



dr nauk przyrodniczych inż. Markus Hermann, inż. Martina Schütz, prof. dr inż. Werner Beck  
Instytut Weihenstephan

# Aspekty stabilności smakowej

Artykuł stanowi wypis z rozdziałów dotyczących stabilności smakowej i sensoryki, przedstawionych w książce pt.: „Wybrane rozdziały z zakresu technologii produkcji piwa” pod redakcją prof. dr inż. Wenera Becka, wydanej ponownie przez wydawnictwo Hans Carl w Niemczech. Książka zredagowana została latem 2005 roku w I Katedrze Technologii Browarnictwa w Centrum Naukowym Weihenstephan w Niemczech, w formie obszernego poradnika dla praktykujących technologów.

- Utrata pełni smakowej
- Wzrost goryczki
- Zmiana profilu aromatycznego
  - o utrata charakteru chmielu (np.: szyszki chmielowe w piwach typu „Pils”)
  - o obniżenie aromatu estrów
  - o obniżenie fenolowej nuty w piwach pszenicznych
  - o utrata aromatu słodu w piwach ciemnych
  - o wykształcenie smaku postarzenia się

#### Stadium początkowe (po kilku dniach do kilku tygodni)

- jagodowy aromat („ribes flavour”)
- posmak kartonu („ cardboard flavour”)
- posmak chleba, krakersów
- karmelowy, miodowy, słodkawy
- posmak sherry, whiskey

#### Stadium końcowe (po kilku miesiącach do kilku lat)

Stabilność smakowa stanowi ważną cechę jakościową piwa. Odpowiednio ukierunkowane czynności technologiczne, począwszy od wyboru surowców aż po rozlew, mogą w wyraźny sposób poprawić trwałość smakową omawianego produktu. Na potrzeby przeprowadzenia prawidłowej oceny stabilności smakowej piwa oddano do dyspozycji zarówno różnorodne parametry analityczne jak również sensoryczną ocenę piwa. Ocena analityczna odnosi się zazwyczaj do różnych substancji wskaźnikowych lub wychwycenia substancji wspomagających bądź hamujących proces utleniania. Właściwą analizą do określenia trwałości smakowej jest jednak sensory-

ka, stąd też należy zawsze dodatkowo przeprowadzać sensoryczną ocenę piwa.

#### Stabilność smakowa piwa

Dalgliesh przedstawił (na kongresie EBC w 1977 roku w Amsterdamie) następującą opinię na temat stabilności smakowej: „Aromat piwa nie jest nigdy stabilny. U każdego z nas, od momentu narodzin rozpoczyna się proces starzenia i dokładnie to samo dzieje się z każdą kroplą wyprodukowanego piwa. Jego aromat jest zawsze dynamiczny, natomiast nigdy statyczny”. Ta wypowiedź w trafny sposób definiuje trwałość smakową piwa. Zapach i aromat nie są stabilne, w związku z czym prawidłowe jest mówienie nie o stabilności, lecz o smakowej niestabilności [1]. Wrażenie smakowego postarzenia się powstaje z jednej strony na skutek utraty pozytywnych substancji smakowych i aromatycznych, z drugiej zaś dzięki wytwarzającym się aromatom postarzenia się, do powstania których przyczyniają się w szczególności reakcje utleniania. Na rys. 1 przedstawiono sensoryczne zmiany piwa w trakcie jego starzenia się.

Odpowiedzialność za powstawanie substancji istotnych względem starzenia się piwa ponosić może kilka mechanizmów reakcji. Rysunek 2 przedstawia najważniejsze ciągi reakcji, które prowadzić mogą do powstania substancji postarzenia się piwa.

Rys. 1. Sensoryczne zmiany w trakcie procesu starzenia się (1,2)

- Reakcja Maillarda
  - Rozkład aminokwasów (Rozkład Streckera)
  - Tlenowy rozkład izohumulonów
  - Rozkład tłuszczów
    - kwasy tłuszczowe nieulegające enzymatycznemu utlenianiu
    - termiczne utlenianie
    - kwasy tłuszczowe nieulegające fotoutlenianiu
  - Udział nieułatwiających się substancji składowych piwa
    - reakcje katalizowane jonami metali
    - melanoidy jako H<sup>-</sup> donory, ewentualnie akceptory
    - kompleksowe związki karbonylowo-siarczkowe
- Furany, piranony, związki heterocykliczne
  - Aldehydy Streckerale
  - Aldehydy, ketony
  - Hydroksykwas, kwasy karbonylowe, aldehydy
  - Aldehydy, ketony, laktony, kwasy, estry
  - Nadtlenki wodoru, aldehydy
  - Rodnikowy mechanizm Fe<sup>2+</sup> / 3+, Cu<sup>+</sup> / 2+
  - Przesunięcie dodatnich wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego
  - Aldehydy, ketony

Rys. 2. Mechanizmy reakcji w trakcie starzenia się piwa (3,4)

Aminokwasy	Aldehydy	Alkohole
Walina	2-metylopropanal	2-metylopropanol
Izoleucyna	2-metylobutanal	2-metylobutanol
Leucyna	3-metylobutanal	3-metylobutanol
Fenylalanina	2-fenyletanal	2-fenyletanol



Rys. 3. Rozkład Streckera aminokwasów i powstawanie korespondujących alkoholi

Jedną z głównych dróg powstawania substancji istotnych w procesie starzenia jest reakcja rozkładu Streckera. Pojęciem tym objęte są reakcje zachodzące pomiędzy związkami  $\alpha$  – dwukarbonyłowymi (w takiej postaci, w jakiej pojawiają się w reakcji Maillarda), a aminokwasami. Prowadzi to w warunkach utleniającej dekarboksylacji  $\alpha$  – aminokwasów do wytwarzania aldehydów, dwutlenku węgla i  $\alpha$  – aminoketonów. Reakcja ta zachodzi w środkach spożywczych, przy wysokich stężeniach wolnych aminokwasów i wysokich temperaturach (> 80°C) [5].

Aldehydy Streckera i związki karbonylowe stanowią klasyczne wskaźniki starzenia się i w istotny sposób wpływają na aromat piwa. Powstające aldehydy redukowane są przez enzymy drożdży do korespondujących alkoholi (rysunek 3).

### Sensoryczna ocena stabilności smakowej

Stosowane metody sensoryczne podzielić można na trzy kategorie: metody rozróżniania, opisywania i metody używane do wyróżnienia [6]. Właściwe sensoryczne sposoby kontroli opisane zostały w różnorodnych zbiorach metod BEMAR [7], ASBC [8] i EBC [9] i wielu innych. Metody kontrolne służą do jakościowego opisywania prób piwa na podstawie ich wyglądu, zapachu, smaku i konsystencji.

W praktyce w wyborze terminologii pomocą służy tzw. „koło smakowe”.

Do sensorycznego przewidzenia stabilności smaku, piwa poddawane są starzeniu. W tym celu próby wstrząsane są przez 24 godziny po to, aby zasymulować drogę dystrybucji, a następnie magazynowane

przez 4 dni w ciemności, w temperaturze 40°C.

Możliwość ocenienia piw daje pięciopunktowy schemat DLG [11].

Aby oszacować stan postarzenia się piwa, zalecana jest degustacja według Eichhorna [12]. Oprócz oceny stadium postarzenia się przy użyciu czteropunktowej skali, metoda ta uwzględnia dodatkowo akceptację piwa w procentach, tzn. przyznanie

noty na podstawie subiektywnego wrażenia o stadium postarzenia się, które odniósł degustator.

Tabela pokazuje substancje istotne względem procesu starzenia się i ich wpływ na aromat, jak również możliwe przyczyny powstawania odpowiednich smaków postarzenia się. Do dokonania prawidłowej oceny ważne jest, aby degustatorzy, dzięki regularnym treningom, potrafili prawidłowo



Rys. 4. Koło smakowe z klasami i terminami (10)



Substancja (starzenie)	Substancja	Możliwe przyczyny
słodkawa, utleniona	2-metylopropanal, 2/3-metylobutanal	Starzenie się, niewłaściwe przechowywanie gotowego piwa, obciążenie Tlenem
posmak tektury	trans 2 nonenal	Starzenie się, niewłaściwe przechowywanie gotowego piwa
posmak migdałów	aldehyd benzoesowy	Wprowadzenie tlenu, starzenie się, niewłaściwe przechowywanie gotowego piwa
posmak ziemniaczany	metional	Starzenie się, niewłaściwe przechowywanie gotowego piwa
smak podobny do miodu	aldehyd fenylacetylowy	Wprowadzenie tlenu, starzenie się, niewłaściwe przechowywanie gotowego piwa
czarna porzeczka / koci mocz	mrówczan 3-metylo-3-mercapto-butylu	Starzenie się, niewłaściwe przechowywanie gotowego piwa, obciążenie tlenem

Tab. Substancje o intensywnym aromacie, istotne w procesie starzenia, i przyczyny ich powstawania

wo rozpoznawać i opisywać fazę postarzenia (porównaj z rys. 1).

### Analizyczna ocena stabilności smakowej

Oprócz oceny sensorycznej istnieje wiele metod analitycznych, które pozwalają ocenić stabilność smakową piwa. Na-

leży jednak zwrócić uwagę, że indykatory analityczne udzielają jedynie wskazówek na temat oczekiwanej stabilności smakowej. W pewnych okolicznościach ocena sensoryczna stanu postarzenia się może odbiegać od parametrów analitycznych. Przyczynę tego upatrywać należy w istnieniu wysokich stężeń maskujących sub-

stancji, takich jak estry lub substancje aromatyczne chmielu (np. Linalol). Również bardzo dobra witalność drożdży, ewentualnie wysoka zawartość dwutlenku siarki w piwie, prowadzi do otrzymania piw o bardzo dobrej stabilności smakowej.

#### 1) Indykatory procesu starzenia się.

Indykatory starzenia się, ewentualnie komponenty starzenia się, to substancje składowe piwa, które powstają w trakcie jego przechowywania po rozlewie. Najczęściej nie są one bezpośrednio nośnikami smaku i należy je rozumieć jako indykatory, które wykazują bardzo dobrą korelację z degustacją starzenia się. Niektóre z tych substancji wskazują na wpływy termiczne (indykatory ciepła) lub utleniające (indykatory tlenu).

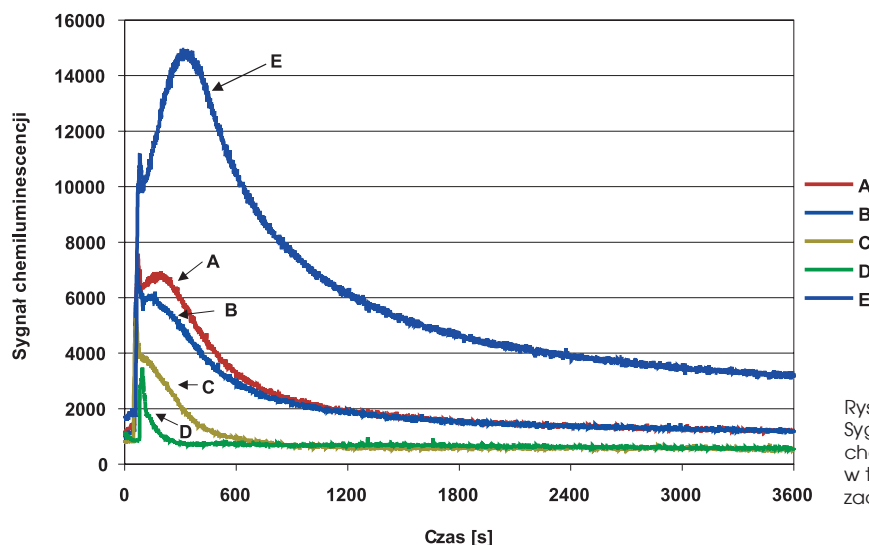
#### 2) Współczynnik stabilności jako wielkość wykorzystywana w ocenie stabilności smaku.

Współczynnik stabilności to wielkość przeliczeniowa skupiająca cztery metody analityczne, tj. wartość Lag-Time, zachowanie antyrodnikowe, potencjał antyrodnikowy i zdolność redukcyjną. W ten sposób możliwe jest obserwowanie procesów antyutleniających z kilku perspektyw. Oprócz oddziaływania dwutlenku siarki uwzględniona zostaje także reaktywność substancji fenolitycznych i innych substancji oddziałujących w sposób redukcyjny, takich jak na przykład melanoidy. Współczynnik stabilności umożliwia lepsze ujęcie kompleksowości zachodzących reakcji antyutleniających [17,18].

#### 3) Liczba kwasu thiobarbiturowego.

TBZ (liczba kwasu thiobarbiturowego) stanowi wielkość sumaryczną termicznego obciążenia słoju, brzezki i piwa. Ujmuje ona, oprócz 5-hydroksymetylo-furfuralu (HMF), także mnogość produktów reakcji Maillarda i inne związki organiczne [11].





Rys. 5. Sygnał chemiluminescencji w trakcie procesu zacierania (60°C – 1h) [16]

Legenda:

- A. Porównanie (w normalnych warunkach)
- B. Zastosowanie wody odgazowanej (N<sub>2</sub>)
- C. Śruta słodowa w atmosferze gazu obojętnego (N<sub>2</sub>) przed zacieraniem
- D. Śruta słodowa w atmosferze gazu obojętnego (N<sub>2</sub>) przed zacieraniem, z zastosowaniem wody odgazowanej
- E. Śruta słodowa w atmosferze tlenowej przed zacieraniem

#### 4) Liczba aniliny.

Do oceny termicznego obciążenia piwa bardziej odpowiednia jest liczba aniliny. Ustalenie jej wartości bazuje na ilościowym określeniu 2-furfuralu, jako typowego indykatora ciepła i starzenia się w jasnych piwach dolnej fermentacji [19,20].

#### 5) Całka absorpcji.

Obok liczby aniliny, jako metodę szybkiego wykrywania stosuje się również całkę absorpcji, która w pierwszej linii ulega wpływom indykatorów stresu termicznego, na przykład 2-furfuralu. [19, 20].

#### Technologiczne aspekty poprawy stabilności smakowej

Do poprawy stabilności smakowej piwa przyczynić się mogą liczne aspekty technologiczne.

Trwałość smakowa stanowi bardzo kompleksowy i obszerny temat, stąd też nie można jej ograniczyć do pojedynczego kroku procesu produkcji piwa.

Już właściwy wybór surowców może mieć duży wkład w poprawę stabilności smakowej.

Słód zawiera substancje utleniające, takie jak komponenty fenolowe i nienasycone kwasy tłuszczowe, których rozkład przebiegający w trakcie słodowania i w procesie wytwarzania piwa prowadzi do powstawania produktów o inten-

sywnym aromacie, istotnie wpływających na starzenie się. Oprócz tego dochodzi także do aktywności wspomagających i hamujących proces utleniania, które wykazują z jednej strony negatywne, z innej strony zaś pozytywne działanie w trakcie procesu warzenia.

Substancje antyutleniające są w stanie zminimalizować reakcje utleniania w trakcie procesu produkcji piwa. Do substancji takich zaliczane są: substancje fenolowe, melanoidy i produkty reakcji Maillarda oraz enzymy antyutleniające. W opozycji do nich występują negatywne substancje wspomagające proces utleniania, takie jak utlenione produkty procesu rozkładu lipidów, aldehydy, metale ciężkie, aktywny tlen i enzymy wspomagające utlenianie [13,14]. Dzięki odpowiedniemu wyborowi surowców określony zostaje potencjał pozytywnych i negatywnych substancji składowych słodu.

Także reakcje utleniania zachodzące w trakcie procesu zacierania wpływają negatywnie na stabilność smakową piwa. Przede wszystkim zacieranie wskazuje na znacząco wyższy poziom reakcji utleniania, stąd też zalecane jest unikanie podwyższonego wprowadzania tlenu w trakcie tego procesu.

Możliwość śledzenia reakcji utleniania w trakcie zacierania daje pomiar chemiluminescencji, rejestrujący przebiegi reakcji,

w trakcie których emitowane są fotony. Wyraźnie pokazany zostaje zakres i szybkość przebiegających reakcji [15].

Rysunek 5 ukazuje sygnał chemiluminescencji dla różnych procesów zacierania.

Nawet przy zastosowaniu wody odgazowanej problem pojawia się w związku z tlenem obecnym w śrucie.

Pozytywny wpływ wykazuje dodatkowe nagażowanie dwutlenkiem węgla (CO<sub>2</sub>), ewentualnie azotem (N<sub>2</sub>) [16].

W trakcie zacierania oferowanych jest wiele możliwości technologicznych, które przy uwzględnieniu właściwości słodu (tj. jakości słodu, jego uposażenia w enzymy) pozwalają na poprawę stabilności smakowej. Do technologii tych zaliczyć można unikanie wprowadzania tlenu w trakcie procesu zacierania, wysoką temperaturą zacierania i biologiczne zakwaszanie.

Aby zminimalizować pobór tlenu w trakcie zacierania korzystne są, między innymi, następujące kroki technologiczne:

- używanie mieszadła sterowanego częstotliwością,
- używanie pomp sterowanych częstotliwością,
- stosowanie wody odgazowanej,
- śrutowanie na mokro,
- zacieranie od dołu.



Podobnie jak w przypadku zacierania, także w trakcie procesu filtrowania i gotowania brzeczki należy unikać poboru tlenu oraz utrzymywać możliwie najniższe obciążenie termiczne:

- wprowadzanie zacieru od dołu, do kadzi filtracyjnej,
- lustro brzeczki nie powinno opadać poniżej poziomu młóta,
- stosowanie odgazowanej wody wysładzającej,
- krótkie czasy gotowania i odpowiednie postoje w kadzi osadowej whirlpool → niskie obciążenie termiczne.

W trakcie fermentacji decydujący wpływ na stabilność smakową odgrywa wytwarzany przez drożdże dwutlenek siarki oraz zdolności redukcyjne drożdży. W celu osiągnięcia wysokiej stabilności smakowej wymagane są ilości  $\text{SO}_2$  wynoszące do 10 mg/l. Oprócz tego ważne jest, aby drożdże używane do produkcji wykazywały wysoką witalność, co zapewnia wysokie zdolności redukcyjne.

W trakcie leżakowania i filtracji zapewnić należy:

- dalsze unikanie wprowadzania tlenu,
- unikanie pozostałości po środkach myjących w przewodach.

Obciążenie tlenem podczas rozlewu w szczególności negatywny sposób wpływa na stabilność smakową piwa.

Trwałość smakowa i jakość produktu, osiągnięte w trakcie procesu produkcyjnego, mogą zostać w łatwy sposób zniweczone przez błędy w trakcie rozlewu.

Czynności podejmowane w obszarze rozlewu, mające służyć poprawie stabilności smakowej, to:

- wtryskiwanie wysokociśnieniowe,
- podplukiwanie kapsla dwutlenkiem węgla ( $\text{CO}_2$ ) lub azotem ( $\text{N}_2$ ),
- dobre właściwości oddzielające masy uszczelniającej kapsla,
- stosowanie brązowych butelek.

### Podsumowanie

Zauważalna poprawa stabilności smakowej może zostać osiągnięta tylko wówczas, gdy w trakcie całego procesu pro-

dukcyjnego w konsekwentny sposób uwzględniane będą czynniki wpływające na stabilność smakową. Przyczyniać się do tego mogą następujące, przykładowe sposoby postępowania:

1. Minimalizowanie poboru tlenu w trakcie zacierania i filtrowania zacieru oraz w następujących po nich krokach procesu produkcyjnego.
2. Otrzymywanie wystarczająco klarownych brzeczek, z jednoczesnym niezłym wystudzeniem łusek.
3. Minimalizowanie negatywnych aktywności enzymów i procesów autooksydacyjnych.
4. Intensywne, jednocześnie jednak delikatne odparowanie niepożądanych substancji aromatycznych brzeczki.
5. Używanie witalnych drożdży o wysokiej zdolności redukcyjnej.
6. Czynności służące podniesieniu zawartości dwutlenku siarki w piwie.
7. Unikanie wnoszenia tlenu w trakcie rozlewu.
8. Delikatne postępowanie z produktem w trakcie produkcji i rozlewu.