



*Forschungsthema*

**Beurteilung der Alterungsstabilität heller Vollbiere  
basierend auf der Charakterisierung von Bildungs- und  
Freisetzungsmechanismen von Carbonyladdukten  
bzw. aromarelevanten Carbonylen**



*Förderkennzeichen*  
20151 N



*Forschungsstelle(n)*

Forschungsinstitut für Rohstoffe und Getränkeanalytik, VLB  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan, Lehrstuhl für Brau- und  
Getränketechnologie, TUM

*Kontakt*

Dr.-Ing. Nils Rettberg, rettberg@vlb-berlin.org

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

*Bewilligungszeitraum*

01.02.2019 bis 31.07.2021

## Projektzusammenfassung



**WISSEN  
SCHAFFT  
QUALITÄT**





**VLB**  
BERLIN

## Impressum

### Herausgeber:

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.  
Forschungskoordination - Gerhard Andreas Schreiber  
Seestraße 13, 13353 Berlin, Deutschland

Vereinsregister-Nr.: 24043 NZ, Amtsgericht Berlin-Charlottenburg

[www.vlb-berlin.org](http://www.vlb-berlin.org)

Alle Rechte vorbehalten, sofern im Text nicht anders angegeben.  
Kein Teil des Berichts darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert werden.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen in Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

All rights reserved (including those of translation into other languages).  
No part of this report may be reproduced in any form.

Projekttitel	Beurteilung der Alterungsstabilität heller Vollbiere basierend auf der Charakterisierung von Bildungs- und Freisetzungsmechanismen von	
Förderkennzeichen	20151 N	
Projektlaufzeit	Ende 31.07.2021	Start 01.02.2019



**VLB**  
BERLIN

## Hintergrund

Die sensorische Stabilität von Bier während seiner Alterung (Alterungsstabilität) beschäftigt die Braubranche seit mindestens fünf Dekaden. Während die mikrobiologische und kolloidale Stabilität heutiger Produkte im Rahmen des Mindesthaltbarkeitsdatums weitestgehend gegeben sind, sind sensorische Veränderungen trotz zahlreicher Verbesserungen der Bierherstellung häufig bereits wenige Wochen nach Abfüllung erkennbar. Dabei ist aber hervorzuheben, dass sich die sensorischen Veränderungen immer stärker von den in grundlegenden Arbeiten formulierten, bekannten und akzeptierten Beschreibungen entfernen. So wird heutzutage der Rückgang der Bittere und eine Veränderung des Aromaprofils beobachtet, einige ehemals gebräuchliche Attribute wie z. B. karamell- bzw. toffeeartig oder ledrig finden heute kaum noch Anwendung.

Die Alterungsstabilität von hellen Vollbieren ist dabei aufgrund ihrer großen Beliebtheit und aufgrund ihres schlanken Charakters besonders relevant.

## Problemstellung

Bier ist ein komplexes Gemisch hunderter Inhaltsstoffe, deren Einzelkonzentrationen zu einem gewissen Anteil rezept-, technologie- bzw. brauereispezifisch sind und während der Herstellung bzw. Lagerung durch (bio-) chemische Reaktionen Veränderungen erfahren. Das Grundproblem beim Versuch eine direkte Verbindung zwischen praktischer Brauereitechnologie, sensorischer Produktqualität und chemisch-technischer Analytik herzustellen, ist die Vielzahl der Variablen aller genannten Teilbereiche. Aus der Vielzahl der Bieraromastoffe nimmt die Gruppe der Carbonylverbindungen eine Sonderstellung ein. Viele Carbonyle sind bereits in Spuren aromaaktiv, ihre Konzentration steigt während der Bieralterung mehrheitlich an und korreliert mit geschmacklichen Veränderungen.

Unklar war lange, welche Bindungspartner der Carbonyle neben  $\text{SO}_2$  hierbei eine wesentliche Rolle spielen. Arbeiten von Baert et al. zeigten, dass Cystein-Addukte (sog. 2-substituierte 1,3-Thiazolidin-4-carbonsäuren) hierbei besonders relevant sein könnten. Um diese Alterungsstabilität heller Vollbiere frühzeitig vorherzusagen, stellten diese gebundenen Aldehyde eine vielversprechende Stoffgruppe dar und wurden im Rahmen des durchgeführten Forschungsvorhabens näher betrachtet.

## Problemlösung

Die Aromaaktivität von 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal, Methional, Phenylethanal und (E)-2-Nonenal wurde als sehr hoch bestimmt. Nach Etablierung einer HS-SPME-GC-MS-Methode zur Bestimmung freier und gebundener Aldehyde nach Derivatisierung mittels PFBHA konnten durch Messungen von Alterungsversuchen heller Vollbiere eine Korrelation zwischen löslichem N, freien und gebundenen Aldehyden detektiert werden. Der Gehalt an freien Aldehyden stieg über die Alterung an, während der Gehalt an gebundenen Aldehyden abnahm.

Basierend auf Verkostungen von unterschiedlich stark gealterten hellen Vollbieren wurden bestehende Sensorik-Schemata modifiziert und die Aussagekraft von sensorischen Attributen, die im Zusammenhang mit der Alterung heller Vollbiere stehen, bewertet. Als besonders aussagekräftig wurden fruchtig, süßlich, cardboard, beerig, brotig und sherry bewertet.

Zusätzlich konnten ausreichende Mengen der Cystein-Addukte von 2-Methylpropanal, Methional, Benzaldehyd, Phenethylacetaldehyd, Hexanal und Furfural synthetisiert werden. Mithilfe einer zunächst generischen UPLC-Q-ToF Messmethode wurden die Retentionszeiten der Cystein-Addukte ermittelt und die Molekül- und Fragmentspektren aufgezeichnet. Für alle Analyten konnte eine lineare Kalibrierung im Arbeitsbereich von 0.5-10 µg/L erstellt werden. Die Analyse von frischen und gealterten hellen Vollbieren zeigte, dass die 2-substituierten 1,3-Thiazolidin-4-carbonsäuren nicht für die alterungsbedingte Freisetzung von Aldehyden verantwortlich sind. Es zeigte sich keine Abnahme in den Konzentrationen der 2-substituierten 1,3-Thiazolidin-4-carbonsäuren während der Alterung, was mit der Instabilität der 2-substituierten 1,3-Thiazolidin-4-carbonsäuren unter den Bedingungen (z.B. pH-Wert) der Bierbereitung zu erklären ist. Die Instabilität wurde durch Studien in Modellmedien klar belegt.

## Vorteil

Es konnte gezeigt werden, dass gebundene Aldehyde zur Instabilität heller Vollbiere beitragen. Die Menge an gebundenen Aldehyden im frischen Bier korrelierte mit dem Gehalt an löslichen Stickstoff in der Würze und unterstreicht demzufolge die Relevanz von Proteinen im Hinblick auf die Bieralterung. Andererseits zeigten die Arbeiten im Projekt, dass die Konzentration an 2-substituierten 1,3-Thiazolidin-4-carbonsäuren gering war und diese Verbindungen somit nicht im relevanten Umfang als Vorläufer von freien Aldehyden in Frage kommen. Anhand der erzielten Ergebnisse gilt es nun zu klären, welche Wechselwirkungen zwischen Proteinen (zusammengefasst als Löslich N) und Aldehyden während der Bierbereitung ablaufen.

## Veröffentlichungen

Lehnhardt, F., Becker, T., Gastl, M. (2020). Flavor stability assessment of lager beer: what we can learn by comparing established methods. *European Food Research and Technology*, 246, 1105.

Lehnhardt, F., Gastl, M., Becker, T. (2020). Vokabular der Bieralterung. *Brauindustrie*, 08-20, 10.

Nobis, A., Lehnhardt, F., Gebauer, M., Becker, T., Gastl, M. (2021). The influence of proteolytic malt modification on the aging potential of final wort. *Foods*, 10(10), 2320.

Lehnhardt, F., Nobis, A., Skornia, A., Becker, T., Gastl, M. (2021). A Comprehensive Evaluation of Flavor Instability of Beer (Part 1): Influence of Release of Bound State Aldehydes. *Foods*, 10(10), 2432.

Lehnhardt, F., Gastl, M., Becker, T.: Beurteilung der Alterungsstabilität des Bieres - Inwieweit ist die Wahl der Analytik entscheidend? 52. Technologisches Seminar Weihenstephan, Freising, Deutschland, 28.02.2019.

Lehnhardt, F., Gastl, M., Becker, T.: Assessing sensory stability of beer- Impact of analytic methods. 37<sup>th</sup> EBC Congress, Antwerpen, Belgien, 05.06.2019.