenden Retentionszeit zwei Peaks auftreten, dann ist durch getrennte Darstellung der Spuren beider Ionen eine Identifizierung möglich. Dies vermittelt Abb. 4. Es stehen somit drei Kriterien zur Substanzerkennung zur Verfügung: die Retentionszeit, das Vorhandensein charakteristischer Massenbruchstücke und das richtige Größenverhältnis der Massenbruchstücke zueinander.

em. Prof. Dr. Ludwig Narziß, Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, TUM, 85350 Freising-Weihenstephan, Prof. Dr. Heinz Miedaner, Staatl. Brautechn. Prüf- und Versuchsanstalt Weihenstephan, 85350 Freising-Weihenstephan, Dr. Peter Eichhorn, Allgäuer Brauhaus AG, 87435 Kempten — Auszug aus der Dissertation von Dr. Peter Eichhorn 1991

Reproduzierbarkeit und Quantifizierung

Mittels der beschriebenen Analytik wurden 25 Carbonyle bestimmt. Die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen wurden durch Zumischung bekannter Konzentrationen in Bier geeicht.

Besonders bei den Dienalen liegen die Variationskoeffizienten über 10%, was möglicherweise seine Ursache in der sehr hohen Empfindlichkeit dieser doppelt ungesättigten Verbindungen haben dürfte. Es wurde dies in Kauf genommen, um die Tendenzen in der Entwicklung von Aromastoffen parallel zum Alterungs-flavour zu finden.

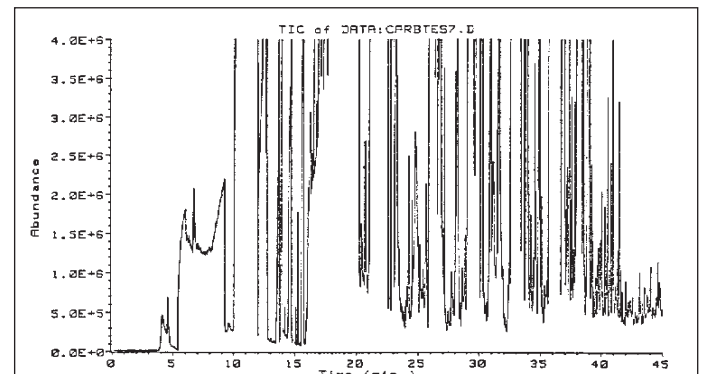


Abb. 1 Erfassung des Total-Ionen-Stromes

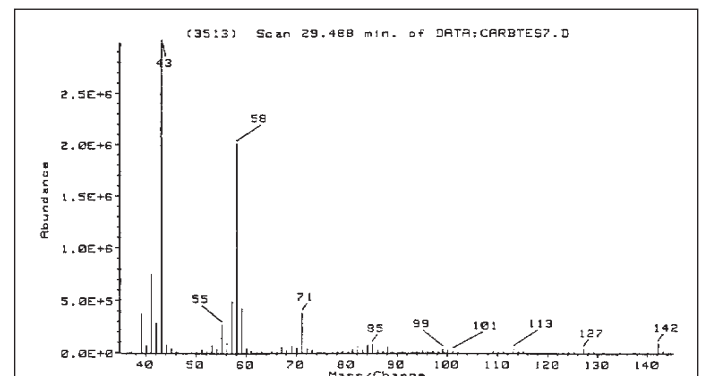


Abb. 2 Massenspektrum des 2-Nonanons

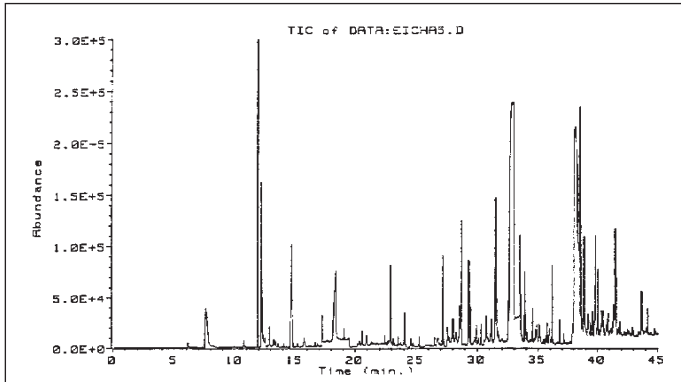


Abb. 3 SIM-Chromatogramm

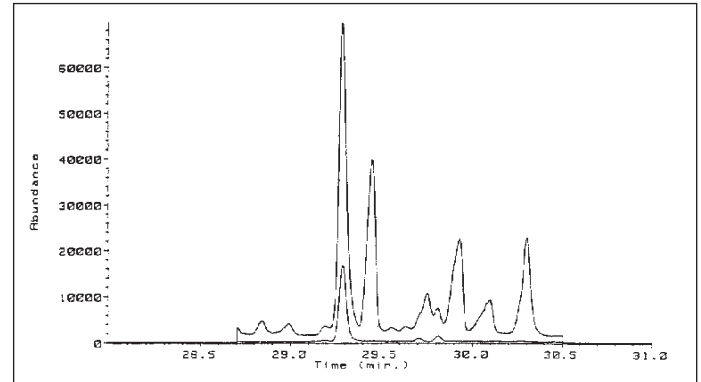


Abb. 4 Getrennte Darstellung der Spuren beider Ionen aus Abb. 3

Tabelle 1 Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Carbonyle im Bier

Aldehyde	VK%	Ketone	VK%
Pentanal	10,1	2-Pentanon	11,2
Hexanal	9,4	2-Hexanon	5,4
Heptanal	8,2	2-Heptanon	9,3
Octanal	7,6	2-Nonanon	12,7
Nonanal	8,4	2-Decanon	9,7
Decanal	6,7	2-Undecanon	10,6
Undecanal	14,2		

Enale	VK%	Dienale	VK%
t-2-Pentenal	10,3	t.t.2.4.Hexadienal	13,2
t-2-Hexenal	9,4	t.t.2.4.Heptadienal	12,4
t-2-Octenal	7,1	t.t.2.4.Octadienal	16,4
t-2-Nonenal	8,1	t.t.2.4.Nonadienal	17,9
t-2-Decenal	15,3	t.t.2.4.Decadienal	22,1
10-Undecenal	11,6	t.t.2.4.Undecadienal	21,2

Mit der vorgestellten, automatischen Analytik war es möglich, 4 – 6 Biere/Tag zu untersuchen.

Nachdem von den in Tabelle 1 aufgeführten Carbonylen nur wenige (Heptanal, Undecanal und 2-Pentanon) im Laufe der Alterung eine gesicherte Zunahme zeigten, wurden mit der am Institut vorhandenen Routineanalytik weitere Bieraromastoffe begleitend untersucht.

Die Methode der Bestimmung wasserdampfflüchtiger, mit Methylchlorid extrahierbarer Bieraromastoffe

Sie wurde mit gutem Erfolg bei zwei vorausgehenden Dissertationen (9, 10) angewendet. Mit den beiden verwendeten Säulen CW 20M und Ultra 2 wurden, massenspektrometrisch abgesichert, die in Tabelle 2 dargestellten wasserdampfflüchtigen Bieraromastoffe erhalten. Die Variationskoeffizienten wurden jeweils aus 10 identischen Läufen gewonnen.

Sensorische Untersuchungen

Ein ebenso wichtiges Kriterium wie die Aromastoffanalytik stellt bei der Suche nach den Alterungsindikatoren die Sensorik dar. Es

Tabelle 2 Wasserdampfflüchtige Bieraromastoffe – Auswertung der Substanzen

auf HP-CW 20 M	VK%	auf HP-Ultra 2	VK%	auf beiden Säulen	VK%
1-Octen-3-ol	13,3	1-Penten-3-ol	5,0	2-Furfurylalkohol	6,9
2-Acetyl-Pyrrol	15,8	2-Acetyl-Furan	9,3	gamma-Nonalacton	5,2
Essigsäurefurfurylester	27,2	3-Methyl-Butan-2-on	6,4	Geraniol	10,2
Nicotinsäureethylester	8,1	2-Methyl-Butanal	4,6	Caryophyllenoxid	7,9
gamma-Decalacton	12,2	3-Methyl-Butanal	4,5	Humulenepoxid II	6,7
		2-Furfural	2,2		
		Benzaldehyd	7,5		
		Phenylethanal	7,1		
		gamma-Hexalacton	10,0		
		gamma-Octalacton	13,1		
		gamma-Dodecalacton	6,9		
		Citronellol	11,1		
		Nerol	11,1		
		cis-Nerolidol	10,9		
		trans-Nerolidol	8,4		
		Humulenol II	7,9		
		Humulenepoxid I	7,1		
		Dihydroactinidiolid	14,6		
		6-Methyl-3,5-Heptadien-2-on	13,3		

war deshalb notwendig, für die Beurteilungen ein zuverlässiges, jedoch nicht zu kompliziertes Verkostungsschema für einen Kreis von ausgewählten Kostern zu entwickeln.

Das aufgestellte Alterungsschema wies vier Notenstufen 1 – 4 auf, jeweils nach den Kriterien Geruch, Trunk und Bittere. Die gewichtete Verkostung errechnete sich nach der Formel $(2 G + 2 T + B) : 5$. Zusätzlich hatte jeder Koster seine persönliche Akzeptanzgrenze anzugeben.

Die Zuordnung der Geschmackseindrücke zu den einzelnen Noten ist aus Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3 Bewertung nach dem Alterungsschema	
Note 1: Frisches Bier, ohne eine Spur von Alterung.	
Note 2:	Bier mit einer leichten Alterung, das aber bis auf einen geringen Verlust an Genußwert noch ohne Schwierigkeiten trinkbar ist.
Note 3:	Bier mit einer starken Alterungsnote, das nicht zum Weitertrinken anregt. Hier dürfte in etwa die Akzeptanzgrenze für den Verbraucher liegen.
Note 4:	Bier mit einer extrem ausgeprägten Alterung, die auch vom „Laien“ sofort als Off-Flavour erkannt wird. Diese Biere waren nicht zumutbar, da sie auch schon oftmals ihren Biercharakter verloren hatten. Sie zeigten zum Teil

Parallel dazu wurde auch eine Beurteilung der frischen und gealterten Biere nach DLG durchgeführt. Nachdem aber in die DLG-Bewertung alle sensorischen Mängel eingehen (also auch solche, die nicht von der Alterung herrühren), war eine Beurteilung des Alterungszustandes eines Bieres nach dem Verkostungsschema der DLG nicht eindeutig.

Lediglich bei den ersten Versuchsreihen wurden die Biere nach dem Beliebtheitsgrad (1 = am besten, Skala nach oben offen) beurteilt.

Orientierende Versuche zur Identifizierung von möglichen Indikatorcomponenten oder Leitsubstanzen für die Bieralterung

Ziel war es, aus der großen Anzahl an Aromastoffen einige wenige zu identifizieren, die sich parallel zur Bieralterung entwickeln. Es sollten Substanzen, die keine Tendenzen zeigten, bei späteren Untersuchungen nicht mehr erfaßt werden. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Indikatorcomponenten, die lediglich ein gleichsinniges Verhalten zur Entwicklung eines Fehlgeschmacks zeigen, ohne die direkte Ursache zu sein und Leitsubstanzen, die die eigentlichen Verursacher von Fehl aromen sind.

Versuchsaufbau

Zwei Exportbiere aus den beiden Brauereien A und B wurden nach Konstanz der Sauerstoffgehalte am Füller in 0,5 l-Euro-Flaschen entnommen und bei vier verschiedenen Temperaturen (0 °, 10 °, 20 °, 40 °C) bis zu maximal 14 Wochen dunkel gelagert. Zu den in Abb. 5 angegebenen Probenahmezeitpunkten wurden die Biere nach dem Alterungsschema verkostet und auf Carbonyl-, Bieraromastoffe und Stickstoff-Heterocyclen untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse von Bier A (O_2 am Füller-Einlauf

0,12 mg/1, Gesamt- O_2 in der Flasche 0,53 mg/1) und Bier B (O_2 am Füller-Einlauf 0,15 mg/1, Gesamt- O_2 0,46 mg/1) sind in den Abbildungen 5 – 12 dargestellt.

Nach Abb. 5 und 6 fiel die gewichtete Verkostung nach dem Alterungsschema bei Bier A deutlich besser aus als bei Bier B. Nachdem der Sauerstoffgehalt des Bieres B eher günstiger lag als bei Bier A ist die schlechtere Geschmacksstabilität von Bier B sicher in seiner Zusammensetzung, gegeben vornehmlich durch die Technologie bedingt. Es war allerdings aus anderen Untersuchungen bekannt, daß Bier A einen höheren SO_2 -Gehalt als Bier B aufwies. Von den Aromastoffen zeigten die Carbonyl-Heptanal und Undecanal ein jeweils unterschiedliches Verhalten. Heptanal nahm nach Abb. 7 und 8 während der Bierlagerung zu, Undecanal dagegen ab. Die Bewegung des Heptanals spiegelte aber die organoleptischen Unterschiede zwischen den Bieren A und B nicht wieder.

Die wasserdampfvlüchtigen Bieraromastoffe zeigten dagegen deutlichere Tendenzen auf: Abb. 9 und 10 am Beispiel des γ -Nonalactons lassen eine stärkere Mehrung bei Bier B erkennen, ebenso war der Anstieg des 2-Furfurals nach Abb. 11 und 12 bei Bier B wesentlich höher. Der Nicotinsäureethylester entwickelte sich etwa gleichförmig und ließ keine erwarteten Unterschiede erkennen. Der Essigsäure-Furfurylester nahm bei der Lagerung des Bieres ab.

Die Analyse der Stickstoff-Heterocyclen ergab bei keiner Temperatur und zu keiner Zeit Tendenzen zur Bieralterung. Das Malzoxazin erfuhr eine Abnahme über die Lagerzeit.

Untersuchungen über den Einfluß von Sauerstoff bei der Würzebereitung auf die Geschmacksstabilität von Bieren aus einer Pilotanlage (11)

In der Pilotanlage des Lehrstuhls (10 kg Schüttung, 60 l Würze, Gärung im 30 l-Gärtank) wurden unter sonst gleichen Bedingungen Sude wie folgt hergestellt (Tabelle 4):

Die Biere wurden frisch und nach einer Lagerung von 2 Wochen

Tabelle 4 Sudbedingungen der Versuchsbiere	
Bier 1	begast mit N_2 beim Maischen mit 10 l/kg Maische und h
Bier 2	Standardsud
Bier 3	belüftet beim Maischen und Abläutern mit 10 l/kg Maische und h
Bier 4	belüftet beim Maischen mit 25 l/kg Maische und h
Bier 5	belüftet beim Abläutern mit 10 l/kg Würze und h
Bier 6	belüftet beim Maischen und Abläutern mit 25 l/kg und

bei 40 °C verkostet und analysiert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 13, 14 und 15 dargestellt.

Die Qualität der Biere verschlechterte sich mit zunehmender Sauerstoffbelastung deutlich. Dementsprechend nahmen die Gehalte an typischen Alterungskomponenten zu. Um der Übersichtlichkeit willen sind in Abb. 14 nur die gealterten Biere 1 und 6, in Abb. 15 die Veränderungen bei Bier 6 vom frischen zum gealterten Zustand aufgeführt.

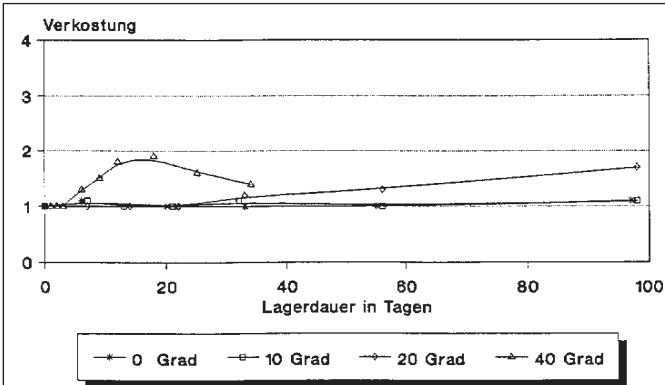


Abb. 5 Gewichtete Verkostung nach dem Alterungsschema Bier A

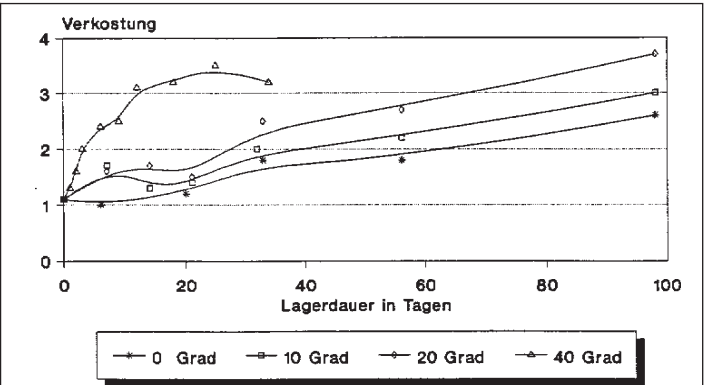


Abb. 6 Gewichtete Verkostung nach dem Alterungsschema Bier B

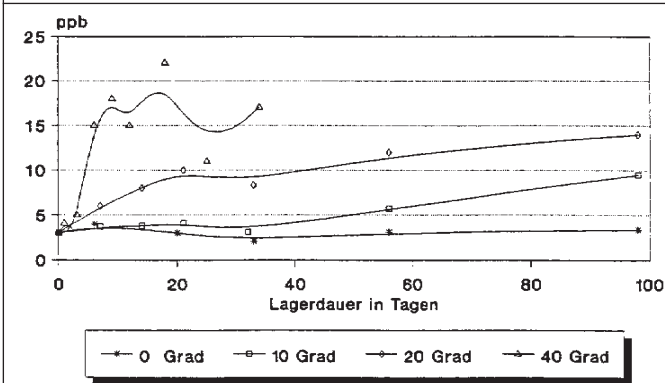


Abb. 7 Carbonyle während der Bieralterung – Heptanal: Bier A

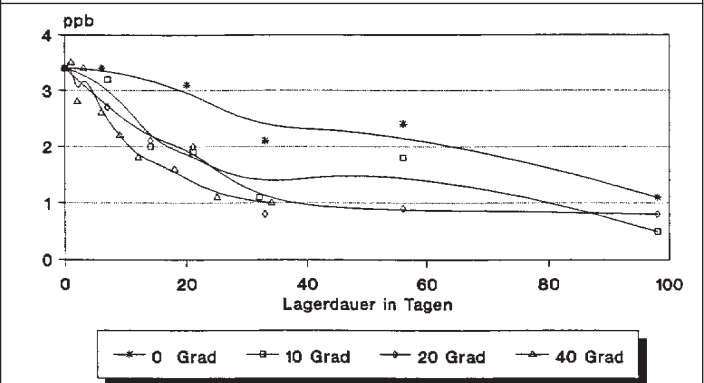


Abb. 8 Carbonyle während der Bieralterung – Undecanal: Bier A

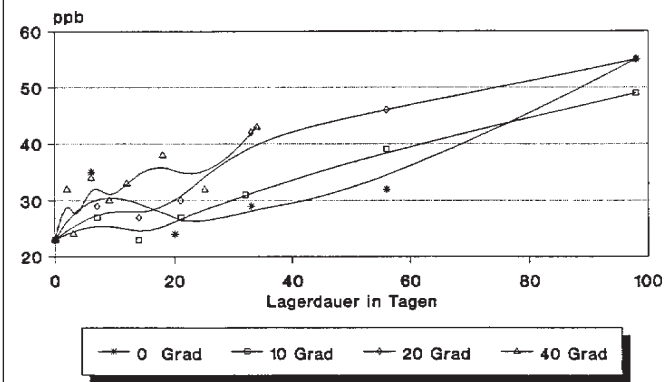


Abb. 9 Wasserflüchtige Aromastoffe – gamma-Nonalacton Bier A

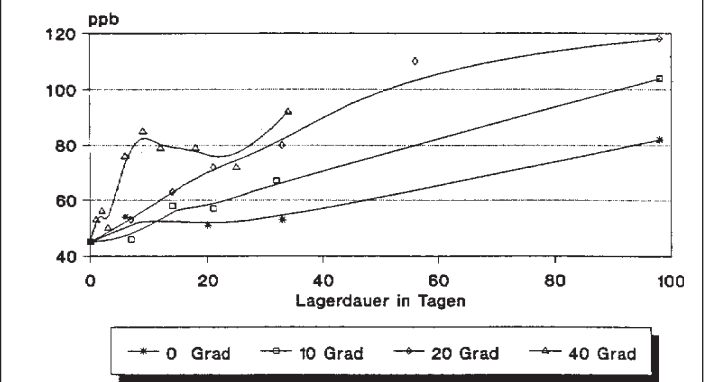


Abb. 10 Wasserflüchtige Aromastoffe – gamma-Nonalacton Bier B

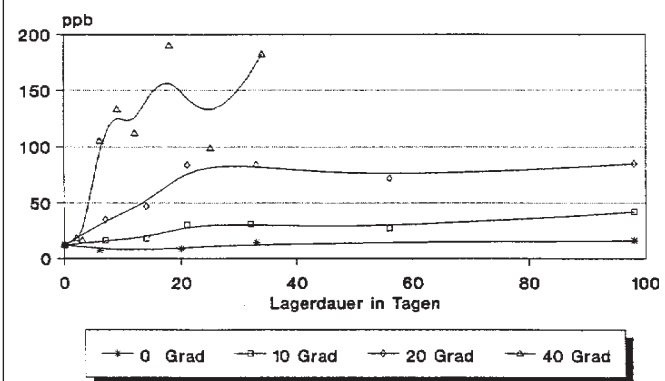


Abb. 11 Wasserflüchtige Aromastoffe – 2-Furfural Bier A

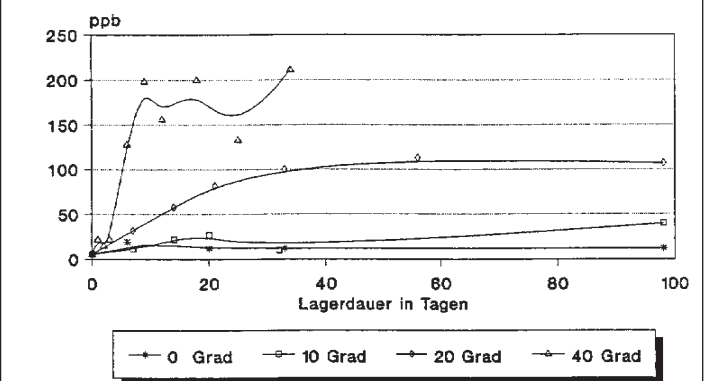


Abb. 12 Wasserflüchtige Aromastoffe – 2-Furfural Bier B

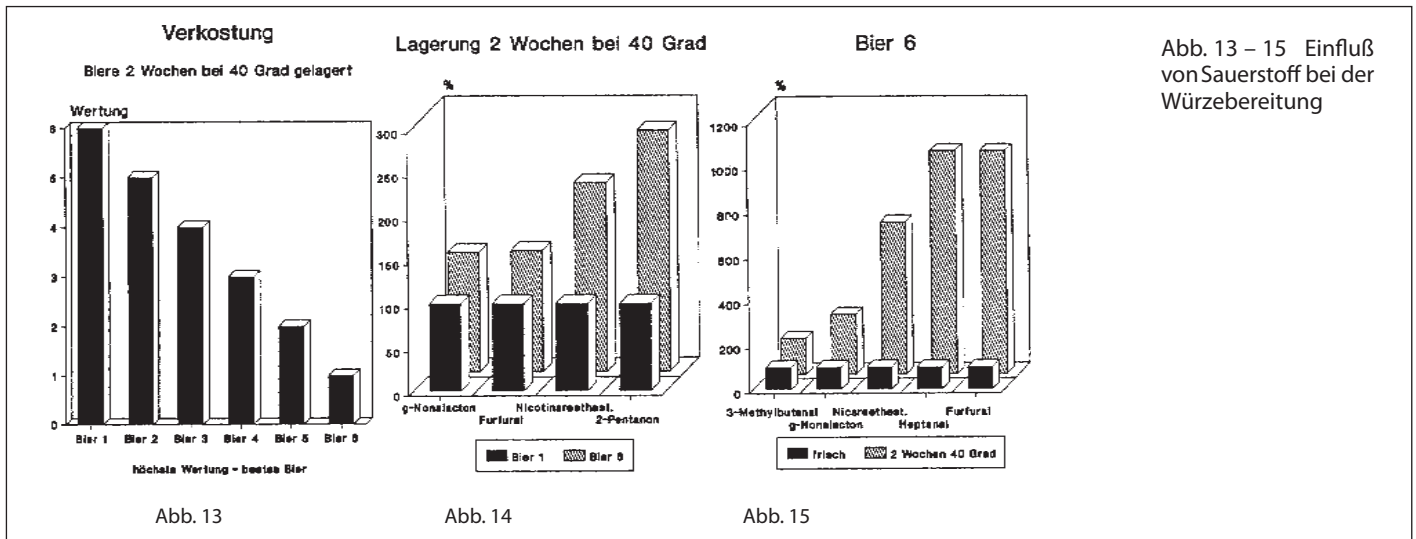


Abb. 13 – 15 Einfluß von Sauerstoff bei der Würzebereitung

Untersuchung von Bieren, die wegen Alterungsgeschmacks vom Konsumenten beanstandet wurden (11)

Jeweils zwei Pils- und zwei Exportbiere, von denen die 6 Wochen alten (A – D) etwas, die 12 Wochen alten (E – H) dagegen extrem gealtert waren und Beanstandung fanden, wurden analysiert und verkostet. Die Ergebnisse der analysierten Biere sind in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5 Biere unterschiedlichen Altersgrades								
Bier	A	B	C	D	E	F	G	H
Alter: Wochen	6	6	6	6	12	12	12	12
Kostprobe (1 = am besten)	1	3	2	2	6	7	5	5
<u>Bieraromastoffe ppb</u>								
3-Methyl-Butanal	13	10	11	18	35	34	36	28
2-Furfural	11	7	9	11	60	29	62	37
Benzaldehyd	3	1	1	4	9	8	11	6
Phenylethanal	23	22	22	23	86	76	76	73
Nicotinsäureethylester	6	4	2	3	20	14	19	14
γ -Hexalacton	7	5	8	6	20	32	10	17
γ -Nonalacton	34	32	29	33	51	47	48	46
2-Acetyl-Pyrrol	80	70	92	82	100	162	146	123

Die Unterschiede in den aufgeführten Aromakomponenten sind eindeutig.

Vergleich eines defekten Hefeweizenbieres (B) zu einer Normalprobe (A)

Das beanstandete Bier hatte einen O_2 -Gehalt von 3 mg/l, der durch die folgende Kurzzeiterhitzung umgesetzt wurde. Bereits das frisch abgefüllte Bier B verzeichnete einen Alterungsgeschmack. Dennoch wurden beide Biere einem forcierten Alterungstest unterworfen. Die Ergebnisse gibt Tabelle 6 wieder.

Es besteht wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen der Sensorik und den Alterungskomponenten im Bier.

Die Ergebnisse dieser orientierenden Versuche ließen erkennen, daß die Carbonyl-Analyse nach der Purge- und Trap-Methode nur bei Heptanal eine Tendenz zum Alterungsgeschmack erkennen ließ. Die Summe der Carbonyle war in geschmacklich besonders gealterten Bieren im Durchschnitt höher als bei nicht gealterten. Über längere Lagerzeiten betrachtet ergab die Summe der Carbonyle trotz zunehmenden Alterungsgeschmacks nach anfänglichem Ansteigen der Werte wieder ein Absinken.

Von den wasserdampflichen Bieraromastoffen zeigten mehrere Komponenten eine gute Korrelation zum Alterungsgeschmack. Von der Lagerzeit, aber auch von der Temperatur abhängig waren Nicotinsäureethylester, 2-Furfural, γ -Nonalacton und 3-Methyl-Butanal. Von höheren Sauerstoffgehalten im Bier beeinflusst waren Benzaldehyd, Phenylethanal und wiederum 3-Methyl-Butanal. Der Essigsäureethylester zeigte dagegen eine Abnahme im Fortgang der Bieralterung.

Die N-Heterocyclen zeigten, abgesehen von Einzelversuchen in der Gesamtbetrachtung, keine Tendenzen zum Alterungsgeschmack.

Tabelle 6 Vergleich eines normalen obergärigen Bieres (A) mit einem O_2 -belasteten Bier (B)				
Bier Bezeichnung	A frisch: normal	B frisch: O_2 -belastet	C forciert: normal	D forciert: O_2 -belastet
Kostprobe (1 – 7)	1	5	2	7
<u>Bieraromastoffe ppb</u>				
3-Methyl-Butanal	6	24	9	33
2-Furfural	27	44	136	230
Benzaldehyd	3	13	3	13
Phenylethanal	15	53	23	64
Nicotinsäureethylester	9	9	19	22
γ -Nonalacton	57	51	64	62

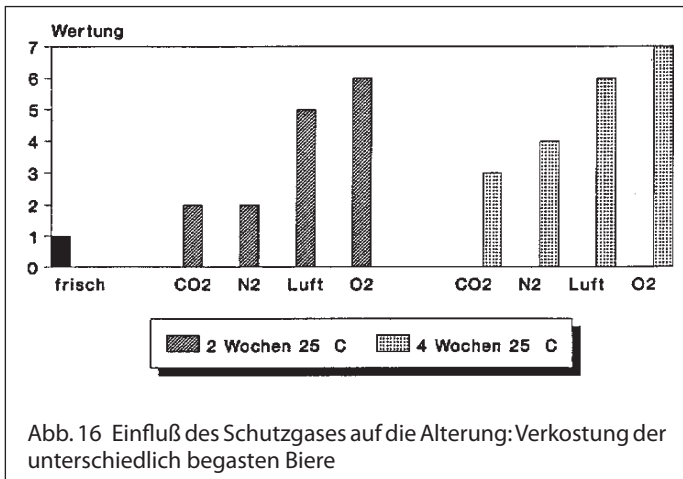


Abb. 16 Einfluss des Schutzgases auf die Alterung: Verkostung der unterschiedlich begasten Biere

Untersuchung des Einflusses technologischer Parameter auf die Geschmacksstabilität

Aufgabe dieser Versuchsreihe war die Darstellung des Einflusses verschiedener Spanngase beim Befüllen und beim Lagern in 10-1-Containern. Das Versuchsmaterial war frisch filtriertes Pils, die Spanngase (2 bar Ü) waren CO₂, N₂, Luft und O₂. Hierdurch gab sich nach dem Befüllen der Container mit 8 l Bier (2 l Gasraum) und anschließendem Schütteln folgender O₂-Gehalt: CO₂: 0,44 mg/l, N₂: 0,45 mg/l, Luft 7,3 mg/l, O₂: 21,8 mg/l. Die Verkostung der Biere ergab die in Abb. 16 dargestellte Bewertung.

Von den wasserdampflichen Bieraromastoffen nahmen einige mit steigender Sauerstoffbelastung und zunehmender Lagerzeit sehr stark zu. Zu diesen Komponenten gehören:

Benzaldehyd, 3-Methyl-Butanal, 3-Methyl-Butan-2-on, Nicotinsäureethylester, Phenylethanal, 2-Furfural, 2-Methyl-Butanal, γ -Nonalacton

Abb. 17 gibt die Entwicklung der Alterungskomponenten (4 Wochen bei 25°C) im Vergleich zum frischen Bier wieder. Hierbei fand der Versuch mit O₂ als Spanngas um der Übersichtlichkeit der Darstellung willen keine Berücksichtigung.

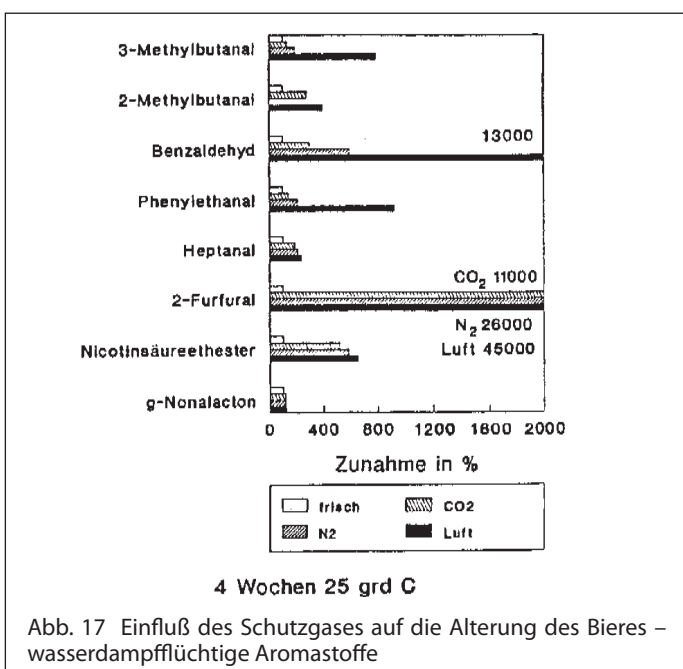


Abb. 17 Einfluss des Schutzgases auf die Alterung des Bieres – wasserdampfliche Aromastoffe

Unter CO₂ und N₂ ergaben sich in 4 Wochen vergleichsweise nur relativ geringe Veränderungen, die sich bei N₂ eher etwas ungünstiger gestalteten.

Bei den stark sauerstoffbelasteten Biere (wie schon zuvor beim beanstandeten Weißbier) waren große Zunahmen von Benzaldehyd, Phenylethanal und 3-Methyl-Butanal gegeben, während Nicotinsäureethylester und γ -Nonalacton mit deutlich schwächeren Zunahmen reagieren und in ihrer Bildung mehr von Temperatur und Zeit abhängig sind.

Die in den bisherigen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten der wasserdampflichen Bieraromastoffe waren Anlaß für die Einführung von drei Gruppen von Indikatoren, die in der Folge dieser Arbeit als Wärmeindikatoren (W), Sauerstoffindikatoren (S) und Alterungsindikatoren (A) bezeichnet werden. Es handelt sich dabei um:

Wärmeindikatoren

- 2-Furfural
- Nicotinsäureethylester
- γ -Nonalacton

Sauerstoffindikatoren

- 2-Methyl-Butanal
- 3-Methyl-Butanal
- Benzaldehyd
- Phenylethanal

Alterungsindikatoren

- alle Wärmeindikatoren
- alle Sauerstoffindikatoren
- 3-Methyl-Butan-2-on

Der Einfluß der (teilweisen) Kühltrubentfernung mittels Flotation auf die Geschmacksstabilität

Die Biere (jeweils mit und ohne Flotation) stammten aus drei verschiedenen Brauereien. Die Flotation wurde bei einer Temperatur von 8 °C über eine Zeit von 6 – 8 Stunden durchgeführt. Die Verkostung erfolgte jeweils nach dem Alterungsschema, die Analyse der Bieraromastoffe mittels Wasserdampfdestillation und Methylchloridextraktion. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Es ging aus diesen Versuchen hervor, daß Biere aus flotierten Würzen eine bessere Geschmacksstabilität aufwiesen als diejenigen aus nicht flotierten. Diese Ergebnisse wurden jüngst – bei Einsatz jeweils von frisch assimilierter Hefe nicht bestätigt (12); im vorliegenden Fall waren sie eindeutig.

Der Einfluß einer PVPP-Stabilisierung und der Flaschenfarbe auf die Geschmacksstabilität

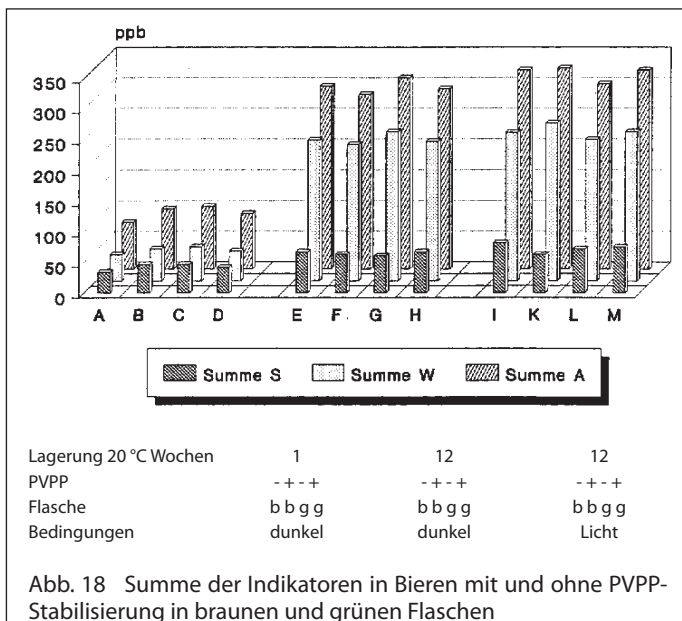
Biere ohne und mit 50 g/hl PVPP wurden jeweils auf grüne und braune 0,5 l-Flaschen abgefüllt. Nach 3-monatiger Lagerung bei 20 °C mit und ohne Belichtung erfolgten Kostprobe und Analyse der Aromastoffe.

Die Ergebnisse der Summe der Indikatoren zeigt Abb. 18.

Ein Einfluß der PVPP-Behandlung war organoleptisch und analytisch nicht eindeutig erkennbar. Die Lagerung in grünen Flaschen war nur unter Lichteinfluß nachteilig (leichter Lichtgeruch). Es waren aber unter Lichteinfluß – unabhängig von der Flaschenfarbe etwas mehr Alterungskomponenten gegeben.

Tabelle 7 Flotation und Geschmacksstabilität (Bieraromastoffe in ppb)

Brauerei Lagerbedingungen Flotation	A 4 Monate 10 – 15 °C		B 6 Monate 5 – 10 °C		C 6 Monate 10 – 15 °C	
	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne
2-Methyl-Butan-2-on (A)	3,0	Sp.	1,8	1,9	Sp.	Sp.
2-Methyl-Butanal (A, S)	15,5	54,5	24,4	30,1	37,2	43,2
3-Methyl-Butanal (A, S)	9,6	5,7	10,0	11,3	4,6	15,7
2-Furfural (A, W)	15,2	21,0	23,8	28,1	42,6	59,0
Benzaldehyd (A, S)	0,5	Sp.	0,8	0,5	0,5	4,0
Phenylethanal (A, S)	28,4	15,5	28,8	30,0	12,0	34,1
Nicotinsäureethylester (A, W)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
γ-Nonalacton (A, W)	37,5	41,6	43,2	36,7	56,5	53,0
Summe W	53	63	67	65	99	125
Summe S	54	76	64	72	54	97
Summe A	110	138	133	139	153	222
Gewichtete Verkostung (1 = frisch, 4 = extrem gealtert)	1,4	2,3	1,2	2,1	2,0	3,1
Akzeptanz %	100	80	100	60	100	20



Versuche zur definierten Alterung von hellem und dunklem Bier

Das Ziel dieser Versuchsreihe war, die Einflüsse einiger physikalischer Einflußparameter (Temperatur, Zeit, Bewegung und Licht) im Hinblick auf Sensorik und die Bildung von Alterungskomponenten zu beleuchten.

Als Probenmaterial dienten je ein helles und ein dunkles Exportbier. Das dunkle Bier war ohne die Verwendung von Farbmalz bzw. Farbebier hergestellt worden.

Die Ergebnisse beim dunklen Bier sind in Tabelle 8 dargestellt.

Das frische Bier A und das geschüttelte Bier B zeigten bei der Verkostung keine Unterschiede. Die bei 40 °C gelagerten Biere C und D verschlechterten sich mit zunehmender Lagerdauer in sämtlichen Beurteilungspunkten. Vorhergehendes Schütteln verstärkte diese Tendenz. Bemerkenswert sind die auf das dunkle Malz zurückzuführenden erhöhten Werte von 2-Acetylfuran und 2-Acetylpyrrol.

Die Ergebnisse beim hellen Bier zeigt Tabelle 9.

Tabelle 8 Definierte Alterung von dunklem Exportbier (Aromastoffe ppb)

Bier	A	B	C	D	E	F
Schütteln	-	24 h 20 °C	-	-	24 h	24 h
Lagerung Wochen 40 °C	-	-	1	2	1	2
Acetylfuran	66	57	-	78	82	81
Acetylpyrrol	198	195	-	543	406	831
3-Methyl-Butan-2-on (A)	1,7	1,7	-	3,7	2,3	3,7
2-Methyl-Butanal (A, S)	14	12	-	28	23	28
3-Methyl-Butanal (A, S)	13	12	-	43	32	44
2-Furfural (A, W)	9	Sp.	-	341	221	347
Benzaldehyd (A, S)	1,1	1,3	-	3,1	7,0	3,6
Phenylethanal (A, S)	46	39	-	78	73	82
γ-Nonalacton (A, W)	27	24	-	30	34	33
Σ W	36	24	-	371	255	380
Σ S	73	64	-	151	135	157
Σ A	111	89	-	525	392	541
Gewichtete Verkostung:	1,0	1,0	1,4	2,4	2,1	2,7
Akzeptanz %	100	100	100	60	100	20

Tabelle 9 Definierte Alterung von hellem Exportbier (Aromastoffe ppb)

Bier	G	H	I	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
Schütteln	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+
Lagerung Wochen 40 °C	-	-	1	2	1	2	-	-	1	2	1	2
Lichte Woche 25 °C							+	+	+	+	+	+
Acetylpyrrol	137	144	256	310	473	323	355	370	604	643	543	1166
3-Methyl-Butan-2-on (A)	4,5	Sp.	1,8	4,2	3,7	3,7	5,4	3,1	4,2	4,3	4,0	Sp.
2-Methyl-Butanal (A, S)	11,6	8,6	4,5	6,7	12,2	6,4	6,1	11,9	6,0	7,5	8,3	5,1
3-Methyl-Butanal (A, S)	6,9	4,4	7,7	10,8	7,7	10,3	9,9	6,9	10,1	10,4	11,7	7,1
2-Furfural (A, W)	5,2	3,9	110	204	113	147	36,3	20,0	132	217	179	133
Benzaldehyd (A, S)	0,5	1,1	2,3	0,5	Sp.	0,4	1,0	0,5	0,4	0,7	1,1	0,5
Phenylethanal (A, S)	11,4	9,2	16,0	29,0	21,4	27,6	21,0	16,8	27,6	30,6	28,4	39,8
Nicotinsäureethylester (A, W)	Sp.	Sp.	12,1	28,6	13,7	23,1	6,8	6,0	18,5	30,5	18,5	43,5
γ-Nonalacton (A, W)	29,6	34,3	40,6	51,7	43,2	50,6	33,2	37,1	47,1	55,9	48,5	87,4
Σ W	35	38	163	284	170	221	76	63	198	303	246	264
Σ S	30	23	31	47	41	45	38	36	44	49	49	52
Σ A	70	61	195	335	215	260	120	102	246	356	299	316
Gewichtete Verkostung	1,0	1,1	1,9	2,1	2,5	3,1	2,4	2,4	2,2	3,2	2,7	2,9
Akzeptanz in %	100	100	100	100	20	0	100	60	80	0	40	0

Die Alterungsparameter wirkten in der Reihenfolge, Bewegung, Temperaturbelastung und Sonnenlicht auf die Biere ein. Das frische Bier G und das geschüttelte Bier H unterschieden sich bei der Verkostung fast nicht; lediglich die Bittere hatte eine leichte Verschlechterung erfahren, ohne dabei „gealtert“ zu wirken. Die Lagerung bei 40 °C ergab bei den Bieren I und K mit längerer Dauer – wie schon beim dunklen Bier – schlechtere Bewertungen, was sich beim vorherigen Schütteln bei den Bieren L und M weiter zum Negativen hin veränderte. Die Biere L und M wurden als nicht mehr trinkbar angesehen. Die reine Belichtung des Bieres N und das vorherige Schütteln bei Bier O ergab identische Verschlechterungen. Die längere Lagerung bei 40 °C wirkte sich auch oder gerade bei Belichtung schlechter aus. Die Biere Q, R und S wurden nicht mehr akzeptiert.

Die wasserdampflichen Bieraromastoffe gehen mit dieser Entwicklung einher. Neben den als Alterungskomponenten bezeichneten war auch das 2-Acetylpyrrol durch eine starke Zunahme bei der längeren Lagerung, verstärkt durch Bewegung

und Belichtung gekennzeichnet.

Es ergab sich keine ganz eindeutige Beziehung zwischen der gewichteten Verkostung und der Summe der Indikatoren. Diese letzteren scheinen für eine relative Bewertung der Geschmacksstabilität zwar gut geeignet zu sein, für eine absolute Aussage nicht unbedingt zutreffend. Das dunkle Bier zeigte eher eine bessere Geschmacksstabilität als das helle.

Untersuchung von sehr alten Bieren

Diese war deshalb von besonderem Interesse, da hier die Entwicklung der möglichen Alterungsindikatoren auf lange Sicht überprüft werden konnte.

Es handelte sich hierbei um 4 Biere (A – D), die jeweils 19 Jahre alt waren.

Die Biere E und F stammten aus der gleichen Brauerei; sie waren 2 1/2 bzw. 5 Jahre alt und mit rund 50% Rohfrucht hergestellt.

Tabelle 10 Untersuchung sehr alter Biere (Aromastoffe ppb)

	A	B	C	D	E	F
Alter Jahre	19	19	19	19	2 1/2	5
Sorte	Export	Export	Pils	Diät	Lager	Lager
Gebinde	Dose 0,3 l	Flasche 0,3 l			Flasche 0,66 l	
2-Acetylfuran	34,0	32,8	33,1	49,9	9,5	9,9
2-Acetylpyrrol	88	112	110	125	157	197
3-Methyl-Butan-2-on (A)	13,5	15,6	20,4	10,0	8,3	Sp.
2-Methyl-Butanal (A, S)	106	48	44	155	184	155
3-Methyl-Butanal (A, S)	79,8	44,5	26,8	90,6	28,5	15,0
2-Furfural (A, W)	2273	1850	2196	2875	1387	1250
Benzaldehyd (A, S)	1,9	1,3	1,9	1,4	5,1	3,4
Phenylethanal (A, S)	80	75	35	104	30	26
Nicotinsäureethylester (A, W)	743	660	408	570	181	157
γ-Nonalacton (A, W)	62	60	143	69	130	116
Σ W	3078	2569	2748	3514	1698	1522
Σ S	267	168	107	351	247	199
Σ A	3359	2753	2876	3875	1953	1722
Gewichtete Verkostung	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Akzeptanz %	0	0	0	0	0	0

Die genauen Lagerbedingungen der Biere sind nicht bekannt, sie wurden die meiste Zeit in einem dunklen Keller aufbewahrt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 10.

Die Verkostung nach dem Alterungsschema ergab für alle Biere in allen Kriterien die Bewertung 4,0. Alle Biere waren extrem oxidiert und erinnerten in ihrem Geruch an Sherry. Der Geschmack war ebenfalls sherryartig und daneben brenzlich süßlich. Eine Bittere war nicht mehr feststellbar.

Die wasserdampfflüchtigen Bieraromastoffe ergaben bezüglich der Alterungsindikatoren extrem hohe Werte, die allenfalls als Vergleich des „überhaupt Möglichen“ zu den Ergebnissen der anderen Versuchsreihen dienen können. Es waren weder die Bedingungen beim Abfüllen noch die der Lagerung des abgefüllten Bieres nachvollziehbar.

Während Acetylfuran und Acetylpyrrol niedriger lagen als bei den Alterungsversuchen des vorigen Kapitels, ließen sich nur bei Nicotinsäureethylester und 2-Furfural, bei einigen Bieren auch bei 2-Methyl-Butanal sehr hohe, dem Alterungseindruck entsprechende Werte feststellen. Die anderen Alterungskomponenten waren zwar auch erhöht, aber nicht im selben Ausmaß wie die genannten.

(Manuskripteingang: 9. März 1999)

Zusammenfassung und Literatur folgen in Teil 2 des Artikels, der für Heft 5/6, 1999, vorgesehen ist.