

1

Die Rohmaterialien

1.1

Das Malz

Malz ist Getreide, das durch technologische Maßnahmen zum Keimen gebracht und anschließend einem Trocknungs- und Darrprozess unterworfen wird.

Der Zweck der technologisch gesteuerten Keimung für die Bierbereitung ist:

- a) die Bildung bzw. Aktivierung einer Reihe von Enzymen;
- b) die Einwirkung dieser Enzyme auf die verschiedenen Stoffgruppen des Getreidekorns.

Beide Erscheinungen hängen zwangsläufig zusammen. Mit fortschreitender *Enzymbildung* wird auch die Enzymwirkung auf die einzelnen Stoffgruppen stärker und weitgehender. Diese Vorgänge werden von den vier Faktoren der Keimung beeinflusst: Keimgutfeuchte, Temperatur, Luftzusammensetzung und Zeit (s. Bd. I).

Die *Enzymwirkung* während der Keimung äußert sich einmal durch den Abbau der Zellwände in einer zunehmenden Zerreiblichkeit (Mürbigkeit) des Mehlkörpers, zum anderen durch den Abbau von hochmolekularen Stoffgruppen.

Die Produkte dieses Abbaus dienen entweder dem Aufbau neuer Zellen in Blatt- und Wurzelkeim oder der Atmung zur Gewinnung der hierfür erforderlichen Energie sowie einer Anreicherung von löslichen Substanzen im Mehlkörper. Das durch die Keimung erhaltene Produkt heißt *Grünmalz*; das getrocknete und gedarrte Gut *Darrmalz*.

Je nach Art des vermälzten Getreides ist zu unterscheiden in Gersten- und Weizenmalz sowie Malzen aus anderen Getreidearten, die in letzter Zeit gerade für die Herstellung von Spezialbieren oder Getränken mit besonderen diätetischen Eigenschaften Verwendung finden.

Diese können, je nach der Führung der Keimung, vor allem aber des Schwelk- und Darrprozesses als helle, dunkle oder mittel farbige Malze zum Einsatz kommen. Zur Verstärkung gewünschter Charaktereigenschaften des Bieres finden auch bestimmte Spezialmalze Verwendung.

1.1.1

Gerstenmalz

Es wird bevorzugt aus hochwertiger zweizeiliger Sommerbraugerste hergestellt, die voll keimfähig sein und die nach Eiweißgehalt, Vollbauchigkeit und Spelzenfeinheit gewissen Ansprüchen entsprechen muss. Wintergersten vermögen durch erfolgreiche Züchtungsergebnisse sehr gute Malzqualitäten zu liefern [1, 2]. Durch die Witterungsbedingungen während der Vegetationsperiode können allerdings die Analysendaten Schwankungen unterworfen sein. Dies ist jedoch in zunehmendem Maße auch bei Sommergersten der Fall, wie die Erntejahre 2003–2007 zeigen [3].

Helles Malz stammt aus einem gleichmäßig gewachsenen, gut gelösten Grünmalz, das unter raschem Wasserentzug getrocknet und bei Temperaturen zwischen 80° und 85 °C gedarrt wird. Der Mehlkörper dieses, durch den Darr-Prozess nur verhältnismäßig wenig veränderten Malzes ist weiß und mürb. Die Farbe der Kongresswürze ist je nach dem Verwendungszweck für hellste Pilsener oder goldgelbe Lager- bzw. Exportbiere in jeweils genau festgelegten Bereichen. Um bei guter Ausdarrung besonders helle Malze zu erzeugen, müssen die oben genannten Voraussetzungen erfüllt sein; kräftiger gefärbte Malze vertragen auch etwas höhere Eiweißgehalte – eine Trennung, die gerade in Jahren ungünstigerer Witterung unbedingt getätigt werden sollte (Tab. 1.1).

Dunkles Malz wird mit Vorteil aus etwas eiweißreicheren Gersten hergestellt und unter voller Ausnutzung der Keimungsfaktoren weitgehend gelöst. Durch langsameren Wasserentzug bei höheren Temperaturen laufen die Abbauvorgänge beim Schwelken eine bestimmte Zeit weiter; die gebildeten niedermolekularen Abbauprodukte wie Zucker und Aminosäuren reagieren dann beim Darren, bei 100–105 °C, zu färbenden und aromatischen Substanzen, den Melanoidinen. Ein Teil der reichlich vorhandenen Enzyme wird inaktiviert, wie auch ein Teil des hochmolekularen Eiweißes koaguliert. Der Mehlkörper des Kornes ist gelb oder leicht braun gefärbt. Mittelfarbige, sog. „Wiener Malze“ haben Eigenschaften die sich zwischen diesen beiden Typen bewegen. Ihre Farbe (5–8 EBC) und ihr Aroma sind im Wesentlichen durch die Höhe und Dauer der Ausdarrung bestimmt (90–95 °C).

Die in Tab. 1.1 aufgeführten Analysendaten typischer Malze mit der heute üblicherweise verlangten guten und gleichmäßigen Auflösung stellen naturgemäß nur Mittelwerte dar. Sie sind abhängig von Gerstensorte, Jahrgang, Anbauort, Eiweißgehalt, Mälzungsweise und Ausdarrung (s. Bd. I).

Von der Seite der analytischen Beurteilung haben sich einige Änderungen ergeben: Die Mehlschrotdifferenz diente bisher zur Beurteilung der cytolytischen Lösung des Malzes. Aufgrund der schlechten Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit ist sie in den Analysenvorschriften von MEBAK und EBC gestrichen worden. Die Cytolyse eines Malzes kann durch die in Tab. 1.1 aufgeführten Analysen aussagekräftiger beschrieben werden.

Ebenso ist die Vz 45 °C nach mehrjährigen Untersuchungen in ihrer Aussagekraft umstritten. Sie sagt wenig über die Proteolyse und die Mürbigkeit des

Tab. 1.1 Analytische Merkmale typischer Braumalze

Analysemerkmal	Gerstenmalz			Weizenmalz
	Variables Maischverfahren	Hoch-Kurz-Maischverfahren	Dunkel	
Extrakt % wfr.	>81	>81	>80	>83
Friabilimeter %	>80	>85	>80	–
Ganzglasigkeit %	<2	<2	<2	–
Modifikation %	>85	>90	–	–
Homogenität %	>75	>75	–	–
Viskosität mPas (8,6% GG)	1,54	1,52	1,56	<1,8
Viskosität Vz 45 °C mPas (8,6% GG)	1,62	1,60	1,62	–
β -Glucan mg/l	220	200	220	–
β -Glucan Vz 65 °C mg/l	300	270	270	–
Eiweißgehalt % wfr.	9–11	9–11	11–11,5	11,5–12,5
lösl. Stickstoff mg/100 g Malz-TrS	550–700	600–720	650–700	700–750
Eiweißlösungsgrad %	38–40	39–41	38	38
freier Amino-Stickstoff mg/100 g Malz-TrS	120–150	125–150	100–125	120–130
Endvergärungsgrad %	81–82	81–84	75	81
α -Amylase ASBC wfr.	>40	>40	35	>30
Diastatische Kraft WK	230	250	150	>250
Verzuckerungszeit min	10–15	10–15	15–20	10
Farbe EBC	3,7	3,2	15–18	4,0
Kochfarbe EBC	5,8	5,4	21–24	6,0
TBZ (Kongresswürze)	14	13	–	–
DMS-P ppm lfr.	<7	<7	–	–
DON μ g/kg	<500	<500	<500	<500
NDMA μ g/kg	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5

Die Mehlschrotendifferenz wurde in dieser Aufstellung, ebenso wie die Vz 45 °C außer Acht gelassen.

Mehlkörpers aus; es ergibt sich weder zur Verarbeitungsfähigkeit des Malzes noch zu den späteren Eigenschaften des Bieres ein gesicherter Hinweis (s. auch Bd. I). Sie hat im Gegenteil die Zulassung von sehr guten, neuen Sorten erschwert, wenn nicht sogar in einigen Fällen verhindert [4]. An ihrer Stelle könnte die Verkleisterungstemperatur der Malzstärke herangezogen werden, die jahrgangs- (witterungsbedingt) Schwankungen unterliegen kann, die die Verzuckerung der Maische und den Endvergärungsgrad der Würze deutlich beeinflussen können (s. Abschnitt 3.1.1.2) [4].

Um einen reibungslosen Ablauf des Brauprozesses zu gewährleisten sollen die hellen Malze den in Tab. 1.1 genannten Ansprüchen entsprechen. Malze aus ungenügend keimfähigen oder ungleich keimenden Gersten sowie aus „Kompromiss“- , Futter- oder Wintergersten lassen die notwendige Auflösung der Zellwände des Mehlkörpers vermissen, die Eiweißlösung kann zu niedrig ausfallen und der Stärkeabbau zögernd und nicht ergiebig genug verlaufen. Diese Mängel machen eine Verlängerung der Maische- oder Läuterzeiten erforderlich, bei älteren Pfannen eine intensivere und damit energieaufwändigere Würzekochung, sie verlängern die Gär- und Reifungszeiten, wie auch die Filterleistung (s. Bd. I) geringer sein wird [5–8].

Bei modernen Sudwerken dürfte der Restgehalt an koagulierbarem Stickstoff eine weitaus geringere Rolle spielen, da ohnedies Maßnahmen ergriffen werden müssen, um seine zu weitgehende Ausscheidung zu verhindern (s. Abschnitt 5.4).

Eine um 1% niedrigere Sudhausausbeute ruft an reinen Rohstoffkosten bei einem Malzpreis von 300 €/t 3,50 €/t, bei 25% Rohfrucht von 2,60 € Mehrkosten hervor. Bei schlechter Malzauflösung, wie sie durch eine höhere Viskosität (um 0,1 mPas) gegeben sein kann, treten durch schlechteres Aufschließen des Mehlkörpers und schlechteres Auswaschen des Treberkuchens zusätzliche Ausbeuteverluste von 0,5% (oder mehr) ein, entsprechend 1,70 bzw. 1,30 €/t Malz. Ähnliche Verluste von 0,5–1% zieht ein schlechterer Trubabsatz im Whirlpool nach sich, doch wird der Trub häufig wieder zu einem geeigneten Zeitpunkt beim Abläutern zugegeben.

Ein niedriger Endvergärungsgrad des Malzes, sei es durch eine höhere Verkleisterungstemperatur der Stärke oder durch eine niedrigere α -Amylase-Aktivität kann eine zusätzliche oder eine verlängerte Rast bei 62–66 °C oder zur Erzielung der Jodnormalität bei 70–72 °C erfordern. Liegt der Anteil des FAN am löslichen Stickstoff des Malzes statt bei 21 nur bei 19%, also um 2% niedriger, so kann eine längere Eiweißrast oder generell eine niedrigere Einmaischtemperatur notwendig sein. Auch eine um 0,1 mPas höhere Viskosität lässt, um einen weitergehenden β -Glucan-Abbau zu erzielen, eine Rast im Bereich von 45–50 °C geraten erscheinen. Es führen also diese Mängel zu einer Verlängerung des Maischverfahrens um ca. 20 Minuten. Damit könnten dann z. B. statt 12 Sude pro Tag nur mehr 10 gemaischt werden. In diese Spanne wurde dann auch eine Verlängerung der Läuterzeit eingehen, so dass der Verlust an Kapazität nur einmal zu Buch schlägt. Bei Rohfruchtsuden sind dies 1,50 €/t Malz, bei reinen Malzsuden 1,10 €/t.

Die Gär- und Reifungsdauer wird vom Eiweißlösungsgrad und vom Anteil des FAN am löslichen Stickstoff beeinflusst. Bei einem um ca. 10% zu niedrigen FAN kann die meist als eine Einheit gesehene Gär- und Reifungsphase z. B. statt 7 Tage um einen Tag, d. h. um 14% mehr betragen. Dieses Defizit lässt sich nicht nachhaltig durch höhere Gär- und Reifungstemperaturen aussteuern, ohne dass Veränderungen im Spektrum der Gärungsnebenprodukte eintreten. Diese Verlängerung kann mit 9 €/t Malz zu Buch schlagen. Ganz besonders kritisch sind die Filterleistungen, die bei einer um 0,1 bzw. 0,15 mPas höheren Viskosität eine Verringerung der üblichen Filterkapazität auf 53 bzw. 36% erfahren können, was bis

zu 10 €/t an Kieselgur-/Wasser- und Abwasserkosten ausmacht. Dabei stellt sich die Frage der Lieferfähigkeit der Brauerei. Weiterhin erfordert ein um 0,7% höherer Eiweißgehalt um 30–50 g/hl mehr Kieselgel, entsprechend im Durchschnitt um 2,50 €/t Malz. Bei Betrieben, die mit (regenerierbarem) PVPP stabilisieren, fallen Stabilisierungskosten weniger stark ins Gewicht, wenn nicht zusätzlich unterstützend Kieselgel (nach dem Alkohol-Kältetest) eingesetzt werden muss. Diese Beispiele, die in Klein- und Großversuchen sowie anhand von Betriebsaufzeichnungen ermittelt wurden, zeigen, dass bei Brauereien, die 100% Malz verarbeiten, schlechteres Malz aus „Kompromiss“- oder „Misch“-Gersten Mehrkosten von bis zu 27,50 €/t Malz oder 0,5 €/hl Bier bewirken kann. Es dürften also gute Malze um diesen Betrag teurer sein, um kalkulatorisch gleiche Werte zu erzielen. Leider sind die qualitativen Vorteile eines Bieres nicht in ähnlicher Weise zu ermessen [9], (s. auch Bd. I).

1.1.2

Malze der Formengruppe Weizen (*Triticum* L.)

Heutzutage wird davon ausgegangen, dass die Evolution der Weizenarten kein kontinuierlicher und gerichteter Prozess war, sondern dass sie an verschiedenen Orten, zu unterschiedlichen Zeiten auf ähnliche Art und Weise (spontane Kreuzungen, Mutationen) stattgefunden hat. Die Kultivierung begann in der Jungsteinzeit. Im Verlaufe des etwa 10000jährigen Anpassungsprozesses – der Domestikation – hat der Mensch aus den vielfältigen Wildformen durch Auslese unsere Kulturpflanzen entwickelt. In Abb. 1.1 sind die Zusammenhänge mit den künstlichen Hybriden aufgeführt.

1.1.2.1 Weizenmalz

Der Schüttungsanteil für Weizenbiere beträgt 50% und darüber; es findet aber auch für Kölsch und Altbier in Mengen bis zu 20% Verwendung [11, 12]. Die neuerdings in Bayern gebrauten dunklen Weizenbiere enthalten verschiedentlich auch dunkles Weizenmalz [13].

Die Herstellung des Weizenmalzes erfolgt aus Weizen, die nach Möglichkeit einen Eiweißgehalt von unter 12,5% aufweisen sollen. Nachdem ein eigener Brauweizenanbau nicht besteht, werden jene Weizen verwendet, die für Mälzweizen infolge zu niedrigen Eiweißgehalts bzw. Kleberanteils nicht in Frage kommen [14, 15]. Dennoch ist der Eiweißgehalt oftmals zu hoch, was sich in niedrigeren Extraktwerten äußert.

Weizenmalz wird in ähnlicher Weise gemälzt wie das Gerstenmalz; es genügen in der Regel etwas niedrigere Keimgutfeuchten um die gewünschte Auflösung zu erreichen. Das Schwelken wird beim hellen Malz noch vorsichtiger geführt; die Abdarrtemperatur liegt bei 75–80°C. Die Entwässerung bereitet infolge des knappen Wurzelkeims und des dicht liegenden Gutes etwas Schwierigkeiten (s. Bd. I). Durch die Entfernung des Blattkeims fallen die Eiweißlösungsgrade niedriger aus als bei Gerstenmalz (Tab. 1.1).

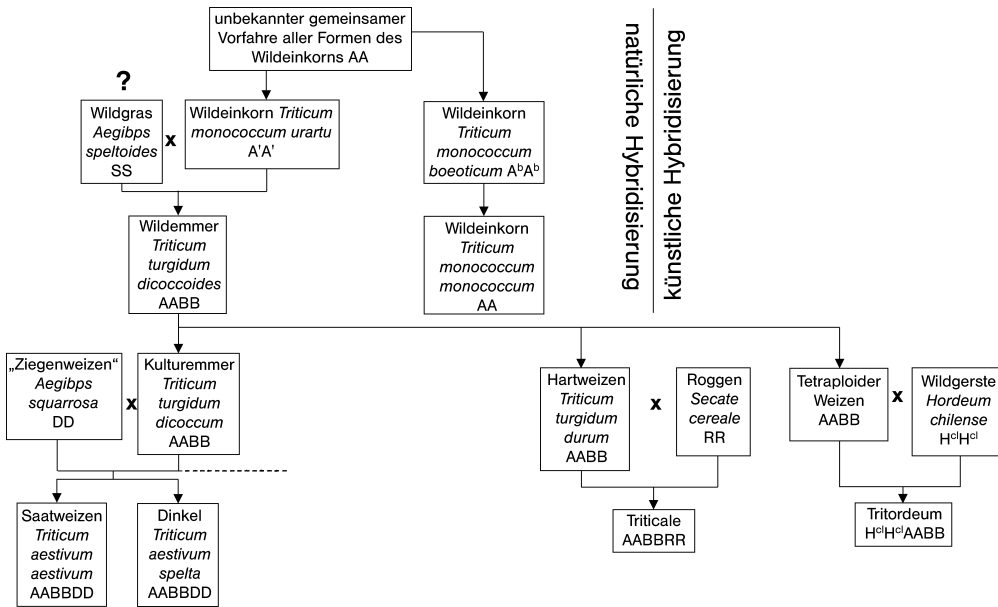


Abb. 1.1 Die Abstammung von Weizen [10]

Dunkles Weizenmalz wird nach denselben Prinzipien hergestellt wie der entsprechende Gerstenmalztyp.

1.1.2.2 Dinkel-, Spelzmalz

Der Dinkel (*Triticum aestivum* ssp. *spelta* Thell. = *Triticum spelta* L.) ist als hexaploider Spelzweizen der nächste Verwandte zu unserem Saatweizen (Abb 1.1) [16]. Unterschiede zum Weizen bestehen beim Anbau darin, dass Dinkel anspruchsloser, standfester und wetterhärter ist und zudem noch in Höhenlagen wächst, in denen der Weizen nicht mehr gedeihen kann. Ursprünglich stammt der Dinkel aus Asien, wo er schon vor über 3000 Jahren kultiviert worden ist. Im Mittelalter wurde er in weiten Teilen der Schweiz, in Tirol, Baden-Württemberg und Mittelfranken angebaut, wobei er in den deutschsprachigen Anbaugebieten den Beinamen „Schwabenkorn“ bekam.

Dinkelmalz ist durchaus vergleichbar mit Weizenmalz. Vermälzt werden jedoch nur behutsam entspelzte Körner. Günstige Mälzungsbedingungen wurden mit 7 Tagen Vegetationszeit bei nur 13 °C und 47% Keimgutfeuchte ermittelt. Daraus resultiert ein Malz, das erwartungsgemäß hohen Extrakt, günstige Enzymausstattung, niedrige Verkleisterungstemperatur, aber immer noch höhere Viskositäten in der Kongresswürze aufweist. Interessanterweise steigt diese auch noch deutlich an, wenn sie aus der isothermen 65 °C-Würze gemessen wird. Obwohl Pentosane und nicht β -Glucan die viskositätsbestimmenden Substanzen beim Dinkel sind und 65 °C vorrangig als Wirkungstemperatur für die β -Glu-

cansolubilase gilt. Entsprechend der höheren Viskosität und der fehlenden Spelzen sollten Anteile bis zu 70% zur Schüttung nicht überschritten werden. Die weitere Würzebehandlung erfolgt wie beim Weizen, wobei Biere aus Dinkelmalz angenehme, charaktervolle obergärige Biere ergeben [17], die auch eine Tendenz zu einer stabilen Dauertrübung haben [18].

Als Röstmalz ist Dinkel für die Farb- und Aromagebung nicht so farbintensiv (450–650 EBC) wie die sonst gebräuchlichen Röstmalze oder Röstmalzbiere. Durch das Entspelzen des Kornes vor der Röstung entsteht ein milder Geschmackseindruck im Bier. Die Zugabe (max. 5%) sollte beim Abmaischen erfolgen, um jede weitere thermische Belastung zu vermeiden.

1.1.2.3 Einkornmalz

Einkorn (*Triticum monococcum* L.) ist eine zierliche Getreideart mit nur einem Korn beiderseits der Ährenspindel. Dieses diploide Spelzgetreide ist ein Verwandter des Saatweizens und Emmers und gehört somit in die Gattung *Triticum*. Die ältesten Funde von Einkorn stammen aus dem präkeramischen Neolithikum aus Nordsyrien [19]. Einkorn wurde neben Emmer als eine der Getreidearten der Ackerbaukultur in Mitteleuropa (Bandkeramik) nach und nach im Jungneolithikum von Gerste und Nacktweizen verdrängt. Diese Verdrängung hielt bis in die heutige Zeit an, wobei es sich eine Nische erhalten hat, z. B. in Südwest-Deutschland und der benachbarten Schweiz [20].

Für die Vermälzbarkeit ist der agronomische Hinweis wichtig, dass nur die Vesen (also das nicht entspelzte Dreschgut) gesät werden, weil der Embryo beim Entspelzen zu leicht verletzt wird. Trotzdem wurden alle Versuche mit vorsichtig entspelztem Einkorn durchgeführt. Auch Einkorn ist dem Weizen in seinem Mälzungsverhalten sehr ähnlich und kommt mit etwas weniger Keimungsteuchte aus als Gerste. Hierbei ist auffällig, dass die Eiweißlösung sowie der freie Aminostickstoff unterdurchschnittlich sind, trotz ausreichender Ausstattung mit Rohprotein. Der Endvergärungsgrad fällt im Vergleich zum Extrakt sehr niedrig aus, was auch die etwas schwächerere amylolytische Enzymausstattung vermuten lässt. Diese Mängel können etwas mit höherer Keimungstemperatur bei isothermer Führung korrigiert werden. Aus solchem Einkornmalz wurden Würzen mit normaler Zusammensetzung hergestellt. Die Biere zeigten eine ausgezeichnete Schaumstabilität und eine auffallend angenehme Rezenz [17].

1.1.2.4 Emmermalz

Älteste Funde von Emmer (*Triticum dicoccum* Schübl.) kommen aus dem Vorderen Orient um etwa 8000 v. Chr. Sein allmählicher Rückgang in Europa setzte schon im Laufe der Bronzezeit ein. Emmer hat sich noch bis in die Zeit vor 50 Jahren in Südwestdeutschland gehalten, wobei er heute wieder stärker nachgefragt wird [21]. Emmer ist eine tetraploide Spelzweizenart mit schlanken, aber dichten Ähren. Unterschieden werden verschiedene Landsorten nach ihrer un-

terschiedlichen Färbung (weiß, rot und schwarz). Auch hier werden die Vesen gesät. Die Keimenergie nach Schönfeld zeigte jedoch auch mit dem entspelzten Gut durchaus befriedigende Werte, so dass auch der Emmer nur entspelzt vermälzt wird.

Die Vermälzung von Emmer erfolgt nach standardisierter Weiche bei 19°C Weich- und Keimguttemperatur, 47% Keimgutfeuchte während 7 Tagen Vegetation. Emmermalz zeichnet sich durch sehr hohen Extrakt aus, zügige Verzuckerungszeiten, jedoch schwache Endvergärungsgrade, die auf die schwächere amylolytische Enzymausstattung zurückzuführen sind. Die proteinischen Merkmale bewegen sich im üblichen Rahmen. Die Würze- und Bierbereitung zeigte einen normalen Verlauf. In der sensorischen Beurteilung wurde die leicht säuerliche, spritzige Note dieses angenehmen obergärigen Biertyps gelobt [17].

1.1.2.5 Tetraploides Nacktweizenmalz, z. B. Hartweizen- und Kamutmalz

Die tetraploiden Weizen der Emmer-Reihe (z. B. Hartweizen *Triticum durum* L., Rauweizen *T. turgidum* L. und Kamut vermutlich *T. t. ssp. polonicum* (L.) Thell. oder *ssp. turanicum* (Jakubz.) A. Löve und D. Löve) besitzen schon 14 Chromosomenpaare und ein allopoloides Genom, was sie als Hybriden ausweist. Von den Kulturarten bleiben nur beim Emmer die reifen Körner bespelzt. Die Übrigen hingegen sind Nacktweizen. Weizenfunde sind vereinzelt in Ausgrabungen von steinzeitlichen Schichten im Vorderen Orient und Mittelasien gemacht worden, wobei nicht vollständig geklärt ist, ob sie *T. durum* oder *T. aestivum* zuzuordnen sind. Die heutigen Anbauggebiete umfassen das gesamte Mittelmeergebiet über den Vorderen Orient und Mittelasien bis nach Indien sowie die Vereinigten Staaten [22].

In den Versuchsreihen wurde der ursprünglich aus dem unteren Nilgebiet stammende tetraploide Nacktweizen Kamut verwendet. Kamut besitzt bemerkenswert lange Körner, die in der Mälzung eine ungleichmäßige Lösung zeigen. Dies ist aber eine Eigenschaft, die alle Hartweizen aufzeigen, indem sie verlangsamt Wasser aufnehmen, obwohl sie unbespelzt sind. Infolgedessen war der Extraktwert der „Hartweizenmalze“ niedrig, ebenso die Kolbachzahl, die Farbe und der α -Amino-Stickstoff. Die Vermälzung erfolgte nach standardisierter Weiche bei 13°C Weich- und Keimguttemperatur, 47% Keimgutfeuchte während 7 Tagen Vegetation. Die Diastatische Kraft war ungewöhnlich hoch. Die Biere hatten einen eigenen obergärigen Charakter [17, 23].

1.1.2.6 Triticalemalz

Triticale (*xTriticosecale* Wittmack) ist eine neue Getreideart, die im Verlauf der letzten hundert Jahre entwickelt wurde. Es handelt sich um einen Gattungsbastard aus tetra- bzw. hexaploiden Weizen als weiblichen und diploiden Roggen als männlichen Kreuzungspartner. Da die Kreuzungsnachkommen hochgradig steril sind, müssen die Chromosomensätze der Pflänzchen durch Behandlung mit Colchizin, dem Alkaloid der Herbstzeitlosen, künstlich verdoppelt werden,

um fertile Pflanzen zu erhalten. Triticale verbindet die Ertragsfähigkeit und Kornqualität des Weizens mit der Winterhärte, Anspruchslosigkeit und Krankheitsresistenz des Roggens. In den gemäßigten Zonen werden fast ausschließlich Winterformen, in den Tropen und Subtropen Sommerformen angebaut. Die wichtigsten Anbauländer sind Polen, Frankreich, Staaten der ehemaligen UdSSR, Australien, Portugal, USA, Brasilien und Deutschland [24].

Die Mälzungseigenschaften von Triticale, das hauptsächlich als Futtergetreide verwendet wird, wurden schon von verschiedenen Arbeitsgruppen erforscht [25, 26]. So beschrieben Creydt et al. [26] die Sorten und Technologien sowie spezielle Merkmale, wie den Pentosanengehalt, der sich bezüglich der Viskosität ungünstig auswirkt. Eigene Versuche ergaben ähnlich Resultate wie beim Roggen. Das spelzlose Getreide nahm sehr schnell Wasser auf und begann früh zu spitzen. Die Keimungsparameter mit 5 Tagen Vegetationsdauer, 45% Weichgrad und 15°C Weich- und Keimtemperatur ergaben die günstigsten Triticalemälze. Die grundsätzlich erhöhte, pentosanbedingte Viskosität, das mit wichtigste Kennzeichen der Triticale, zeigte eine starke Keimtemperaturabhängigkeit und ein der Gerste gegensätzliches Verhalten, d.h. eine Zähigkeitszunahme mit steigender Kornlösung. Die meisten anderen Merkmale verhielten sich jedoch tendenziell wie bei der Weizen- bzw. Gerstenvermälzung. Das Malz hat, wie Roggen, eine hohe Farbe [27]. Wie beim Roggenmalz führt auch das Triticalemälz zu einer anhaltenden Trübung im fertigen Bier [18]. Die Biere wurden als deutlich obergärig, aber mit eigenständigem Aroma beschrieben [17].

1.1.3

Roggenmalz

Roggen (*Secale cereale* L.) ist eine sehr anspruchslose Getreideart der nördlichen Hemisphäre und kulturhistorisch gesehen eine junge Körnerfrucht. Roggen war in Deutschland fast tausend Jahre ununterbrochen das am häufigsten angebaute Getreide, bevor er im letzten Jahrhundert zuerst vom Weizen und dann von der Gerste verdrängt wurde. Die ältesten Roggenfunde, jedoch noch nicht kultiviert, stammen wiederum vom fruchtbaren Halbmond aus steinzeitlichen Siedlungen in Nordsyrien und der Türkei (etwa 6600 v. Chr.) [28].

Roggen als spelzloses Getreide nimmt Wasser während der ersten Weiche sehr schnell auf und beginnt schon vor der zweiten Nassweiche zu keimen. Eine steigende Mälzung erzielte bei verschiedenen Versuchen gute Ergebnisse, wobei die Temperatur von 13°C auf 19°C angehoben wurde, bei gleichzeitiger Absenkung der Keimgutfeuchte von 43 auf 40% [29]. Auffälligste Eigenschaft von Roggenmalz ist die enorm hohe Viskosität, die auf den hohen Gehalt an Pentosanen zurückzuführen ist. Über höhere Darrtemperaturen (95°C) kann jedoch die Viskosität der Roggenwürzen kleiner gehalten werden [30]. Während des Maischprozesses ist ein Sauerstoffeintrag unbedingt zu vermeiden, da sonst die Viskosität so stark zunimmt, dass zumindest eine Läuterung unmöglich wird [30]. Möglicherweise ist dies auf eine Vernetzung von Proteinmolekülen durch Disulfidbrücken zurückzuführen. Zusätzlich ist die Schüttung von Rog-

genmalz durch die fehlenden Spelzen begrenzt, wobei über 50% in Deutschland verpflichtend sind, um das Bier als Roggenbier auszuloben. Abgesehen davon ist es ohne exogene Enzyme extrem schwierig, ein Roggenbier glanzfein zu filtrieren. Einher geht auch die typische dunkle Farbe, die sich bis in das fertige Produkt durchzieht. Hierdurch ist der Biertyp vorgegeben, wobei aber durchaus ein ansprechendes, naturtrübes, dunkles obergäriges Spezialbier entstehen kann [17].

Inzwischen sind auch Roggenröstmalze auf dem Markt erhältlich, die mit etwas erhöhten Farben (500–800 EBC) ähnlich eingesetzt werden wie Dinkel- und Gerstenröstmalze.

1.1.4

Hafermalz

Hafer (*Avena sativa* L.) entstand wahrscheinlich aus der Wildform *A. fatua* [31]. Erste Funde in Mitteleuropa lassen sich auf die Bronzezeit zurückdatieren. Die Pflanze gehört zu den sekundären Kulturpflanzen, da sie zuerst als Unkraut in den primären Kulturpflanzen auftauchte [32]. Während Hafer im Mittelalter noch eine der wichtigsten Cerealien darstellte, steht er heute nur noch an sechster Stelle der Weltgetreideproduktion. Hafer unterscheidet sich als Rispengetreide bereits phänotypisch von den anderen Hauptgetreidearten. In Gebieten, in denen ein feuchtes, nicht zu warmes Klima mit früher Möglichkeit zur Feldbestellung und nicht zu frühen Herbstfrösten herrscht, ist ein Anbau möglich [31].

Im Mittelalter fand Hafer vielfach bei der Malz- und Bierbereitung Verwendung [33]. Später galt Hafer als minderwertig und wurde nur noch für billigere Biere eingesetzt [34].

Das schlanke Haferkorn nimmt während des Weichens und der Keimung sehr schnell Wasser auf [35], so dass eine kurze Weiche und anschließendes Aufspritzen im Keimkasten genügt, um den gewünschten Weichgrad zu erreichen [36]. Die Haufenführung ist ähnlich wie bei Gerste, jedoch ist das Keimgut wegen der üppigen Spelzen lockerer.

Hafer ist bekannt für seine hohen Protein-, Fett- und β -Glucangehalte [37]. Die Malze sind daher für die Bierherstellung nur bedingt geeignet. Spezielle Hafersorten mit geringen β -Glucangehalten, z.B. Duffy, stellen aber durchaus einen guten Rohstoff dar [38]. Weiterhin hat Hafer ein geringeres enzymatisches Potenzial als Gerste.

Würzen aus 100% Hafermalz sind vergleichbar mit Gerstenmalzwürzen. Durch den hohen Spelzengehalt muss aufgrund der hohen Verdrängung der Schüttungsanteil verringert werden. Vorteilhaft ist aber dadurch eine äußerst schnelle Abläuterung, so dass Anteile an Hafermalz, bezüglich der Spelzenanteile, durchaus als Läuterhilfe eingesetzt werden können [18]. Die Würzen unterschieden sich hauptsächlich durch erhöhte Gehalte an Zink (bis 0,6 mg/l), β -Glucan und Tryptophan [39, 40]. Die Biere weisen einen hafertypischen Geschmack auf und zeigen ein gutes Reduktionsvermögen.

Biere mit einem hohen Haferanteil neigen zu ausgeprägten stabilen Trübungen. Es ist daher nicht ohne Weiteres möglich, ein glanzfeines Haferbier herzustellen. Andererseits ist die Verwendung von Hafermalz zur Verbesserung der Trübungsstabilität trüber obergäriger Biere auch innerhalb des Reinheitsgebotes denkbar [18].

1.1.5

Spezialmalze

Sie dienen dazu einzelne Charaktereigenschaften des Bieres stärker zu betonen als diese durch den jeweiligen Malztyp selbst dargestellt werden können. Es handelt sich dabei um Malze die die Farbe korrigieren wie z.B. Röstmalz, dunkles Karamellmalz, Brühmalz, die den Geschmack vollmundiger gestalten wie z.B. Karamellmalze, die den Schaum verbessern sollen wie z.B. Spitz- und Kurzmalze sowie um Typen, die das pH der Maische beeinflussen können wie die Sauermalze. Es verdient jedoch Berücksichtigung, dass diese Spezialmalze meist einen breiteren Wirkungsbereich haben, so beeinflussen Karamellmalze auch das pH und in geringfügiger, jedoch positiver Weise den Schaum und die Stabilität. Diese Möglichkeiten sollen jedoch bei den einzelnen Malzen erwähnt werden.

1.1.5.1 Röstmalz

Es dient der Farbkorrektur bei den verschiedensten Biertypen. Als Gerstenröstmalz wird es zur Erteilung der typischen Farbe des Münchener Bieres eingesetzt.

Weizenröstmalz kann zur Färbung von obergärigen Bieren (Altbier, dunkle Weizenbiere) Verwendung finden.

Grundlage der Röstmalzherstellung ist gut gelöstes, helles Darrrmalz, das befeuchtet und in einem Röstapparat auf 60–80°C und schließlich auf 180–220°C erhitzt wird, wo es bis zur Erzielung der gewünschten Farbe einer Rast von 30–40 Minuten ausgesetzt bleibt. Hierbei bilden sich nicht nur Melanoidine, was auch in einem starken Anstieg von heterocyclischen Substanzen zum Ausdruck kommt (s. Abschnitt 5.6.3), sondern auch eine Fülle von brenzlig bitteren Röstprodukten. Der Wassergehalt fällt auf 1–2%, Eiweißkörper erfahren z.T. eine Koagulation, z.T. eine Zersetzung zu mehr niedermolekularen Verbindungen. Fette werden teilweise angegriffen und Fettsäuren freigesetzt. Die Stärke wird durch die hohen Temperaturen zu Dextrinen depolymerisiert, Hemicellulosen gehen in das teilweise flüchtige Furfural über. Die Enzyme werden vernichtet (s. Bd. I).

Der Röstvorgang bewirkt auch eine Veränderung der physiologischen und diätetischen Eigenschaften des Malzes. Es entstehen vegetabilische Röstprodukte, die wie z.B. als Histamine oder Histobasen eine physiologisch einwandfrei feststellbare Wirkung auf Magen und Darm ausüben können [41]. Darüber hinaus besitzen die wasserlöslichen Röststoffe kolloide Eigenschaften, wodurch

sie als Schutzkolloide die Stabilität dunkler Biere zu heben vermögen [42]. Es ist bemerkenswert, dass manche der Eigenschaften des dunklen Bieres – z. B. die oben genannten physiologischen Wirkungen – mehr der Röstmalzkomponente zuzuschreiben sind als dem eigentlichen dunklen Malz.

Um den z. T. unangenehmen Brenz- oder Bittergeschmack des Röstmalzes zu verringern, werden diese wasserflüchtigen Substanzen durch Einwirkung von Vakuum oder durch Zugabe von Wasser gegen Ende des Röstprozesses ausgetrieben [43].

Die Verluste beim Röstmalzbrennen sind hoch. Aus diesem Grund liegt der Extraktgehalt bei nur 70%, die Menge des löslichen Stickstoffs liegt um 120–150 mg/100 g TrS niedriger als bei vergleichbaren Darrmalzen. Das Hektolitergewicht bewegt sich um 45 kg. Der pH fällt durch die große Menge an Röstprodukten auf 5,0–5,1. Die Färbekraft ist die wichtigste Eigenschaft des Röstmalzes. Sie liegt je nach der Variation der Prozessschritte zwischen 800 und 1600 EBC-Einheiten, wobei im Handel jeweils drei Farbstufen verfügbar sind: 800–900 EBC, 1000–1300 EBC und 1300–1600 EBC.

Geschältes Röstmalz: Hier wird dem Darrmalz vor dem Röstvorgang mittels einer Gerstenschälmaschine ein Großteil der Spelze sowie der Samenschale entfernt. Bei etwa gleicher Farbeinteilung soll eine geringere Röstbittere im Bier erzielt werden.

Der Mehlkörper des Röstmalzes soll einen gleichmäßig mürben, kaffeebraunen Schnitt zeigen, der matt, nicht aber glänzend sein darf. Die Spelzen dagegen zeigen bei geeigneter Brenntechnik einen gewissen Glanz. Aufgetriebene, geplatze oder miteinander verklebte Körner deuten auf Fehler beim Brennen hin. Der Geschmack der Röstmalzmaische oder eines Röstmalzauszuges soll rein, kaffeeartig, nicht aber brenzlig-bitter sein.

Die Gefahr eines brenzlichen Geschmacks im fertigen Bier lässt die Frage zu, ob es nicht günstiger sei eine größere Menge (1,5%) eines etwas helleren Röstmalzes von ca. 1000 EBC-Einheiten anstelle von 1% mit 1500 EBC-Einheiten zu verwenden. Unter der Voraussetzung einwandfreier Herstellung beider Malze hat sich jedoch die kleinere Röstmalzmenge als geschmacksneutraler erwiesen.

Weizenröstmalz hat, da die Spelzen fehlen, einen weicheren, weit weniger brenzlig-bitteren Geschmack als das Gerstenröstmalz. Seine Farbe ist in zwei Kategorien verfügbar: zwischen 800–900 EBC sowie zwischen 1300 und 1500 EBC. Der Extraktgehalt liegt etwas höher als bei Gerstenröstmalz, zwischen 72 und 74% wfr.

Nacktgersten könnten sich gut zur Röstmalzgewinnung eignen.

Die *Aufbewahrung des Röstmalzes* erbringt wohl eine gewisse Abmilderung des Geschmacks, sie muss aber einen stärkeren Wasseranflug (z. B. über 6–7%) vermeiden. Eine eigene kleine Silozelle, die in kontrollierten Abständen entleert und gereinigt wird oder in kleinen Betrieben ein dichtschießender Holzkasten können diesen Anforderungen entsprechen. Die Einführung von Jutesäcken mit Kunststoffeinlage erbrachte ebenfalls eine Verbesserung der Lagerfähigkeit.

Die *Menge der Röstmalzgabe* hängt ab von der Farbtiefe des verwendeten Braumalzes und vom gewünschten Farbton des Bieres. Bei dunkleren Bieren

werden 0,8–1,5% im Interesse des Biergeschmacks nicht überschritten. Zu große Röstmalzgaben machen sich geschmacklich – meist ungünstig – bemerkbar. Aus diesem Grunde soll die Farbentiefe für dunkles Bier zu ca. 50% durch das dunkle Malz abgedeckt sein. Sollte dies nicht ausreichen, so kann dunkles Karamellmalz oder Brühmalz von Nutzen sein (s. Bd. I). Bei den Dünnbieren der Kriegs- und Nachkriegsjahre wurde eine Röstmalzmenge von 8–10% gegeben.

Es können wohl helle oder nicht genügend dunkle Biere mit Röstmalz „künstlich“ so gefärbt werden, dass sie das Aussehen dunkler Biere erhalten. Sie lassen aber die Vollmundigkeit und das typische Aroma dunkler Biere vermissen, abgesehen davon, dass sie einen mehr oder weniger starken Röstmalzgeschmack aufweisen. Dieser äußert sich in gleicher Weise störend im Antrunk und in der Bittere der Biere; oftmals leidet auch durch den Röstmalzcharakter deren Vollmundigkeit. Zur Farbkorrektur heller Biere, z. B. um die Bierfarbe von 8 auf 11 EBC-Einheiten zu erhöhen ist es günstiger 0,5 bis 0,7% dunkles Karamellmalz mit zu verarbeiten.

Soll ein Markenbier in verschiedenen Ländern (u. U. Kontinenten) hergestellt werden, dann ist eine Farbkorrektur mit Röstmalz oft besser zu definieren als mit Karamell- oder dunklen Malzen.

Etwas andere Gesichtspunkte gelten bei den sog. „Schwarzbieren“, die bewusst eine „Röstmalz-Note“, verbunden mit einer höheren Bitterstoffgabe des Bieres aufweisen sollen. Hier, wie auch bei tiefdunklen „Portern“ kann die Röstmalzgabe bis zu 3% betragen. Der Anteil des dunklen Malzes ist wesentlich geringer – wenn überhaupt – als bei den dunklen „bayrischen“ Bieren.

Die *Zugabe des Röstmalzes* kann auf verschiedene Art erfolgen: Häufig wird das Röstmalz mit dem Darmmalz geschrotet, was zweckmäßig bei der ersten Hälfte der Schüttung geschieht, um eine Verschleppung von Röstmalz in den nächsten Sud zu vermeiden. In diesem Falle macht das Röstmalz den gesamten Maischprozess mit, was sich bei höheren Röstmalzgaben als 1% geschmacklich bemerkbar machen kann. Bei automatisierten Sudwerken bleibt jedoch meist keine andere Wahl.

Weit verbreitet war die Handhabung, das Röstmalz für sich in einen eigenen kleinen Rumpf zu schroten und die Zugabe nach dem Ziehen der letzten Kochmaische in den Maischbottich oder aber heim Abmaischen zu tätigen.

Röstmalzauszüge bringen eine weitere Verbesserung: Das geschrotete Röstmalz wird bei 50°C mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser eingemaischt und der nach entsprechender Klärung vorliegende „Auszug“ in ein eigenes Gefäß gegeben. Dieser Auszug wird beim Abläutern der Vorderwürze in die Würzpfanne gegeben, der Röstmalzrückstand kommt nach Ablauf der Vorderwürze auf die Treber.

Es hat sich heutzutage als günstig erwiesen, das Röstmalz mit der übrigen Schüttung zu schroten und gewisse Farbdifferenzen durch Einsatz von Röstmalzbier am Ende des Würzekochens, beim Anstellen im Gärkeller oder bei der Filtration des fertigen Bieres auszugleichen.

1.1.5.2 Das Röstmalzbier

Hier soll das Röstmalzbier besprochen werden: Es muss dem Reinheitsgebot entsprechen und darf folglich nur aus Malz, Wasser, Hopfen und Hefe hergestellt werden. Unvergorene Röstmalzbiere sind also verboten. Ebenso unzulässig ist die Verwendung von Röstmalzbieren, denen Zucker oder zuckerhaltige Färbemittel zugesetzt wurden.

Die *Herstellung des Röstmalzbieres* erfolgt gewöhnlich aus einer Schüttung von 60% hellem Darr- und 40% Röstmalz unter Anwendung eines Infusionsmaisverfahrens. Bei der Verzuckerungstemperatur, die meist etwa eine Stunde lang eingehalten wird, erfolgt verschiedentlich eine Aktivkohlegebe von 5–10% der Schüttung, die den Zweck hat, den brenzbitteren Geschmack des Röstmalzbieres zu verringern. Nach dem Aufheizen auf 75 °C wird abgemaischt und abgeläutert; die Würze wird unter Zugabe von 2,5–3 kg Hopfen pro 100 kg Malzschüttung intensiv gekocht und bis auf einen Extraktgehalt von 16–20% eingedampft. Unter Anwendung von Vakuum kann die Würze weiter eingeeengt werden, z. B. auf 30–35% Extrakt.

Nach der Abkühlung erfolgt die Zugabe der Hefe (2–3 l/hl); die anschließende Gärung verläuft bei 10–15 °C bis keine merkliche Extraktabnahme mehr gegeben ist. Das Bier bleibt einige Wochen in gekühlten Lagertanks und wird in Fässer oder Flaschen abgefüllt.

Die *Färbekraft* des Röstmalzbieres ist seine wichtigste Eigenschaft; sie beträgt je nach dem Stammwürzegehalt (z. B. 32%) bis ca. 8000 EBC-Einheiten (Tab. 1.10). Die Glanzfeinheit, die bei geringen Dosagen, z. B. zum Nachfärben von mittelfarbigen Bieren eine Rolle spielt wird bei etwa fünffacher Verdünnung ermittelt [44].

Der *Zusatz des Röstmalzbieres* kann zur Pfannenwürze kurz vor dem Ausschlagen erfolgen.

Hier sind aber Farbkorrekturen um mehr als 20% geschmacklich bedenklich. Besser ist es, das Röstmalzbier – vor allem bei größeren Gaben (Dünnbiere!) – nach Ermittlung der Farbe der Ausschlagwürze und sorgfältiger Berechnung beim Anstellen im Gärkeller zuzugeben. Bei Nährbieren und Malzgetränken wird das Röstmalzbier während der Filtration oder im Drucktank dosiert. Die Zugabe von Röstmalzbier zu filtriertem hellen oder dunklen Bier kann u. U. zu einer Trübung führen, die durch die Ausfällung von hochmolekularen Dextrinen (α -Glucanen) des Röstmalzbieres sowie durch den Alkoholgehalt des zu färbenden Gebräus bedingt ist. Sehr günstig ist eine Kombination von Röstmalz und Röstmalzbier bei dunklen Bieren (Münchener, Kulmbacher). Wird helles Bier mit Röstmalzbier in dunkles umgefärbt, dann muss auf dem Flaschenetikett vermerkt werden: „aus hellem Malz hergestellt“. Dies ist auch gut so, weil durch diese „dunklen“ Biere bekannte Biertypen, wie z. B. das vorerwähnte Münchener oder das Kulmbacher dunkle Bier in Misskredit gebracht werden.

1.1.5.3 Karamellmalze

Karamellmalze werden in unterschiedlichen Farbentiefen hergestellt. Sie dienen wohl auch einer gewissen Farbkorrektur, sie sollen aber vornehmlich eine erhöhte Vollmundigkeit und einen mehr oder weniger betonten malzigen Charakter erbringen. Unter „Karamell“ sind dunkelgefärbte Substanzen zu verstehen, die durch starkes Erhitzen von Zuckerarten in Gegenwart von Eiweiß gebildet werden.

Der hierfür erforderliche Wassergehalt wird durch eine Weiche des Darmmalzes erreicht; bei 60–75 °C erfolgt im Röstapparat ein kräftiger Abbau der Korninhaltsstoffe, eine Verkleisterung, Verflüssigung und Verzuckerung der Stärke, deren Abbauprodukte mit ebenfalls gebildeten Aminosäuren und Zuckern bei 150–180 °C zunächst Melanoidine, dann aber Karamellsubstanzen erzeugen. Die Dauer des Einhaltens dieser Temperaturen richtet sich nach der gewünschten Farbe des Malzes. Es treten wiederum Koagulationen von Eiweiß und anderen hochmolekularen Substanzen ein, die Enzyme werden denaturiert. Nach dem Abkühlen zeigt das Karamellmalz einen dunkel glänzenden Kornschnitt, doch füllt diese Masse das Kornvolumen nicht mehr voll aus. Ihr Geschmack ist süßlich, malzig, mehr oder weniger röstaromatisch, manchmal honigartig.

Die Verluste sind bei der Karamellmalzherstellung verhältnismäßig gering. Der Extraktgehalt liegt bei hellem Karamellmalz bei 77–78%, bei dunklem um ca. 1% niedriger. Die Menge an löslichem Stickstoff fällt gegenüber vergleichbaren Darmmalzen um 100–70 mg pro 100 g TrS, der pH fällt vom hellen zum dunklen Karamellmalz von 5,5 auf 5,3, die Farbe steigt von ca. 25 auf 130 EBC-Einheiten.

Für Pilsener Biere ist selbst das helle Karamellmalz noch zu kräftig. Es wird daher gewechtes Darmmalz nur bei 60–80 °C verflüssigt bzw. verzuckert und bei Temperaturen von 50–65 °C auf der Darre getrocknet. Derartige Malze haben noch 78–79,5% Extraktausbeute, die Farbe beträgt 4–5 EBC-Einheiten, der Geschmack ist voll, süßlich aber neutral.

Die *Zugabe* des Karamellmalzes erfolgt mit der übrigen Malzschüttung. Auch hier empfiehlt es sich, das Spezialmalz zu Beginn zu schroten.

Die *Höhe der Karamellmalzzugabe* ist abhängig vom Biertyp und von den angestrebten Veränderungen [45]:

- zur Erhöhung der Farbe von hellem Lagerbier z. B. von 8 auf 11 EBC-Einheiten 0,5–0,7% dunkles oder 3–4% helles Karamellmalz;
- zur Erhöhung der Farbe von hellen (meist auch von Pilsener) Bieren bei modernen Sudwerken, die eine geringe Luftaufnahme vermitteln (s. Abschnitt 3.2.8.2); bei modernen Würzekochsystemen (s. Abschnitt 5.8) werden ebenfalls helle oder adäquate Mengen dunkler Karamellmalze verwendet;
- zur Intensivierung des Malzaromas bei dunklem Bier, vor allem wenn das dunkle Malz infolge längerer Lagerung an Aroma verloren hat, 5–10% dunkles oder helles Karamellmalz. Die Biere bekommen hierdurch einen angenehm-süßlichen Charakter;
- bei Dünnbieren oder alkoholarmen Bieren bis zu 40% helles Karamellmalz;

- bei Festbieren die einen besonderen Malzcharakter haben sollen, bis zu 10% helles Karamellmalz, bei Nährbieren bis zu 15%;
- bei hellen Pilsener Bieren finden 2–3% hellstes Karamellmalz, ebenfalls zur Hebung der Vollmundigkeit Verwendung.

1.1.5.4 Brüh- oder Melanoidinmalze

Diese dienen zur Darstellung einer tieferen Würze- bzw. Bierfarbe; sie sind geeignet das Malzaroma zu verstärken. Durch den hohen Gehalt an Melanoidinen und an Vorläufern von Maillard-Produkten haben diese Malze auch ein ausgeprägtes Reduktionsvermögen.

Die Herstellung derartiger Malze zielt auf sehr hohe Gehalte an Aminosäuren und Zuckern am Ende der Keimung ab. Die Grünmalzhaufen werden hier 30–40 Stunden sich selbst überlassen, d.h. die Temperaturen im Gut steigen auf 40–50°C. Durch die Hemmung des Keimlings bei dieser Temperatur und unter dem Einfluss der sich anstauenden Kohlensäure erhöht sich die Menge der niedermolekularen Substanzen im Korn. Nach vorsichtigem Schwelken und Trocknen genügt meist eine Abdarrtemperatur von 80–90°C um Malzfarben von 15–40 EBC-Einheiten zu erreichen (s. Bd. I).

Der Anteil derartiger Malze an der Malzschüttung liegt bei 10–20%, bei Spezialbieren, wie auch bei Altbier bis zu 40% [46]. Diese Menge ließ sich steigern, da die Stoffwechselfvorgänge im Keimkasten unter Abfluss der Kohlensäure doch besser zu regulieren sind als dies z.B. auf Tennen oder in „Kropffkästen“ der Fall war.

Die ähnlich hergestellten rH-Malze werden bei Temperaturen von nur 65–70°C abgedarrt, um nicht zu viel Farbe in den späteren Bierbereitungsprozess einzubringen. Sie erzielen Farben die bei „nur“ 10–18 EBC-Einheiten liegen.

1.1.5.5 Spitz- und Kurzmalze

Spitz- und Kurzmalze sollen keine Erhöhung der Bierfarben vermitteln, wohl aber durch ihren größeren Anteil an hochmolekularen Substanzen die Vollmundigkeit und die Schaumeigenschaften der Biere verbessern. Diese Malze, deren Keimung 48–72 Stunden bzw. 96–120 Stunden nach Beginn des Einweichens abgebrochen wurde, haben den Charakter der Rohfrucht mehr oder weniger deutlich behalten. Während es u.U. nicht unlogisch erscheint, ein sehr stark gelöstes Braumalz mit 10–20% eines definierten Spitzmalzes zu einer Malzschüttung zu kombinieren, deren analytische Merkmale in Hinblick auf Cytolyse und Proteolyse stets gleichmäßig beschaffen sind, so ist es doch eine Frage, ob sich derartige Malzmischungen in Sudhaus (Abläuterung) und Keller (Filtration) einwandfrei verarbeiten lassen. Es bedarf dann u.U. wieder eines intensiveren Maischverfahrens um den weiteren Brauprozess störungsfrei zu gestalten [47]. Damit geht ein Teil der ursprünglich erwarteten Vorteile verloren. Der Vorteil besserer Schaumhaltigkeit der Biere nimmt meist nach mehreren Hefefüh-

rungen im gleichen Milieu ab [48]. Die Biere befriedigen oftmals geschmacklich nicht [49], bzw. sie erleiden nach anfänglich guter Vollmundigkeit und Abrundung eine eindeutige Verschlechterung durch Transport und ungünstige Lagerbedingungen [50].

Kurzmalze erlauben wohl größere Schüttungsanteile, doch spielt auch hier die Annahme des Substrats durch die Hefe im Laufe mehrerer Führungen eine große Rolle, ebenso, ob der Biergeschmack dann noch zu entsprechen vermag.

Gute Erfahrungen wurden mit „Spitzgrünmalz“ gemacht (10–20% der Schüttung), auch ließen sich die in einer Nassschrotmühle zerkleinerten Schrotpartikel einwandfrei zu gut schaumhaltigen und geschmacklich ansprechenden Bieren verarbeiten [51].

Das Verfahren, einen Teil des Mälzungsprozesses in Abhängigkeit vom Sudablauf zu steuern, ist etwas unhandlich.

Gerstenmalzschrotflocken beruhen auf demselben Grundgedanken. Das schwach gekeimte Malz wird über dampfbeheizte Walzen geführt. Die hierbei anfallenden Flocken weisen partiell verkleisterte Anteile auf. Sie lassen sich besser verarbeiten als Spitzmalze, doch ist, wie bei diesen, der Erfolg in Hinblick auf Biergeschmack und Bierschaum nicht immer gesichert.

1.1.5.6 Sauermalze

Sie dienen in einer Menge von 2–10% zur Korrektur des Maische-pH, wodurch eine Verbesserung der Wirkung einer Reihe von hydrolytischen Enzymen erreicht wird (s. Abschnitt 1.3.6.1). Der wirksame Bestandteil dieser Spezialmalze ist Milchsäure, die biologisch gewonnen (s. Abschnitt 1.3.10), auf das Grünmalz aufgesprengt wird. Es kann aber auch Darmmalz (einer nicht geschwefelten Partie) bei 47 °C in einem thermostatisch beheizten Behälter geweicht, einer Gärung durch die auf dem Malz vorkommenden Milchsäurebakterien unterworfen werden. Nach entsprechender Säuerung auf 0,7 bis 1,2% Milchsäurekonzentration wird die „Mutterlösung“ abgelassen. Sie kann dann wieder zum direkten Säuern weiterer Partien verwendet werden. Das Malz, das vorsichtig getrocknet und anschließend bei Temperaturen von 60–65 °C gedarrt wird, erreicht einen Wassergehalt von ca. 5,5%. Auch hier liegt der Milchsäuregehalt des Malzes bei 3–4%; ein aus diesem Malz hergestellter Grünmalzauszug hat einen pH von 3,8–4,2, die Farbe beträgt 3–6 EBC-Einheiten. Dunklere Farben resultieren, wenn die „Mutterlösung“ öfter wiederverwendet wird. Es tritt dann u. U. auch ein zu starker „Besatz“ an Milchsäurebakterien auf, die zwar spätestens beim Würzekochen mit Sicherheit abgetötet werden, die aber das mikroskopische Bild bei der biologischen Betriebskontrolle verfälschen können.

Um die Handhabung im Sudhaus zu vereinfachen, kann Sauermalz auch in Form von Schrot geliefert werden.

Sauermalz war ursprünglich gedacht, um bei harten, carbonathaltigen Wässern eine Neutralisation der aciditätsvernichtenden Bicarbonat-Ionen zu erreichen (s. Abschnitt 1.3.9). Hierfür reichen bei einer Restalkalität von 10 °dH 4–5% Sauermalz aus. Um jedoch einen wünschenswerten, niedrigeren pH von

5,5 bis 5,6 zu ermöglichen sind 6–8% Sauermais erforderlich [52]. Auch bei weichen Wässern kann zur Einstellung dieses pH-Wertes eine Sauermaisgabe von ca. 3% günstig sein [53]. Es erfahren bei der Annäherung an diesen pH-Bereich alle Enzymgruppen eine Förderung ihrer Wirkung, besonders die Peptidasen und Phosphatasen. Erstere bewirken neben der vermehrten Freisetzung von Stickstoff vor allem auch eine Mehrung des assimilierbaren Anteils, letztere verursachen durch den stärkeren Abbau von Phosphaten eine deutliche Erhöhung der Pufferung der Maische und Würze, so dass u. U. der pH-Abfall bei der Gärung eine Abschwächung erfährt und die Biere einen höheren pH aufweisen als ursprünglich erwartet. Um trotzdem den gewünschten niedrigen Bier-pH zu erreichen, ist es zweckmäßig aus dem Sauermais einen Auszug herzustellen, der beim Abläutern der Vorderwürze zum Zusatz gelangt. Die Sauermaistreiber werden zum Einmaischen des nächsten Sudes beigegeben. Es ist durch die Bemessung der Sauermaisgabe und deren Aufteilung zur Maischesäuerung („Treber“) und zur Würzesäuerung („Auszug“) möglich, ideale pH-Verhältnisse anzustreben (s. Abschnitt 1.3.9).

Biere, die aus Schüttungen mit Sauermais stammen, haben eine etwas hellere Farbe, einen etwas höheren Stickstoffgehalt, eine sehr günstige Zusammensetzung der Polyphenole, die gemeinsam mit einem höheren Gehalt an Reduktionen eine etwas bessere Sauerstoffstabilität verleihen [53]. Der Bierschaum wird bei nicht zu hoher Sauermaisdosage mit Sicherheit nicht beeinträchtigt. Geschmacklich gewinnen die Biere Weichheit und Rezens; dies ist besonders bei der Verwendung von harten Brauwässern und hohen Sauermaisgaben (6–10%) zu erkennen.

1.1.5.7 Glutenfreie Malze

Relativ viele Menschen können kein normales Bier trinken, aufgrund einer Eiweißfraktion. Diese Menschen haben Zöliakie oder einheimische Sprue (so wird die Krankheit im Erwachsenenalter bezeichnet) und leiden an einer Unverträglichkeit gegenüber dem Klebereiweiß Gluten, das in Getreidesorten wie Weizen und allen Vertretern der Triticum-Formengruppe, Roggen und Gerste vorkommt [54]. Interessant bleibt Hafer, der für einen Großteil der Zöliakiekranken verträgliches Eiweiß enthält. Hingegen sind andere pflanzliche und tierische Proteine bedenkenlos konsumierbar. Die Häufigkeit der einheimischen Sprue schwankt stark in Abhängigkeit von der jeweiligen Bevölkerung. So beträgt sie in Irland etwa 1:300, in Berlin jedoch nur 1:2700. Die Dunkelziffer der Betroffenen ist sehr hoch. Viele haben unspezifische, subjektiv leichte Symptome und werden nie als Zöliakiekranken diagnostiziert [55]. Die Aufnahme von glutenhaltigen Nahrungsmitteln führt zu einer Entzündungsreaktion der Dünndarmschleimhaut, so dass Nahrungsbestandteile nicht resorbiert werden können. Dies kann zu gravierenden Mangelerscheinungen führen oder auch zu psychischen Störungen. Die häufigsten Beschwerden bei mehr als der Hälfte aller Betroffenen sind Durchfall, Müdigkeit und Antriebsschwäche, Gewichtsverlust und Flatulenz. Weitere wichtige Symptome sind Bauchschmerzen, Übelkeit

und Erbrechen sowie Knochen- und Muskelschmerzen. Im Kindes- bzw. Säuglingsalter kommt es durch die krankheitsbedingte Mangelernährung zu Wachstumsverzögerungen, Vitaminmangelerscheinungen, Blutarmut bis hin zu geistigen Fehlentwicklungen [56]. Zusätzlich gibt es die auf Glutenempfindlichkeit beruhende Hautkrankheit *Dermatitis herpetiformis* (Duhring, auch Morbus Duhring), die durch eine glutenfreie Ernährung (in Kombination mit einem Medikament) behandelt werden kann. In Großbritannien kommt diese seltene Krankheit im Verhältnis von ca. 1:15 000 vor. Die Zöliakie- und/oder Duhring-Betroffenen müssen lebenslang eine strikte Diät einhalten, die keine Produkte aus Weizen, Roggen, Gerste und Hafer enthalten darf, davon ausgenommen ist lediglich deren reine Stärke. Dies ist oft schwierig, da sehr viele Produkte unserer Nahrung aus diesen Körnerfrüchten hergestellt werden, wie z. B. Nudeln, Brot- und Teigwaren. Noch viel gefährlicher sind die Produkte mit „verstecktem“ Gluten, wie Schokolade und Fleischkonserven, wobei glutenhaltige Zusätze in sonst harmlosen Produkten eingesetzt werden [57].

Um glutenfreie Biere herzustellen, eignen sich verschiedene Strategien, wie z. B. das Gluten durch Transglutaminasen „unschädlich“ zu machen oder gentechnisch veränderte Gerste oder Weizen zu verwenden, die kein Gluten enthalten. Günstig zeigte sich aber, von vornherein Extraktlieferanten einzusetzen, die glutenfrei sind. Hierbei eignete sich am besten Malz aus glutenfreien Cerealien (kleinkörnige Hirsen, Mais, Sorghum und Reis) und Pseudocerealien (Amarant, Buchweizen und Quinoa); ganz nach der Philosophie des deutschen Reinheitsgebotes.

Umfangreiche Versuche in letzter Zeit haben ergeben, dass mit Variation der bekannten Keimungsparameter: Vegetationstemperatur, Vegetationszeit und Keimgutfeuchte, passable Malze und daraus resultierend ansprechende Biere hergestellt werden konnten [58]. Diese Mälzungsparameter, die nur die Keimung betreffen während Weich- und Darrarbeit standardisiert blieben, sind in Tab. 1.2 aufgeführt, ebenso die daraus entstandenen Malzmerkmale.

Sicherlich liegen noch immer einige Merkmale außerhalb der geforderten Werte für Gerstenmalz. Jedoch zeigt sich schon klar der Erfolg der Optimierung der Mälzung, wobei nach diesen Versuchen weitere Optimierungen [59–63] auch bezüglich der Weich- und Darrarbeit erfolgten, so dass insgesamt sehr passable Malze für die Herstellung von glutenfreien Bieren vorliegen.

Zu beachten ist bei der Herstellung, dass jegliche weitere Kontamination durch glutenreiches Getreide vermieden wird. So kann schon auf dem Feld ein Eintrag von anderen Getreiden erfolgen. Daraus empfiehlt sich, wenn diese primäre Verunreinigung kaum zu vermeiden ist, kleinkörnige Getreide und Pseudogetreide (Tausendkorngewichte deutlich unter 10 g) zu nehmen, um diese nach der Ernte klar von den größeren Getreiden zu separieren [64]. Weiterhin kritische Stellen sind die Förderwege, die noch Reste von glutenreichen Getreiden enthalten können, und die Trockenschrotmühle in der Brauerei. Ein wichtiger Punkt ist auch die Hefe, die in glutenfreien Medien hochgezogen werden muss, da sie sonst Gluten aus der Reinzucht in glutenreichen Würzen mit einträgt.

Tab. 1.2 Optimale Mälzungsbedingungen glutenfreier Getreide und Pseudogetreide mit den Merkmalen der resultierenden jeweiligen Malze (n.g. = nicht gemessen) [58]

	Einheit	Amarant	Buchweizen	Quinoa	Rispenhirse	Mais	Schwarzer Reis	Sorghum
Weich- und Keimtemperatur	°C	8	19	8	19	27	30	27
Vegetationszeit	d	7	5	6	6	5	5	5
Keimungfeuchte	%	54	47	54	51	41	44	61
Extrakt, wfr.	%	74,3	72,9	80,1	55,3	75,4	86,6	60,7
Viskosität (8,6%)	mPa × s	4,577	3,974	1,738	1,352	5,409	1,497	9,502
Kochfarbe	EBC	4,1	5,1	10	6,8	3,4	3,8	5,2
pH	%	6,34	5,76	6,85	5,82	5,58	5,49	5,64
Rohprotein, wfr. löslicher N	%	13,2	15,5	13,4	11,0	8,3	9,4	12,2
Kolbach-Index	mg/100 g	722	722	945	697	353	396	640
FAN	%	34,2	29,1	44,3	39,5	26,6	26,4	32,9
Endvergärung, scheinbar	mg/100 g	99	148	204	211	n.g.	90	n.g.
α -Amylasenaktivität	%	22,1	62,9	65,6	74,3	47,3	56,0	61,8
β -Amylasenaktivität	U/g	<1	47	3	85	13	134	85
Grenzdextrinasenaktivität	U/g	17	30	73	72	5	80	50
DMS-P	U/kg	233	>576	>576	>576	259	>576	98
	µg/kg	10	1	28	19	9	4	22

1.1.6

Die Annahme des Malzes

Vor der Malzannahme sollte neben den heute üblichen analytischen Schnellmethoden für Wasser, Eiweiß, Sortierung und dem Friabilimeterwert bei jeder Lieferung eine Handbonitierung durchgeführt werden. Durch geschultes Personal können so Geruchs- und Geschmacksfehler, Kornanomalien, Schädlings- oder Fusarienbefall bereits vor der nasschemischen Analyse erkannt werden. Das Malz sollte auf die Merkmale Geruch, Geschmack und Aroma, Farbe, Glanz, Spelzenbeschaffenheit, tierische Schädlinge und Fusarienbefall überprüft werden. Der gewünschte Zustand sollte rein und frisch im Geruch und Geschmack und je nach Malzsorte mehr oder weniger aromatisch sein [65].

Fehlerhafter Geschmack kann durch Prüfen der unzerkauften Körner am besten erkannt werden wie z.B. grablige, schimmlige, brenzlige oder rauchige Geschmacksnoten. Werden die Malze gekaut, dann übertönt der volle, mehr oder weniger aromatische Geschmack diese Nuancen. Sie haben aber einen sehr großen Einfluss auf die Geschmacksreinheit der Biere. So lässt sich z.B. ein unerwünschter rauchiger Geschmack im Bier kaum mehr beseitigen.

Auch Spezialmalze sind auf diese Weise unter Berücksichtigung ihres besonderen Charakters zu prüfen.

1.2

Ersatzstoffe des Malzes

Je nach Ort der Gabe und Konsistenz der Stärkesubstituenten wird nach Maischbottich- und Würzefpannenersatzstoffen unterschieden. Die ersteren werden noch in drei weitere Kategorien eingeteilt, die sich durch das Verkleisterungsverhalten unterscheiden. Erstens die Malzersatzstoffe wie z.B. Weizenmehl, die ohne weitere Behandlung der Schüttung zugegeben werden können, weil deren Verkleisterungstemperatur dem Optimum der malzeigenen Amylasen nahe kommt. Zweitens solche, die vorher verkleistert wurden, wie z.B. Maisflocken und hitzebehandelte Getreide und somit dann auch ohne weitere Behandlung zur Schüttung beigemischt werden können. Zur dritten Kategorie gehören die Malzersatzstoffe, wie z.B. Mais-, Reis- und Sorghumrohfrucht, deren Verkleisterungstemperatur über den Wirkungsbereichen der malzeigenen Amylasen ist und die während des Maischprozesses durch Kochen aufbereitet werden müssen. Die Würzefpannenersatzstoffe werden noch dahingehend unterteilt, ob sie Würze austauschen oder allein Extrakt einbringen.

Bei der Herstellung des Malzes geht eine bestimmte Menge an wertvoller Stärke durch die Atmung des Korns, aber auch durch den Aufbau zu Wurzelkeimen verloren. Zu diesem Verlust von 7–10% der Stärke müssen noch die Kosten des Mälzungsprozesses, wie der Wasser-, Kraft- und Wärmeverbrauch sowie der Bedarf an Arbeitskraft hinzugezählt werden.

Nachdem es nun die wesentliche Aufgabe der Würzebereitung ist, Stärke in vergärbare Zucker überzuführen, können zur Vermeidung der genannten Verluste auch andere stärkereiche Materialien verwendet werden. Es muss jedoch durch die Enzyme des Malzanteils ein genügender Abbau der verschiedenen Substanzgruppen dieser „Rohfrucht“ sichergestellt werden, vor allem eine wünschenswerte Umwandlung der Stärke in Zucker und Dextrine. Der Eiweißabbau ist dagegen nur gering, da die Malzpeptidasen das Eiweiß von z. B. Mais oder Reis nicht oder nur wenig angreifen. Es wird sich daher das Verhältnis Vergärbare Zucker: Aminostickstoff mit steigender Rohfruchtzugabe verschieben.

Abgesehen von Grenzen durch die Gesetzgebung der einzelnen Länder könnte der Rohfruchtanteil so hoch gewählt werden, als es

- a) der gewünschte Biercharakter erfordert oder zulässt;
- b) eine Verarbeitung im Sudhaus, z. B. beim Maischen oder bei der Würzetrennung keine Schwierigkeiten bereitet;
- c) die Gärung infolge Verarmung an assimilierbaren Stickstoffsubstanzen der Würze noch zu befriedigen vermag und normale Gärungsnebenprodukte liefert.

Als Rohfrucht können alle stärkereichen Materialien in Frage kommen, wenn sie frei sind von Bestandteilen, die Schwierigkeiten bei der Bierbereitung verursachen können: ungemälzte Gerste und Weizen, Roggen, Triticale, Mais, Reis, kleinkörnige Hirsen (Sorghum). Ihre Verwendung erfolgt dabei in Form von Grießen, Flocken oder z. T. reiner Stärke wie auch in flüssiger Form als Sirup [66].

Zucker wird ebenfalls in seinen verschiedenen Verarbeitungsformen eingesetzt. Während in der Bundesrepublik und Griechenland ausschließlich Malz zum Brauen verwendet werden darf, setzen alle anderen Länder Malzersatzstoffe in Mengen von 10–50% ein. Zur Herstellung von Ausfuhrbieren sind in der Bundesrepublik, mit Ausnahme Bayerns und Baden-Württembergs, Reis, Mais und Zucker zugelassen.

Die Brauer, die Rohfrucht verarbeiten, schreiben derselben eine Reihe von Vorteilen zu:

- a) geringere Kosten pro kg Extrakt, damit geringere Rohstoffkosten pro hl;
- b) gleichmäßigere Würzen und Biere durch Variation des Verhältnisses Malz: Rohfrucht. Dies ist von Bedeutung für große Brauereigruppen, die in jeder ihrer Brauereien das gleiche Bier erzielen müssen;
- c) die Biere lassen sich durch die geringere Stickstoffbelastung leichter stabilisieren;
- d) aus demselben Grund ist die Geschmacksstabilität der Biere besser;
- e) Ausbildung eines anderen Biertyps.

Der Brauer, der gewöhnt ist, mit 100% Malz zu arbeiten, befürchtet:

- a) eine geringere Vollmundigkeit der Biere durch die niedrigeren Mengen an Stickstoff und Polyphenolen;
- b) u. U. schwächere Schaumeigenschaften;

- c) die Notwendigkeit einer Verringerung des Bitterstoffeinsatzes, was wiederum auf Kosten der Vollmundigkeit und des Biercharakters geht [67];
- d) eine langsamere Gärung durch die Reduzierung des assimilierbaren Stickstoffs und u. U. eine Veränderung des Spektrums der Gärungsnebenprodukte.

Sicher ist auf jeden Fall, dass die gewachsenen Biertypen wie das Pilsener, das Münchener und das Dortmunder ihren Charakter zu einem guten Teil der verwendeten Malzschüttung verdanken. Eine Veränderung dieses Charakters würde sicher beim Konsumenten auf Schwierigkeiten stoßen.

1.2.1

Maischbottichrohfrucht

Surrogate, die eine Maischarbeit benötigen, um ihre Inhaltsstoffe in Lösung zu bringen sind unter diesem Kapitel zusammengefasst. Hierunter sind vor allem die unvermälzten Getreide in nicht oder vorbehandelter Form zu sehen. In der Tab. 1.3 sind diese mit ihren Merkmalen aufgeführt.

Eine kleine Besonderheit stellen die eiweißreichen Hülsenfrüchte, wie z. B. die Leguminosen dar, die im Gegensatz zu den Getreiden nicht nur Stärke, sondern auch bedeutende Mengen an Eiweiß mit einbringen. Diese sind in der Tab. 1.4 mit den anderen möglichen Extraktlieferanten nach ihren Nährwerten und Verkleisterungstemperaturbereichen aufgelistet.

1.2.1.1 Ungemälzte Gerste

Sie bietet sich naturgemäß als Rohfrucht an, da ihre verschiedenen Stoffgruppen wie z. B. Eiweiß oder Hemicellulosen von den Enzymen der Malzschüttung angegriffen und bis zu einem gewissen Grad abgebaut werden können. Auch liegt die Verkleisterungstemperatur (Tab. 1.4) der Gerstenstärke noch im Be-

Tab. 1.3 Nährwerttabellen verschiedener Maischbottichrohfruchtarten a. Trs. [68, 69]

	Wasser- gehalt [%]	Extrakt [%]	Protein [%]	Fett [%]	Ballast- stoffe [%]	Mineralien [%]
Maisgrieß	9,1–12,5	78–83,2	8,5/9,5	0,1–1,1	0,7	
Maisflocken	4,7–11,3	82,1–88,2		0,31–0,54		
Bruchreis	9,5–13,4	80,5–83,8	5,4/7,5	0,2–1,1	0,3–0,6	0,5–0,8
Sorghumgrieß	10,8/11,7	81,7/81,3	8,7/10,4	0,5/0,65	0,8	0,3–0,4
Weizenmehl	11,5	80,1	11,4	0,7		0,8
Weizenstärke	11,1/11,4	86,5/95,2	0,2	0,4		
Gerste	12,0	78,1	11,0	2,0	10,0	2,0
vorerhitzter Weizen	4,9	78,2	12,2	1,0		
vorerhitzte Gerste	6,0	72,2	13,5	1,5		

Tab. 1.4 Nährwerttabelle mit Verkleisterungstemperatur verschiedener Cerealien und Pseudocerealien (g/100 g a. Trs. als Durchschnittswerte) [68, 70, 71]

	Wasser	Eiweiß N×6,25	Fett	verfügbare Kohlen- hydrate	Ballast- stoffe	Minera- lien	Verkleisterungs- temperatur [°C]
Amarant	11,1	15,8	8,81	56,8		3,25	64
Buchweizen	12,8	9,78	1,73	71	3,7	1,72	70
Gerste – entspelzt	12,7	10,6	2,1	63,3	9,8	2,25	60–69
Hafer – entspelzt	13	12,6	7,09	55,7	9,67	2,85	52–64
Hirse (Panicum miliaceum L.)	12,1	10,6	3,9	68,8	3,8	1,6	54–80
Mais	12,5	9,2	3,8	64,2	9,71	1,3	60–79
Quinoa	12,7	14,8	5,04	58,5	6,64	3,33	64
Reis – unpoliert	13,1	7,78	2,2	74,1	2,22	1,2	61–91
Reis – poliert	12,9	7,36	0,62	77,7	1,39	0,53	61–91
Roggen	13,7	9,51	1,7	60,7	13,2	1,9	49–61
Sorghum	11,4	11,1	3,2	69,7	3,7	1,75	67–79 (95)
Triticale	12,3	13,9	2,48	63,7	6,74	1,87	56–64
Weizen	12,8	11,7	1,83	59,6	13,3	1,67	52–66
Linsen	11,5	23,4	1,53	40,6	17	2,67	
Bohnen	10,3	21,1	1,6	34,7	23,3	3,85	67
Mongobohne	9,06	23,1	1,2	41,5	17,3	3,5	70

reich der Wirkung der α -Amylase, so dass besondere Maßnahmen hierfür nicht erforderlich sind. Nachdem jedoch der Abbau von Hemicellulosen bzw. ihrem Hauptanteil, dem hochviskosen β -Glucan, bei den üblichen Maischtemperaturen nur unvollständig ist (s. Abschnitt 3.1.3), darf im Interesse einer guten Abläuterung der Würze, mehr noch der Filtrierbarkeit des Bieres ein Rohgerstenanteil von 15–20% (ohne exogene β -Glucanasen) keinesfalls überschritten werden.

Als Gerstenrohfrucht kann Gerste verwendet werden, die nach Geruch, Besatz mit Schimmelpilzen oder Bakterien sowie Fremdsamen als gesund und rein anzusehen ist. Es spielt dabei weder die Gerstenart (zwei- oder mehrzellig, Sommer-/Wintergerste) noch die Höhe des Eiweißgehalts eine Rolle. Letzterer wirkt sich lediglich auf die erzielbare Ausbeute aus. Diese ist durch den Wassergehalt von z. B. 14% mit 67–69% deutlich niedriger als bei Malz, wobei auch Berücksichtigung verdient, dass die fehlende „Auflösung“ des Kornes die wasserfreie Extraktausbeute des Malzes nicht zu erreichen gestattet [22].

Rohgerste ist sehr hart und abreibend und nutzt die Walzen der Schrotmühle schnell ab.

Die Extraktausbeute kann bei geschälter Gerstenrohfrucht 72–74% umfassen, wobei natürlich der Grad der Entspelzung maßgeblich ist. Selbst wenn enzym-

starkes Malz mitvermaischt wird gelingt es nicht, den β -Glucangehalt der Gerste soweit abzusenken, dass die üblichen Werte vorliegen. Nachdem in der Gerste nur 7–10% des Stickstoffs in löslicher Form vorliegen [47, 73] und der Abbau der genuinen Eiweißkörper der Gerste auch durch das Vorhandensein von Proteinaseinhibitoren [74] weniger effizient ist als der Abbau von Malzeiweiß, so liegt die Menge des löslichen Stickstoffs bei Würzen aus 10 und 20% Gerstenrohfrucht um 6 bzw. 11%, die Menge des freien Aminostickstoffs sogar um 14 bzw. 19% unter denen der Vollmalzsude [47]. Doch bringt die Gerste mehr hochmolekularen Stickstoff in die Würze bzw. Biere ein, so dass im Verein mit den höheren β -Glucangehalten bessere Schaumeigenschaften, aber eine schlechtere Filtrierbarkeit vorliegen. Die Bierstabilität ist – z.T. sogar wegen der geringeren Polyphenolgehalte – nicht ungünstig [75]. Geschmacklich fallen die Biere aus 10–20% Gerstenrohfrucht etwas härter aus; dies lässt sich durch bestimmte technologische Maßnahmen verbessern (s. Abschnitt 3.2.5.4). Die Geschmacksstabilität dieser Biere wurde bisher nicht einhellig beurteilt [76, 77].

Um die geschilderten Schwierigkeiten zu vermeiden und höhere Rohgerstenanteile von 30–40% zu erreichen, werden in manchen Ländern Enzymkombinationen aus Amylasen, Peptidasen und β -Glucanasen eingesetzt (s. Abschnitt 1.2.3).

Rohgerste wird auch in vorverkleistertem Zustand als Gerstenflocken gegeben, welche sogar lagerfähig sind. Die Herstellung erfolgt durch das Pressen von nasser und heißer (z.B. Dampf) Gerste zwischen zwei Walzen, ähnlich wie bei der Nassschrotung. Spelzen und Endosperm werden durch diese Hitzebehandlung nicht zerstört. Erst bei der anschließenden Schrotung wird der Mehlkörper aufgebrochen. Zu beachten ist jedoch, dass durch diese Behandlung der β -Glucangehalt nochmals ansteigt.

Nachfolgend werden zwei weitere thermische Behandlungsprozesse aufgezeigt, die keinen Anstieg an β -Glucan verzeichnen. Zum einen ist es ein Dörrprozess (torrefication), der als milde Pyrolyse bezeichnet werden kann, wo mit heißem Sand oder Luft (bis zu 260 °C) die Gerste verkleistert und gepoppt wird. Zum anderen werden die Körner mit Infrarot (wie in einer Mikrowelle) erhitzt, wobei 140 °C entstehen können.

1.2.1.2 Ungemälzter Weizen

Er kommt vereinzelt in seiner ursprünglichen Form zur Verarbeitung, die wie auch die Gerstenrohfrucht einer sorgfältigen Vermahlung bedarf. Das Endosperm enthält weit weniger β -Glucan und somit können bis zu 40% – wie bei belgischen Weizenbieren – zur Schüttung gegeben werden. Hammermühlenschrot ist günstig, wie auch die Verwendung in Pelletform (aufgrund der Verkleisterungsneigung) häufig anzutreffen ist. Die Pellets haben meist weniger Proteine, da diese für die Verwendung in der Backindustrie abgetrennt werden.

Daneben werden Weizenflocken (angefeuchtet und in dampfbeheizten Walzen verkleistert) ebenso verwendet wie Weizenmehl [78, 79] und Weizenstärke [80]. Nachdem von der Weizenrohfrucht 15–20% des Gesamtstickstoffs, meist

in höhermolekularer Form, in Lösung geht und diese Fraktionen durch Eiweißstabilisatoren nicht so weitgehend abgebaut bzw. entfernt werden wie die des Gersteneiweißes, können Stabilisierungsschwierigkeiten entstehen [81].

Eine besondere Zubereitung stellt Weizen dar, der mittels Infrarotbestrahlung geröstet wurde. Er lässt sich beim Maischen hierdurch leichter aufschließen und bringt ein gewisses Röstaroma ein sowie etwas mehr Extrakt. Ein Zusatz von 15% zur Malzmaische ist möglich.

Die Verkleisterungstemperatur von Weizen (Tab. 1.3) ist der der Gerste vergleichbar und liegt somit noch im Bereich der α -Amylase. Probleme bereiten können die Pentosane von Weizen, da sie Trübungsbildner sind.

1.2.1.3 Ungemälzter Roggen, Triticale, Hafer

Teilweise aus Tradition, wie beispielsweise beim Hafer für das „Oatmealstout“, oder aus modernen wirtschaftlichen Aspekten werden diese extraktreichen Getreide als Rohfrucht für die Bierbereitung verwendet.

Triticale stellt eine neue Getreideart dar, die im Verlauf der letzten hundert Jahre entwickelt wurde. Es handelt sich um einen Gattungsbastard aus tetra- bzw. hexaploidem Weizen als weiblichen und diploiden Roggen als männlichen Kreuzungspartner (s. Abschnitt 1.1.3).

Bemerkenswert ist der hohe Anteil an nativer β -Amylase bei Triticale [82], die in Verbindung mit einer möglichen niedrigen Verkleisterungstemperatur (Tab. 1.3) eine ausreichende Enzymkraft darstellt. Triticale ist stark mit dem Roggen verwandt. Beide besitzen sehr hohe Anteile an Pentosanen und können somit mit erhöhten Viskositäten Läuter-, Filtrations- und Trübungsschwierigkeiten bereiten.

1.2.1.4 Mais

Der Mais ist weltweit ein wichtiges Nahrungs- und Futtermittel. Er dient außerdem der Stärkefabrikation und Spirituserzeugung. Das bei der Maismehl- und Stärkefabrikation als Nebenprodukt anfallende Maiskeimöl stellt ein hochwertiges Pflanzenfett dar.

Der Mais stammt aus Amerika. Er wird dort, wie auch auf der ganzen Welt in großen Mengen angebaut. Mais verlangt trockenes, heißes Klima; in Deutschland wurde er selten reif und fand deshalb als Grün- oder Silofutter Verwendung. Heute gibt es Körnermaissorten, die südlich des Mains reif werden.

Die verschiedenen Maissorten unterscheiden sich in Form, Größe und Farbe der Körner. Die heute bestehende Vielzahl an Varietäten wird je nach Stärkeeigenschaft in folgende Gruppen eingeteilt: Zahn-, Hart-, Zucker-, Puff-, Wachs-, Stärke- und Spelzmais [83].

In Amerika wurde früher weißer oder gelber Mais angebaut, doch hat letzterer aus landwirtschaftlichen Erwägungen die Oberhand gewonnen. Es ließ sich allerdings kein entscheidender Unterschied zwischen beiden Arten in ihrem Verhalten bei der Bierbereitung ableiten.

Zusammensetzung Mais setzt sich aus 9–16% Wasser und 84–91% Trockensubstanz zusammen. Die Verteilung der wichtigsten Inhaltsbestandteile auf die einzelnen Kornfraktionen zeigt Tab. 1.5.

Den wichtigsten Bestandteil machen, wie auch sonst bei den Gramineen, die Kohlenhydrate, in erster Linie die Maisstärke aus. Sie ist auch der wesentliche Extraktbildner, neben dem die übrigen wasserlöslichen Stoffe wie Hexosen und Pentosen kaum ins Gewicht fallen.

Die *Maisstärke* besteht aus polyedrischen und runden Stärkekörnern deren Größe im Durchmesser zwischen 8 und 35 μm schwankt. Ihre Eigenschaften entsprechen etwa denen der Gerstenstärke, sie verkleistert je nach Sorte und klimatischen Gegebenheiten bei 60–79 °C; bei heißer trockener Witterung liegt die Verkleisterungstemperatur im höheren Bereich. Diese Stärke wird beim Maischen durch die Amylasen der Malzschüttung oder exogene Gaben in vergärbare Zucker und Dextrine abgebaut.

Der Extraktgehalt des Maises umfasst alle am Ende des Maischprozesses vorliegenden löslichen Bestandteile. Der Unterschied zwischen Stärke- und Extraktgehalt ist hier geringer als bei Gerste bzw. Malz. Der wasserfreie Extrakt, nach den einschlägigen Analysemethoden bestimmt [85–87], liegt bei 88–93%, bei 9–13% Wassergehalt entspricht dies 78–83% lufttrocken und somit etwa der lufttrockenen Extraktausbeute guter Braumalze.

Der *Eiweißgehalt* liegt zwischen 9 und 13%; er ist jedoch bei den in der Brauerei verarbeiteten Maisprodukten z. B. bei Maisgrieß mit 7–9% wesentlich geringer. Auch beim Mais fällt der Extraktgehalt mit steigendem Eiweißgehalt; diese Beziehung ist bei Mais noch mehr ausgeprägt als bei Gerste, da das Mais-eiweiß sich beim Maischen kaum löst bzw. beim Kochen zum größeren Teil wieder koaguliert.

Die genuinen Eiweißstoffe des Maises sind Albumine und Globuline; eine alkohollösliche Komponente (Prolamin) ist das Zein. Diese Maisproteinfraktion löst jedoch nicht Zöliakie aus, wie bei Weizen, Gerste, Roggen, Triticale und eventuell auch bei Hafer. Mais ist wie Reis, Hirse, Amarant, Quinoa und Buchweizen ein glutenfreier Stärkelieferant im Brauprozess.

Wenn auch nur eine kleine Menge der wasser- bzw. salzlöslichen Fraktionen gelöst und abgebaut wird, so sind doch im Bier diese Spuren immunologisch

Tab. 1.5 Zusammensetzung der Maisfraktionen (a.Trs.) [84]

Fraktion [%]	Ganzes Korn	Schale	Keim	Mehlkörper
Anteil am Korn	100	6	10	84
Rohprotein	12,6	6,6	21,7	12,4
Fett	4,3	1,6	29,6	1,3
Kohlenhydrate	79,4	74,1	34,7	85,0
Rohfaser	2,0	16,4	2,9	0,6
Mineralstoffe	1,7	1,3	11,1	0,7

feststellbar. Diese Analyse dient dem Nachweis selbst geringer Rohfruchtmengen [88].

Das Maiseiweiß trägt aus diesen Gründen nicht oder nur wenig zur Stickstoffausstattung der Würze bei. (Diese Eiweißfraktionen liegen vorwiegend in gebundener Form als Lipo- und Glycoproteide vor und sind somit von Enzymen schwer abbaubar.)

Tatsächlich bedingt eine Maisgabe von 20% auch einen um 20% niedrigeren Gehalt an löslichem und freiem Aminostickstoff. Es muss also die Malzschüttung einen gewissen Ausgleich erbringen.

Der *Ölgehalt des Maises* liegt bei 4–5%; es wurde bisher als wichtig erachtet, dass der zum Brauen verwendete Mais einen niedrigen Fettgehalt von 0,8–1,3% a.Trs. nicht überschritt. Demnach stand zu befürchten, dass das Maisöl das Schaumbildungsvermögen und die Schaumhaltigkeit der hieraus hergestellten Biere beeinträchtigte, wie auch ungesättigte Fettsäuren als Vorläufer von jenen Aldehyden betrachtet wurden, die die Geschmacksinstabilität bedingen [89]. Weitere Untersuchungen zeigten aber, dass der Fettsäuregehalt von Würzen aus 20% Mais wesentlich niedriger war als bei Würzen aus 100% Malz (Tab. 1.4). Selbst nicht entkeimter Mais brachte noch um 30% weniger Fettsäuren in die (ungekochte) Würze ein. Es besteht demnach kein Zusammenhang zwischen dem Fettgehalt der verwendeten Cerealien und dem Gehalt an freien Fettsäuren in den Pfannevollwürzen [90, 91]. Es übt also vielmehr die Qualität der Läuterarbeit – und wahrscheinlich auch der Trubabtrennung – eine dominierende Wirkung aus. Offenbar haben diese Gegebenheiten das Resultat jener Arbeiten beeinflusst, die schaumnegative Effekte bzw. Nachteile für die Geschmacksstabilität ableiten konnten [92, 93].

Die Gefahren eines höheren Ölgehaltes dürften u. U. darin liegen, dass das Öl beim Lagern oxidiert, ranzig wird und damit einen unangenehmen Geruch und Geschmack annimmt. Hier können u. U. Schädigungen der Schaumqualität, des Geschmacks und der Geschmacksstabilität eintreten. Die Veränderung des Maisöls wird durch den Wassergehalt von 12–14% gefördert, vor allem durch die große Oberfläche, die Maismahlprodukte wie gröbere oder feinere Grieße einer Oxidation bieten. Hier kommt sicher den Lagerbedingungen eine große Rolle zu.

In Amerika, wo immer noch große Mengen an Maisgrieß verarbeitet werden, wird nach wie vor großer Wert auf einen niedrigen Ölgehalt gelegt. So gilt Mais mit einem Ölgehalt bis zu 0,5% als vorzüglich, 0,5–1,0% als sehr gut, 1,0–1,5% noch als gut. Es wird also an der Forderung eines geringen Ölgehaltes (von ca. 1%) festgehalten. Diese Werte sind durch die bewährten Technologien der Maisentkeimung ohne Weiteres gewährleistet (s. Abschnitt „Aufbereitung“). Während das Maisöl auf der einen Seite ein hochwertiges Pflanzenfett darstellt, würde es, im Korn belassen, den Extraktgehalt des Maises empfindlich drücken.

Der *Wassergehalt des Maises* wird von 25–30% im Erntegut durch Trocknen und sachgemäße Lagerung auf ca. 12% verringert. Maisgrieß soll nicht mehr als 12–14% Wasser aufweisen, da die oben genannten Vorgänge der Oxidation, gerade bei den verschiedenen Grießqualitäten schädlich sein können. Maisgrieß

ist kein in sich geschlossener Körper wie das Gerstenkorn, sondern ein Mahlprodukt, das leicht verdirbt. Feuchter Maisgrieß bildet Klumpen, er schimmelt und erhält schwere Geruchsfehler. Es geht auch hier die Oxidation und das Ranzigwerden des Maisöls rascher und weitgehender vor sich als bei trockener Ware. Ein weiterer Aspekt ist die Gefahr der Mykotoxinbildung.

Mineralstoffe sind im Mais nur in geringer Menge enthalten. Der durchschnittliche Aschegehalt von 1,5% verteilt sich wie folgt: K_2O ca. 28%, MgO ca. 15%, P_2O_5 ca. 45%; aus diesem Grund nimmt auch der Mineralstoffgehalt von Rohfruchtwürzen ab. Dies betrifft vor allem die Phosphate.

Die *Bitterstoffe* des Maises befinden sich hauptsächlich in der Schale. Da diese beim Entkeimen vom Korn gelöst wird, bringt die Entkeimung neben einer fast vollkommenen Entölung auch eine entsprechende Entbitterung mit sich.

Die *Hektolitergewichte* des Rohmais schwanken zwischen 70–73 kg bei großkörnigen und 75–80 kg bei kleinkörnigen Sorten. Die Tausendkorngewichte sind bei großkörnigem Mais 270 g, bei mittelkörnigem um 100 g, bei kleinkörnigem um 70 g.

Die *Keimfähigkeit* von Mais kann unter günstigen Bedingungen für eine Vermälzung genügen. Da aber für eine optimale Weich- und Keimungsführung grundsätzlich höhere Temperaturen (20–30 °C) benötigt werden, läuft diesem Mälzungsregime eine höhere Gefahr der Verkeimung durch Lagerpilze entgegen [94]. Trotzdem hat sich vermälzter Mais in Mittel- und Südamerika und nach seiner Einführung in Afrika, seit dem 17. Jahrhundert für die Bereitung von ursprünglichen Bieren entwickelt.

Aufbereitung Die Aufbereitung des Maises sieht zunächst eine *Entkeimung* vor. Diese kann je nach den angestrebten Produkten trocken oder nass geschehen.

Die *Trockenentkeimung* erfolgt nach einer sorgfältigen Reinigung über Siebe, Magnetapparate und Luftsichter. Das Gut wird vor der weiteren Bearbeitung mit Dampf oder Wasser benetzt und nach dem Einziehen der Feuchtigkeit in die Schale mittels Walzenstühlen gemahlen, wobei die Schalen und Keimprodukte über Plansichter und Rundspiratoren abgezogen werden. Die hier anfallenden „Grits“ werden dann in einem dritten Verfahrensschritt in Walzenstühlen zu *Grieß* zerkleinert. Der Grieß wird anschließend auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 12–14% getrocknet [95].

Die *Nassentkeimung* ist der Ausgangsprozess zur Herstellung raffinierter Grieße, d. h. reiner Stärke. Das gereinigte Gut wird 30–40 Stunden in warmem Wasser (50 °C) geweicht, wobei das Wasser mit etwas Schwefeldioxid versetzt wird, um das Aufkommen von Mikroorganismen zu verhindern. Verunreinigungen kommen durch Gegenstromspülung zur Abscheidung. In entsprechenden Mühlen erfolgt dann ein Aufbrechen der Körner, um die Keime freizusetzen und über Trennvorrichtungen abzuschneiden. In einem weiteren Schritt wird die Stärke von der Umhüllung befreit. Die Stärke erfährt nun eine Trennung vom Eiweiß in Zentrifugen. Die gewonnene Rohstärke wird mehrmals gewaschen, dann entwässert und getrocknet [96].

Tab. 1.6 Analytische Daten typischer Rohfruchtarten

	Reis	Maisgrieß	Maisstärke
Wassergehalt %	12,8	13,3	12,0
Extrakt lfttr. %	82,8	76,9	88,9
Extrakt wfr. %	95,0	88,7	101,0
Eiweiß wfr. %	7,9	9,3	0,04
Fett wfr. %	0,3	1,0	0,05
Mineralstoffe wfr. %	0,9	0,7	0,08
pH	6,3	5,8	5,2
Verkleisterungstemperatur °C	65–90	60–75	62–70

Produkte *Maisgrieß* der noch eine relativ grobe Körnung aufweist (0,2–1,4 mm), ohne dass sich deshalb beim Aufschluss während des Maischens Schwierigkeiten ergeben würden. Größere Grieße wurden früher den feineren vorgezogen, da diese letzteren noch vielfach Splitter der Schalen und der Keimlinge und damit einen höheren Ölgehalt aufwiesen. Feingrieße waren nur dann akzeptabel, wenn sie durch weitere Vermahlung größerer Grieße gewonnen wurden. Die wichtigsten analytischen Daten zeigt Tab. 1.6.

Maisflocken werden aus sehr groben Maisteilchen gewonnen. Die leicht befeuchteten Grieße werden von dampfbeheizten Walzen zu Blättchen gepresst und dabei verkleistert. Dieses Material kann ohne besonderen Aufschluss im Maischbottich zugegeben werden.

Raffinierte Grieße oder *Maisstärke* werden hergestellt wie oben beschrieben. Letztere ist sehr fein (96% unter 200 µm); sie muss mit Spezialfahrzeugen transportiert und unter Vorsichtsmaßnahmen gefördert werden (Mehlstaubexplosion!). Wenn auch die Maisstärke bei niedrigeren Temperaturen verkleistert und verflüssigt als Maisgrieß, so muss doch diesen Verfahrensschritten Aufmerksamkeit geschenkt werden. Auch ist die Maisstärke nicht mit allen anderen Rohfruchtarten beliebig mischbar. Sie neigt beim Maischen zur Klumpenbildung.

Die Ausbeute kann im Sudhaus etwas erhöht werden, es treten keine Abläuterstörungen auf, die Gärungen verlaufen rascher und die Bierstabilität ist unbeeinflusst [96]. Die Biere schmecken u. U. etwas leichter, was auf die höhere Vergärung zurückzuführen ist, u. U. aber auch auf das Fehlen von Eiweiß. Die Daten zeigt Tab. 1.6.

Es handelt sich also bei Maisstärke um ein sehr reines Material.

Das Aussehen der Stärkekörner verschiedener Cerealien ist wie bereits beschrieben, sehr unterschiedlich (Abb. 1.2).

1.2.1.5 Reis

Er findet immer noch weitverbreitete Anwendung als Brauerei-Rohfrucht. Während Mais einen leicht süßlich-vollmundigen Trunk vermittelt, führt der Reis zu einem mehr „trockenen“ Charakter des Bieres. Wenn auch in der Praxis beide Rohfruchtarten – je nach den herrschenden Preisen – ausgetauscht werden,

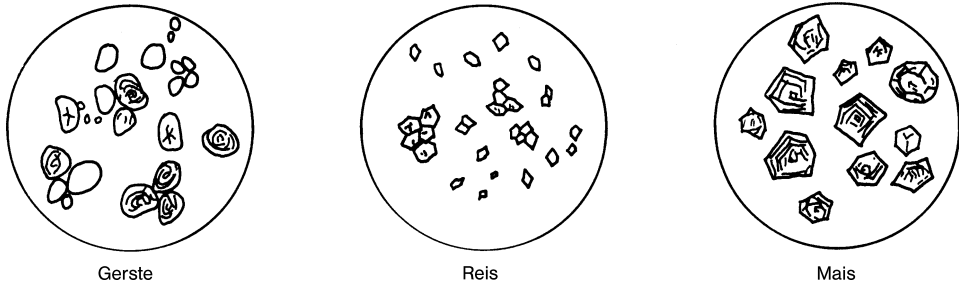


Abb. 1.2 Formen von Stärkekörnern aus verschiedenen Getreidearten

so sollten doch hochqualifizierte, charaktervolle Biere stets mit derselben Art von Rohfrucht – und Malzschüttung – zur Herstellung gelangen, wie dies einige große Brauereigruppen seit Jahrzehnten ausführen [97]. Würzen, die unter Zusatz von Reis hergestellt wurden, zeigen allgemein nicht die lebhaftige Gärung, wie sie z. B. bei Würzen aus Maisgrieß gegeben ist. Dies ist vor allem bei höheren Rohfruchtgaben der Fall. Der Grund für diese Erscheinung dürfte in den geringeren Mengen an Mineralstoffen und eventuell auch an löslichem Stickstoff liegen [81].

Es könnte aber auch der meist geringere Fettgehalt des Reises eine Rolle spielen [90].

Reis ist ebenfalls eine sehr wichtige Nutzpflanze; sie stammt aus Asien, wo sie heute noch in großen Mengen angebaut wird; andere bedeutende Anbaugebiete befinden sich in Europa – Italien, Spanien, Portugal, Frankreich – sowie in Amerika und Afrika. Außer zur menschlichen Ernährung dient der Reis auch zur Herstellung von alkoholischen Getränken (Sake, Arrak).

Je nach der Kornform kann unterschieden werden in Kurz-, Mittel- und Langkorntypen; letztere eignen sich wegen ihrer Verkleisterungseigenschaften und ihrer hohen Viskosität nicht für Brauzwecke.

In der Brauerei wird meist Bruchreis verwendet, der beim Schälern und Polieren des „Speise-Reises“ anfällt. Es handelt sich hier um einen Bruch von ca. 30%, der ebenso rein ist wie letzterer, der lediglich an Aussehen verloren hat.

Zusammensetzung Die Zusammensetzung des Reises geht schon aus Tab. 1.6 hervor. Der *Stärkegehalt* liegt bei ca. 85% in der Trockensubstanz. Auch hier ist die Differenz zum Extraktgehalt von 92–95% relativ gering. Die Reisstärke besteht aus kleinen einfachen oder zusammengesetzten Körnern. Während erstere eine polyedrische Form besitzen, sind die zusammengesetzten Körner gleichförmig und bestehen manchmal aus bis zu 200 Teilkörnern. Die Verkleisterungstemperatur liegt bei Reissorten aus Gegenden mit ausgeglichenem Klima niedriger (61–77 °C) als bei heißer und trockener Witterung (80–85 °C). Es ist auch ein deutlicher Sorteneinfluss erkennbar [98, 99].

Der *Eiweißgehalt* ist mit 5–8% deutlich unter den Werten des Maises; es gehen unter den Abbaubedingungen der Malzenzyme nur geringe Mengen an

wasser- und salzlöslichen Proteinen und Abbauprodukten in Lösung, die im Bier jedoch ebenfalls immunologisch nachweisbar sind. Die Abbauprodukte der Reiseiweißkörper tragen nicht oder nur wenig zum assimilierbaren Stickstoff der Würze bei.

Der *Ölgehalt* ist mit 0,2–0,4% niedrig, doch sollte der Lagerung des Reises Aufmerksamkeit geschenkt werden, um ein Ranzigwerden selbst dieser kleinen Fettmengen zu vermeiden. Dies scheint jedoch bei modernen Getreidelagermethoden keine Gefahr mehr zu sein.

Die *Mineralbestandteile* liegen bei 0,7–1,0% der Trockensubstanz. Sie setzen sich aus folgenden Hauptmengen zusammen: K_2O 18%, P_2O_5 ca. 40%, MgO ca. 11%, der Rest von 30% beinhaltet auch geringe Mengen von SiO_2 ; und CaO . Der Mineralstoffgehalt wird durch das Schälen von ca. 3,5% auf das genannte Niveau verringert.

Der Wassergehalt von 11–13% ist wegen der Lagerfähigkeit des Produkts, aber auch wegen der erzielbaren Sudhausausbeute bedeutsam.

Bewertung Die Bewertung des Reises erfolgt nach Maßgabe der in Tab. 1.6 genannten Daten. Darüber hinaus soll der Reis rein weiß aussehen, keine Verunreinigungen wie Schalenreste und Fremdgetreide oder gar Organismenbefall aufweisen.

Eine frühe Einflussnahme auf die Qualitätsbeurteilung von Reis ist durch die Bestimmung von γ -Nonalacton in vergorener Reismaische gegeben. Diese Substanz dient als Indikatorsubstanz für ungeeignete Reissorten und Verunreinigungen. Sie ist möglicherweise in Verbund mit γ -Heptalacton und Dodecansäuremethylester verantwortlich für einen rauchig, phenolischen Charakter, der in Reisrohfruchtbieren öfter anzutreffen ist [100, 101].

Produkte Der *Bruchreis* muss in der Brauerei unbedingt zu Grießen (unter 2 mm) vermahlen werden; eine feinere Körnung erbringt noch eine bessere Verarbeitung beim Maischen [97].

Reisflocken werden wie die entsprechenden Produkte des Maises hergestellt. Sie sind bereits teilweise verkleistert und lassen sich deshalb ohne zusätzliches Kochen in einer Rohfruchtmaische verarbeiten.

1.2.1.6 Hirse (speziell Sorghum)

Die Hirsen gehören zur Familie der Süßgräser (Poaceae). Die hauptsächlich zur Malz- und (Lager-) Bierherstellung verwendeten Arten *Sorghum* und kleinkörnige Hirsen wie Rispenhirse (*Panicum miliaceum*), Perlhirse (*Pennisetum glaucum*), Kolbenhirse (*Setaria italica*), Finger Millet (*Eleusine coracana*) und Teff (*Eragrostis tef*) sind den Unterfamilien Andropogonoideae bzw. Panicoideae zuzuordnen [102]. Bei den *Sorghum*hirsen werden wiederum mehrere Unterarten unterschieden, von denen bisher vor allem *Sorghum bicolor*, aber auch *Sorghum vulgare* und *Sorghum guineensis* untersucht wurden. Einzelne Arten werden auch Mohrenhirse, Kaffernkorn, Sorgho (rote Hirse), Sudangras, Durra, Milo oder Jowar genannt.

Die oben genannten Hirsen stammen ursprünglich aus Afrika bzw. Asien und sind hervorragend an die Vegetationsbedingungen in ariden und semiariden Klimazonen angepasst. Sie sind relativ unempfindlich gegenüber längeren Trockenperioden und stellen nur geringe Bodenansprüche. Eine sehr ursprüngliche Anbautechnik wird noch in Afrika angewandt, da die Pflanzen mehrjährig sind und über mehrere Jahre hinweg Erträge liefern können. Bei der Ernte werden die Stiele mitsamt den Ähren abgeschnitten und der zurückbleibende untere Teil der Pflanzen entwickelt in der nächsten Vegetationsperiode neue Triebe [103].

Es existieren derzeit über 10 000 Varietäten bei steigender Tendenz. Besonders unter den Neuzüchtungen sind auch einige Sorten zu finden, deren Malze günstige Eigenschaften zur Bierherstellung mitbringen, wie z. B. hohe diastatische Kraft, hohe α - und β -Amylaseaktivität und hoher Extraktgehalt. Bei den Forschungsarbeiten [104] hinsichtlich der Eigenschaften zur Bierproduktion wurden zwar in letzter Zeit große Fortschritte gemacht, da aber die Züchtungsbemühungen erst seit relativ kurzer Zeit in Richtung brautechnischer Relevanz gehen, ist im Vergleich zur Braugerste noch großer Nachholbedarf. Zudem unterscheiden sich die meisten der bisher überprüften Sorten in ihren morphologischen und physiologischen Eigenschaften sehr deutlich, so dass die jeweiligen Untersuchungsergebnisse nicht ohne Weiteres auf die anderen Sorten übertragbar und mit anderen Forschungsergebnissen vergleichbar sind. Sorghumkörner sind zwar je nach Sorte von stark unterschiedlicher Größe, aber verglichen mit den feinkörnigen Hirsen sind sie voluminöser und von rundlicher Form. Ihre Farbe kann von rot bzw. purpurschwarz und von braun bis beige, gelb, weiß oder cremefarben variieren. Das geerntete Sorghumkorn besitzt weder eine Spelze noch sind seine Frucht- und Samenschale zu unterscheiden, da sie zu einer Schicht verwachsen sind. Die meisten Sorten sind durch sehr hohe Gehalte an Anthocyanogenen und polyphenolischen Substanzen gekennzeichnet. Erkennbar ist dies an den bräunlichen und rötlichen Pigmenten, die während des Darrens auf der Samenschale gebildet werden [103]. Der Polyphenolgehalt und die Dicke dieser Schicht sind von Sorte zu Sorte sehr unterschiedlich, was aber deren Verarbeitbarkeit ganz entscheidend beeinflusst. Gerade die phenolischen Bestandteile sind hier zu beachten, da sie imstande sind, Enzyme zu hemmen und im Produkt eine teilweise unerwünschte Zufärbung zu verursachen. Des Weiteren können diese Substanzen auch zu einem unangenehmen adstringierenden Geschmack im Bier beitragen.

Bei der bisher gebräuchlichen Bierbereitung mit Hirse müssen zwei sehr unterschiedliche Verwendungszwecke unterschieden werden. Zum einen werden lokale Sorten aller Hirsearten für sehr ursprüngliche afrikanische Biere, teilweise auch *opaque beers* genannt, vermälzt oder unvermälzt mit sehr unterschiedlichen Technologien eingebraut. Diese Biere können auch klar sein, sind ungehopft, haben ein breites Spektrum an Farbe, Aroma und Schaumeigenschaften und besitzen nur eine sehr geringe Haltbarkeit (ein bis fünf Tage). Hierfür werden üblicherweise polyphenolreiche Sorghumsorten bevorzugt. Zum anderen finden Hirsen, und hier besonders Sorghum, immer mehr Anwendung im industriellen

Maßstab, hauptsächlich als Grieß, obwohl erfolgreiche Versuche mit extrudierter und entspelzter Sorghumrohfrucht erarbeitet wurden [105]. Diese Grieße werden durch die trockene Vermahlung von enthüllsten Körnern gewonnen [105].

Zusammensetzung Die Konsistenz des Mehlkörpers variiert von mehlig im Inneren bis hart (hornartig) in den Außenbereichen. In den mehligten Bereichen liegen die Stärkekörner lose aufeinander, wohingegen die harten Bereiche durch eng gepackte Stärkekörner gekennzeichnet sind. Die Proteindepots im mehligten Teil des Mehlkörpers sind in einer Art Matrixform gelagert, wohingegen vergleichbare Depots in den harten Bereichen kleine Einkerbungen in den Stärkekörnern verursachen. Dieser Zweiteilung des Mehlkörpers muss vor allem während des Keimvorganges besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, da sonst keine gleichmäßige Auflösung erreicht werden kann. Die Stärkekörner von Sorghum haben eine Größe von ca. 10 µm im Durchmesser und bestehen durchschnittlich zu 75% aus Amylopektin und zu 25% aus Amylose [106]. Die Verkleisterungstemperatur von Sorghumstärke liegt durchschnittlich bei 75–80 °C, bei manchen Sorten sind sogar bis zu 95 °C notwendig [107]. Die Zellwände von Sorghum bestehen aus 28% β -Glucan, 4% Pentosan und 62% zugehörigem Eiweiß. Im ganzen Korn macht das β -Glucan dagegen nur 0,1% aus (vgl. Tab. 1.7) [106]. Der Proteingehalt kann je nach Anbaugbiet von 8–12% schwanken, wobei Sorghum verglichen mit Gerste, einen höheren Anteil an Prolaminen, aber einen niedrigeren an Albuminen und Globulinen besitzt. Des weiteren ist Sorghum arm an der Aminosäure Lysin [106]. Die Aminosäure Tryptophan scheint in Rohsorghum zu fehlen, in den aus Sorghummalz hergestellten Würzen ist sie dagegen nachweisbar [104].

Bewertung Im Gegensatz zu anderen Cerealien sind bei Sorghum in der Fruchtschale gut erkennbare Depots von kleinen Stärkekörnern eingelagert, welche sich später beim Maischen als schlecht abbaubar erweisen. Bei der Auswahl von Sorghumsorten für brautechnische Zwecke sollte deshalb u. a. auf dieses Merkmal geachtet werden, da sich Sorten mit zuviel Stärkeeinlagerungen in der Fruchtschale als problematisch im Brauprozess herausstellten [106].

Tab. 1.7 Durchschnittliche Zusammensetzung unvermälzter Sorghumhirse

Kornbestandteil	%-Anteil an der Trockensubstanz
Mehlkörper	86,0
Frucht-, Samenschale und Aleuronschicht	6,0
Stärke	65,0
Eiweiß	10,0
Lipide	3,5
β -D-Glucane	0,1
Pentosane	2,5
Asche	1,6

Besondere Aufmerksamkeit bei der Lagerung von Sorghum verlangt die Schimmelpilzproblematik, die bei Sorghum umso stärker zum Tragen kommt, da sie durch die hohen Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten, wie sie an den meist tropischen Produktions- und Verarbeitungsorten herrschen, zusätzlich gefördert wird. Unter den vielen Mikroorganismen, die auf dem Korn zu finden sind, ist vor allem *Aspergillus flavus* zu nennen, der das hochtoxische Aflatoxin B₁ bildet.

Der Embryo von Sorghum ist größer als der von Gerste, außerdem bildet das Sorghumkorn bei der Keimung nur eine einzige Hauptwurzel. Hinsichtlich Geschmack und Geschmacksstabilität ist zu beachten, dass Sorghum – verglichen mit Gerste, Weizen oder auch kleinkörnigen Hirsen – höhere Werte an freien Fettsäuren (v. a. Linoleinsäure) aufweist [104].

1.2.1.7 Eiweißreiche Hülsenfrüchte

Bedingt durch die japanische Alkoholbesteuerung, die eine der höchsten auf der Welt ist, wurden in Japan Technologien entwickelt, um den Malzanteil entscheidend bis vollständig zu ersetzen. Dies ist darin begründet, dass die Steuer vom Malzanteil abhängt. Bis 25% Malzanteil müssen diese Biere dann auch den Namen Happoshu und bei 0% Malz den Namen Zasshu tragen [108]. Besonders das letztere Produkt hatte zur Folge, dass der Eintrag an erwünschten Proteinen wie löslichem höher-, mittel-, und niedermolekularem Stickstoff sowie freien Aminosäuren überdacht werden musste. Diese Stickstoffquellen sind vor allem Erbsen, Bohnen, Mungobohnen und Soja. Neben Stickstoff haben diese Früchte auch ausreichend Stärke vorliegen (Tab. 1.4). Meistens werden sie unvermälzt eingesetzt, so dass einerseits exogene Enzyme gegeben werden müssen. Andererseits kommt ein Großteil des Extraktes bei solchen Prozessen aus vorbehandelten Pfannevollrohrfruchtarten, wie Zucker und Sirup.

1.2.2

Würzpfannenrohfrucht

Malzersatzstoffe, die in die Würzpfanne gegeben werden können, sind wiederum in drei Kategorien einteilbar. Zuerst in die veredelten Maisstärkehydrolysate, dann in die Zuckerprodukte und abschließend in Produkte, die auch nicht-vergärbaren Extrakt beinhalten, wie z. B. der Malzextrakt. Jedoch liefern alle Varianten einen deutlichen Unterschied zu Allmalzwürzen. In Tab. 1.8 sind Beispiele dieser Varianten und auch zwei Karamellprodukte mit ihren Extraktgehalten und Farbausbildungen aufgelistet.

1.2.2.1 Sirupe

Sirup (von arabisch *šarab* über lateinisch *siropus*) ist eine dickflüssige, konzentrierte Lösung, die durch Kochen oder andere Techniken aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten wie Zuckerwasser, Zuckerrübensaft, Fruchtsäften oder Pflanzen-

Tab. 1.8 Extrakt- und Stickstoffgehalte sowie Farbe verschiedener Sirupe, Zucker, Malzextrakt und Karamell [109]

	Extrakt %	Gesamtstickstoff %	Farbe 10% G/V Lösung EBC
Brausirup	80,3	0,02	
Konfektionsglucose	82,4	<0,01	
fester Brauzucker	80,3	0,02	
Glucosechips	82,4	0,01	20–50
Rohrzuckersirup	66,8	0,01	3
Invertzucker	82,4	0,01	3–12
Grundzucker	80,3	0,01	3–12
Getreidesirup	78,2	0,4–0,8	4
Malzextrakt	78,2	0,65–1,3	4
Karamell, 46000 flüssig	62,7		4600
Karamell, 32000 flüssig	73,6		3200

extrakten gewonnen wird. Durch seinen hohen Zuckergehalt ist Sirup unter Luftabschluss auch ohne Kühlung lange haltbar. Sirup wird für Getränke und Süßspeisen verwendet, aber auch – besonders der Zuckerrübensirup – als Brotaufstrich sowie als Teigzusatz zum Süßen und Färben beim Kochen oder Backen.

Sie werden überwiegend aus Mais hergestellt, wobei dieselben Vorgänge der Reinigung, der Nassentkeimung und schließlich der Nassschrotung mit nachfolgender Trennung von Eiweiß und Stärke ablaufen wie bei der Herstellung von raffinierten Grießen oder Maisstärke.

Es sind drei Verfahren möglich, um die Hydrolyse durchzuführen: eine einfache Säurehydrolyse, eine kombinierte Säure- und enzymatische Hydrolyse sowie eine rein enzymatische Hydrolyse.

Bei der *Säurehydrolyse* wird die gewaschene Maisstärke mit verdünnter Salzsäure (0,12%) in der Hitze (eventuell unter Druck) in Zucker und Dextrine hydrolysiert. Wenn die Umsetzung nicht ganz zu Ende geführt, sondern vorher durch Neutralisierung mit Soda auf pH 4–5 unterbrochen wird, dann lässt sich ein nicht-kristallisierender Maissirup erzielen [96], Restliche Fettsubstanzen werden durch Zentrifugieren entfernt. Das Filtrat wird auf ca. 60% eingedickt.

Die *kombinierte Hydrolyse* sieht zunächst eine Säurehydrolyse vor, die dann nach einer Korrektur des pH durch Zusatz eines reinen Diastasepräparates weitergeführt wird. Es lässt sich hierbei das Verhältnis von Glucose zu Maltose beliebig variieren. Die Parameter hierzu sind der Typ des verwendeten Enzyms und das Ausmaß der vorausgegangenen Säurehydrolyse. Neben der „Diastase“, die bekanntlich α - und β -Amylase enthält, können auch Amyloglucosidasen und Maltase eingesetzt werden, um Sirupe mit einem höheren Gehalt an Monosacchariden zu erhalten.

Auch diese Sirupe werden von Fettsubstanzen gereinigt und auf die gewünschte Konzentration eingedampft.

Die *weitere Behandlung* der Sirupe schließt eine Filtration über Aktivkohle zur Klärung und Entfärbung sowie eine weitere Einstellung auf die gewünschte Konzentration ein. Um die bei der Hydrolyse bzw. Neutralisation der Säuren entstehenden Salze zu entfernen, werden die Sirupe über Ionenaustauscher geleitet. Diese Maßnahme wird jedoch meist nicht als notwendig erachtet.

Die *Zusammensetzung* der Maissirupe kann sich je nach der Art ihrer Herstellung in weiten Bereichen bewegen. Sie werden in den USA nach „Dextrose Äquivalenten“ (D.E.) definiert, wobei dieser Begriff den Gehalt an reduzierenden Zuckern, ausgedrückt als Dextrose (Glucose) umfasst. Bei z. B. 42 D.E. beträgt der Glucosegehalt nur 19–20%.

Je nach der Wahl der Hydrolyse und deren Ausmaß können Sirupe 36–71 D.E. aufweisen; besonders weit, mittels Säure und Enzymen „verzuckerte“ Sirupe haben 95 D.E., sie liegen also nahe an der totalen Hydrolyse [96].

Einen Überblick über die Zusammensetzung verschiedener Sirupe gibt Tab. 1.9.

Der Feststoffgehalt liegt meist bei 80–82%, der Wassergehalt folglich bei 18–20%. Der vergärbare Extrakt kann sich bei verschiedenen Extrakttypen, die von 36–71 D.E. reichen, von 35–82% bewegen. Dies ist eine sehr weite Spanne, die eine Anpassung an die besonderen Bedürfnisse des Verarbeiters gestattet. Die Viskosität dieser Produkte, die mit steigenden Dextrose-Äquivalenten abnimmt, ist zu beachten. Der Stickstoffgehalt ist sehr niedrig (s. Abschnitt 1.2.1.4 Maisstärke).

Die leicht mit Wasser oder Würze mischbaren Stärkesirupe sind farblos, nicht kristallisierend und geschmacksneutral. Sie werden selten beim Maischen (bei niedrigem Vergärungsgrad), häufiger im Läutergrat oder in der Würzefanne zugesetzt. Meist erfolgt die Zugabe erst kurz vor dem Ausschlagen. Diese Art der Anwendung ermöglicht es, das Maischen und das Abläutern mit 100% Malz zu tätigen und dabei die maximale Ausbeute anzustreben. Es ist so ohne Verluste möglich, den Extrakt der Ausschlagwürze auf 15–18% anzuheben und diese hochprozentige Würze vor oder nach der Gärung oder sogar kurz vor dem Ausstoß auf den üblichen Stammwürzegehalt zu verdünnen („Brauen mit hoher Stammwürze“ – s. Abschn. 9.4). Die einfachere Handhabung der „flüssigen Rohfrucht“ gegenüber Reis oder Maisgrieß liegt auf der Hand.

Tab. 1.9 Zusammensetzung verschiedener Sirupe*

Bezeichnung Hydrolyse	Normal-Glucose Säure	Mais-Sirup Säure/Enzym	Getreide-Extrakt Enzyme
Extrakt %	ca. 65	ca. 65	ca. 65
pH	4,9–5,0	4,9–5,5	5,2–5,5
Farbe EBC	2–4	2–6	3–5
Lösl. Stickstoff wfr. %	0,005	0,015	0,6–0,8
Vergärbbarer Extrakt %	30–50	55–70	60–70

* je nach Herstellung und Spezifikation

Bei den hier besprochenen Sirupen handelt es sich um solche, die aus Maisstärke gewonnen wurden. Während der letzten 10 Jahre fanden auch Gerstensirupe Eingang in die Brauindustrie.

Gerstensirupe werden nicht nur von entsprechenden Fabriken, sondern auch von Brauereien selbst hergestellt. Sie werden von den Verarbeitern nicht als „Rohfrucht“ sondern als „Malzersatz“ betrachtet, da durch die Art ihrer Herstellung nicht nur Stärke abgebaut und in Zucker umgewandelt wird, sondern auch ein Abbau von Hemicellulosen und Eiweißkörpern stattfindet, so dass etwa dieselbe Zusammensetzung erreicht wird wie diese in einer Malzwürze vorliegt (Tab. 1.9).

Zur Herstellung dieser Sirupe wird die Gerste trocken oder nass gemahlen, unter Einstellung des pH und Zugabe von Enzymen (Amylasen, β -Glucanasen, Peptidasen) auf verschiedene Rasten (s. Abschnitt 3.2.4.12) aufgeheizt und nach Eintritt der Verzuckerung einem Trennprozess zugeführt. Verschiedentlich werden auch geringe Mengen Malz (ca. 5%) mit eingemaischt. Die Würze erfährt bei der Herstellung von Handelssirup eine Einengung auf Sirupkonzentration; in der Brauerei kann dieser Prozessschritt entfallen, die Würze des Gerstensubstrats wird mit der des Malzes verschnitten und dem Würzekochprozess unterworfen.

Diese Würzen unterscheiden sich praktisch nicht von den vergleichbaren Würzen der konventionellen Herstellung: die Endvergärungsgrade, das Zuckerspektrum und die Mengen an freiem Aminostickstoff sind gleich, die Polyphenolgehalte jedoch niedriger [110, 111].

1.2.2.2 Zucker (allgemein)

Die Verwendung von Zucker ist in Deutschland bei obergärigen Bieren sowie für Ausfuhrbiere zugelassen. Diese Regelung gilt aber nicht für Bayern und Baden-Württemberg (s. Abschnitt 1.2).

Der Zuckerzusatz erfolgt bei hellen Lagerbieren in der Würzepfanne; auf diese Weise lässt sich der Gehalt an vergärbaren Zuckern erhöhen und der Stickstoffgehalt gleichzeitig verdünnen. Es resultieren sehr helle, hochvergorene Biere, die aufgrund des niedrigen Stickstoffgehalts relativ leicht in einen chemisch-physikalisch stabilen und geschmacksstabilen Zustand überzuführen sind. Bei „Malz“- oder „Süßbieren“, die einen bestimmten Alkoholgehalt nicht überschreiten dürfen, wird der Zucker – unter gleichzeitiger Anpassung des Stammwürzegehalts an das gewünschte Niveau – nach der Filtration im Drucktank zugesetzt.

Die gebräuchlichen Zuckerarten sind: Saccharose, Invertzucker, Glucose und karamellierte Färbemittel auf Zuckerbasis, die Couleure [112].

Saccharose Saccharose wird aus Zuckerrohr oder Rüben gewonnen, kommt als Kristallzucker (99% Extrakt d. h. Saccharose) oder in flüssiger Form als Sirup (ca. 65% Extrakt) zur Verwendung. Der Kristallzucker sollte nicht „geblaut“ sein, um einen eigenartigen, etwas faden Nachtrunk zu vermeiden.

Glucose Glucose wird durch Säurehydrolyse von Stärke gewonnen (s. Abschnitt 1.2.2.1). Sie kommt in verschiedenen Formen in den Handel:

- a) mit rund 65% Extrakt als Sirup, wie beschrieben;
- b) mit ca. 80–85% Extrakt als „massierte“ Glucose;
- c) kristallisiert.

Technische Glucose enthält gewöhnlich einen gewissen Anteil an Dextrinen (Tab. 1.9), doch kann dieser durch bestimmte Maßnahmen bis auf eine fast 100%ige Vergärbarkeit reduziert werden.

Invertzucker Invertzucker wird aus Saccharose durch Enzyme oder durch eine milde Säurehydrolyse gewonnen. Er besteht aus einem Gemisch aus Fructose, Glucose und nicht invertierter Saccharose. Handelsüblich sind Sirupe und massierte Invertzucker.

Zuckercouleur Zuckercouleur findet zur Färbung von obergärigen Bieren (Alt-*bier*) und obergärig hergestelltem Malz- oder Nährbier Verwendung.

Nach den Richtlinien der EU werden die Zuckercouleure (im englischsprachigen Raum auch Karamell genannt) in vier Kategorien unterteilt: von Klasse I oder E150a bis Klasse IV oder E150d. Für den Brauprozess kommt hauptsächlich E150c in Frage.

Durch Erhitzen von Zuckern (Stärke-, Invert-, Rohr- oder Rübenzucker) entstehen dunkelgefärbte, wasserlösliche Zersetzungsprodukte von hoher Färbekraft, die aus Karamell und Assamar bestehen und die in Wasser und Alkohol löslich sind. Nach entsprechender Verdünnung wird hieraus Zuckercouleur erhalten.

Zuckercouleur muss sich in Bier klar lösen. Es wird wohl zum Teil der kochenden Würze, zum Teil aber auch dem kalten Bier zugegeben. Er muss deshalb biologisch einwandfrei sein. Dextrinarme Stärkezucker und Sirupe eignen sich zur Couleurherstellung besser als dextrinreiche, da Dextrine u.U. beim Vermischen mit Bier durch den Alkoholgehalt desselben unlöslich werden und Trübungen verursachen können.

Eine Analyse eines handelsüblichen Couleurs im Vergleich zu Röstmalzbier zeigt Tab. 1.10.

Tab. 1.10 Kennzahlen von Röstmalzbier und Zuckercouleur

	Röstmalzbier	Zuckercouleur
Farbe EBC	Ca. 5800	17500
pH-Wert	3,65	4,10
Extrakt (g/100 g)	35,5	50,2

1.2.3

Industrielle Enzympräparate

Abhängig von der Art und Menge der eingesetzten Rohfrucht müssen exogene, technische Enzyme gegeben werden, um die nötigen Lösungs- und Abbauvorgänge bei der Würze- und Bierbereitung sicherzustellen. Diese Enzyme stammen aus anderen Quellen als Malz und können zu allen Prozessschritten der Bierherstellung eingesetzt werden. Ebenso finden sie Einsatz bei der Herstellung von Malzersatzstoffen wie Sirup. Dies alles ist in breiter und unterschiedlicher Anwendung geregelt nach den jeweiligen Lebensmittelgesetzen der Länder [113, 114]. In Deutschland ist für die Bierherstellung jeglicher Einsatz von exogenen Enzymen untersagt. Größtenteils sind diese Enzyme in flüssigen Suspensionen erhältlich, die in Glycerin oder Maissirup stabilisiert sind. Hochfructose-Maissirup und Glycerin schützen durch ihre sehr niedrige Wasseraktivität vor Hitze einwirkung. Konzentrierte Puder hingegen sind mit unspezifischer Stärke und Laktose als Trägermaterial vermischt. Gebildet werden sie durch verschiedene Mikroorganismen (Bakterien und Pilze), einige Pflanzen und sogar aus einer tierischen Quelle. Die üblichen eingesetzten Enzyme sind rein im Sinne für Lebensmittel, jedoch nicht rein im Sinne von Vermengungen mit weiteren Enzymen, Substratresten, Konservierungsstoffen und Lösungsmitteln. Sie beinhalten aber keine lebenden Mikroorganismen mehr. Die angebotenen Enzympräparate sind schwierig untereinander zu vergleichen, da ein jedes für sich eine andere Wirkcharakteristik zeigt. Zusätzlich ist jedes Enzym bezüglich seines pH- und Temperaturoptimums stark abhängig von der Matrix. Entsprechend muss jeder Anwender selbst den günstigsten Zeitpunkt, die optimale Temperatur und den optimalen pH-Wert bei geringster Menge ermitteln (Tab. 1.11). Es existieren auch zu wenig standardisierte Analysemethoden, um hier Vorhersagen über die Wirksamkeit zu bekommen. Enzympräparate sind selten frei von Nebenaktivitäten. Ein Präparat aus α -Amylase weist meist Aktivitäten von Protease und β -Glucanase auf. Derartige Fremdaktivitäten sind bei der Rohfruchtverarbeitung jedoch häufig erwünscht, da so teure Zudosierungen anderer Enzyme erspart werden können. Weiterhin kann eine unkontrollierte Gabe an Protease auch ungewollte Auswirkungen auf den FAN-Gehalt, den Schaum oder die kolloidale Stabilität haben. Technisch reine Enzympräparate sind zwar erheblich teurer, lassen sich aber leichter den spezifischen Rohfruchtanteilen anpassen. Dadurch reduziert sich wieder die aufzuwendende Enzymmenge. Allgemein setzt die Wahl eines geeigneten Systems viele Praxisversuche voraus, da sich Labormethoden zur Ermittlung der spezifischen Aktivität nicht zwangsläufig auf die Praxis übertragen lassen [115]. Die technologischen Möglichkeiten und Vorteile, die sich aus dem Einsatz von üblichen industriellen Enzymen ergeben, sind in Tab. 1.11 zusammengefasst.

Ein wichtiger Aspekt beim Einsatz von exogenen Enzymen liegt in der Handhabung und Lagerung. Enzyme sollten selbstverständlich nicht über das angegebene Haltbarkeitsdatum hinaus verwendet werden. Eine chargenweise Bevorratung wäre empfehlenswert, sie ist jedoch nicht immer praktikabel. Die Enzy-

Tab. 1.11 Einsatzmöglichkeiten von üblichen Enzymen für die Bierherstellung

Prozess		Enzyme	Funktion	technologische Vorteile
Würze- bereitung	mit Roh- fruchtanteil (Gerste, Mais, Reis usw.) bis annähernd 100% der Schüttung	thermostabile α -Amylasen	vollständiger Stärkeauf- schluss	Erreichen der Jodnorma- lität
		Hemicellulasen	verbesserter Aufschluss der Rohstoffe	bessere Ausbeute im Sudhaus
		Proteinasen und Peptidasen	Erhöhung des Gesamtstickstoff- gehaltes, des Aminosäuren- anteils und Ver- minderung der hochmolekularen Eiweißstoffe	ungestörter Ablauf der Gärung, verbesserte kolloidale Stabilität der Biere
	mit schlecht gelöstem Malz	β -Glucanasen	Verminderung der Viskosität	schnelleres Abläutern, bessere Bierfiltrierbarkeit
		Amyloglucosi- dasen	Abbau zu ver- gärbaren Zuckern	Erhöhung des Endver- gärungsgrades
		Hemicellulasen, besonders β -Glucanase	Abbau der β -Glucane, Verminderung der Viskosität	schnelleres Abläutern, bessere Bierfiltrierbarkeit verbesserte Ausbeute und Filtration
mit Roh- frucht- aufschluss	bakterielle α -Amylasen	Verflüssigung während des Verkleisterns bei hoher Tem- peratur (85 °C)	weitgehender Stärkeauf- schluss in der Rohfrucht- pfanne, kein Anbrennen an den Heizflächen	
Gärung		Amyloglucosi- dasen	Abbau von Dex- trinen u. a. zu vergärbaren Zuckern	Steuerung des Vergärungs- grades
		α -Acetolactat- decarboxylase	Abbau von Acetolactat zu Acetoin ohne Zwischenschritt über Diacetyl	Reduzierung der Reifungs- dauer, Vermeidung der Diacetylbildung
Bier		Proteasen	Abbau hoch- molekularer Eiweißstoffe	verbesserte kolloidale Stabilität des Bieres
		Transgluta- minasen	enzymatische Modifikation der Glutenfraktion	möglicherweise ein gluten- freies Bier

me sollten nur auch geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt sein, so dass die Temperaturdifferenz zwischen der Lagerstätte und dem Nutzbereich klein bleibt. Die Enzyme dürfen höchstens acht Stunden vor Einsatz in der Wärme verbleiben. Bei der Gabe sind die Enzyme weitgehend getrennt von anderen Zutaten, wie z. B. Milchsäure zu geben, da sonst nicht regulierbare Nebeneffekte, wie z. B. eine Denaturierung auftreten können. Enzyme sollten auch nicht zusammen dosiert werden, da sie sich gegenseitig hydrolysieren können [116].

1.2.3.1 α -Amylasen

Sie sind aus verschiedenen Quellen und unterscheiden sich aufgrund ihrer Eigenschaften in ihren Anwendungsbereichen. Gemein haben sie jedoch, dass sie durch hohe Calciumgehalte sowie Stärke und Dextrine stabilisiert sind. Ebenfalls gemein ist, dass es sich hier um Endoenzyme handelt, die α -(1,4)-Bindungen spalten. Hauptunterschied ist die thermische Stabilität der verschiedenen Produkte. α -Amylasen von Schimmelpilzenzymen (vornehmlich von *Aspergillus* spp.) haben ein pH Optimum zwischen 5,0 und 6,5 und ein Temperaturoptimum von etwa 55–65 °C. Normalerweise enthalten Präparate mit diesem Enzym auch Hemicellulasen und Proteasen, die bei diesen niederen Temperaturen wirksam sind. Bei normalem Einsatz sind dies „niedrige“ Optimaltemperaturen, die Substrate erfordern, die vorverkleistert sind oder deren Verkleisterungstemperatur unter diesen optimalen Temperaturen liegt. Es werden auch verschiedene bakterielle α -Amylasen eingesetzt, wie z. B. von *Bacillus subtilis*, welche ihr pH-Optimum zwischen 6 und 7,5 haben (sie sind jedoch auch bei üblichen Maische pH-Werten wirksam). Ihr Temperaturoptimum ist stark abhängig von der anwesenden stabilisierenden Stärke, bei 65–70 (80) °C. Häufig sind mit den bakteriellen Amylasenpräparaten auch β -Glucanase und Proteasen vergesellschaftet, wobei nur die neutralen, nicht die basischen Proteasen während des Maischens wirksam sein können. Ein weiteres Enzympräparat, gewonnen aus *B. subtilis* var. *amyloliquefaciens*, hat ebenfalls sein Temperaturoptimum bei 70 °C, jedoch noch ausreichend Aktivität, um auch bei 80–90 °C verkleisternde Stärke noch zu einem Drittel zu hydrolysieren. Dieses Enzym eignet sich für die Verflüssigung von Rohfruchtkochmaischen. Weitaus hitzestabiler (90 °C bei pH 6) sind α -Amylasen, gewonnen von *Bacillus licheniformis*, welche bei ausreichendem Calcium- und Stärkegehalt auch 120 °C noch kurz überstehen können. Dadurch schränkt sich ihr Einsatzfeld ein, da diese Enzyme auch durch eine Pasteurisation nicht vollständig inaktiviert werden. Neben der Temperatur wird auch über die Absenkung des pH-Wertes auf 5,2 am Ende der Kochung die Aktivität dieser α -Amylasen stark vermindert. Somit werden sie für den Brauereibereich vorrangig für die Zucker- und Sirupherstellung verwendet. Die Tab. 1.12 verdeutlicht den Einfluss verschiedener technischer, hitzestabiler α -Amylasen (überdosiert) auf die Merkmale Extraktausbeute, Endvergärungsgrad und Zuckerzusammensetzung. Erwartungsgemäß zeigen alle Präparate ein sehr ähnliches Grundverhalten bezüglich der cytolytischen Ausstattung der Würzen. Die amylolytischen Merkmale vermitteln jedoch bemerkenswerte Unterschiede. Dies

Tab. 1.12 Amylytische und cytolytische Merkmale von Würzen mit sehr hohem Rohfruchtanteil gewonnen mit verschiedenen exogenen α -Amylasen Präparaten [10]

Exogene α -Amylasen verschiedener Hersteller	Empfohlene Dosierung kg/t Rohfrucht	Optimaler pH-Bereich	Optimale Temperatur °C	Extrakt %	EVG %	Maltose g/l	Maltotriose g/l	gesamtvergär- bare Zucker g/l
1	0,4–0,5	5,5–7,0	95–110	94,3	84,6	43,9	20,4	67,5
2	0,25–0,3	5,0–7,0	85–95	93,5	82,4	49,1	22,3	75,5
3	0,2–0,4	6,0–7,0	70–90	91,5	79,2	47,0	12,5	62,9
4	0,2–0,25 (0,3)	–6,5	76–100	94,1	84,7	43,7	22,4	69,7
5	0,2–0,4	5,5–6,0	75–105	94,2	83,2	47,6	18,9	70,3
6	0,15–0,35	5,8–6,0	70–80	92,8	81,3	47,0	13,4	63,7
7	0,08–0,24	6,5	90–95	93,9	83,2	46,7	19,3	69,9
8	0,45–0,6	5,5–7,0	108 (60–110)	94,8	83,2	46,3	20,5	70,8
9	0,8	5,5–6,5	95 (–120)	95,2	83,5	45,4	20,5	69,4
10	0,5	5,0–6,5	95 (–120)	94,5	83,6	45,7	22,1	71,5
				95,2	84,7	43,7	13,4	62,9
				91,5	79,2	49,1	22,4	75,5

gibt dem Brauer ein Instrument an die Hand, diese Merkmale gezielt durch die verschiedenen Präparate zu beeinflussen.

Die Extraktwerte zeigen unter diesen Versuchsbedingungen eine Spanne von etwa 4 Prozentpunkten. Es können auf alle Fälle mit einigen Präparaten sehr hohe Ausbeuten erzielt werden. Diese können sicherlich noch gesteigert werden, wenn die Parameter Dosage, Dosagezeitpunkt, Einwirkzeit, pH-Wert, Calciumgehalt, Schüttungsverhältnis weiter auf das jeweilige Präparat abgestimmt werden. Auch der Endvergärungsgrad kann durch diese Präparate deutlich beeinflusst werden, wie die 5,5 Prozentpunkte (79,2–84,7%) Unterschied zeigen. In der Glucose- und Maltosebildung gab es keine nennenswerten Unterschiede. Eine Spanne von 29,6–77,8 g/l in den Maltotriosegehalten ist jedoch sehr bemerkenswert. Da untergärrige Hefen, je nach Rasse Maltotriose vergären können, sollte hier unbedingt eine Abstimmung im Hinblick auf die Gäreigenschaften der jeweils eigenen Hefe erfolgen. Ein zusätzlicher negativer Effekt könnte auftreten, wenn die Adaption von Glucose und Maltose auf Maltotriose zu lange braucht. Dies könnte nämlich zur Folge haben, dass die noch gärrwillige Hefe zu schnell sedimentiert und somit in den Lagertanks zu wenig Hefen in Schwebelage sind, um den noch hohen Anteil an Maltotriose zu vergären. Dadurch zeigt sich im Gärdiagramm ein Plateau-Effekt, wobei die Annäherung an den Endvergärungsgrad über geraume Zeit stagniert.

Das Getreide selbst, Sojabohnen und Süßkartoffeln sind weitere Quelle für α -Amylasen. Deren pH-Optimum liegt bei 4,5–7,0 und sie werden größtenteils ab 55 °C denaturiert. Diese Enzyme werden verwendet, um die Filtrierbarkeit von Maische und Bier etwas zu verbessern und den unvergärbaren Restextrakt zu vermindern. Die Präparate enthalten neben α -Glucosidasen auch Lipoxygenasen, wobei Letztere nicht im Bierbereitungsprozess erwünscht sind.

1.2.3.2 β -Amylasen

Bisher existiert kein kostengünstiges β -Amylasen-Präparat, weshalb es auch nur mit einem sehr hohen Anteil an Zucker oder Sirup möglich ist, „Rohfrucht“ zu 100% zu verarbeiten (s. Abschnitt 3.2.5.2).

1.2.3.3 Isoamylase, Pullulanase

Für die Herstellung von Sirupen werden diese Enzyme verwendet. Als Zugabe zur Maische wurden bisher zwei Varianten untersucht. Die Isoamylase und die Pullulanase, die beide α -(1,6)-Bindungen spalten, wobei die Pullulanase dies auch noch an Dextrinen vermag. Letzteres Enzym wird durch das Bakterium *Klebsiella pneumoniae* (*Aerobacter aerogenes*) gebildet, ist thermolabil und wird bei 45–55 °C zur Sirupbereitung eingesetzt. Das pH-Optimum variiert weit zwischen 4 und 6, somit kann das Enzym auch in der kalten Würze, zum Abbau von noch vorhandenem Restextrakt eingesetzt werden. Die Inaktivierung muss durch eine Pasteurisation erfolgen.

1.2.3.4 Amyloglucosidase

Amyloglucosidasen werden aus verschiedenen Schimmelpilzen, wie z. B. *Aspergillus* spp. und *Rhizopus* spp. gewonnen. Manche Präparate enthalten neben α -Amylasen auch noch Transglucosidasen, die meistens unerwünscht sind, da sie nicht vergärbare Oligosaccharide bilden können. Teilweise sind jedoch solche Glycosyltransferasen hilfreich, indem sie nicht vergärbare Oligosaccharide aufbauen, um alkoholschwächeren Bieren Vollmundigkeit zu geben [117, 118]. Amyloglucosidasen spalten α -(1,6)-Bindungen langsamer als α -(1,4)-Bindungen und können somit sinnvoll von Pullulanase unterstützt werden. Ihre optimale Wirktemperatur liegt bei 60–65 °C bei einem pH von 4,0–5,5. Sie wurden häufig bei Maischen mit hohen Rohfruchtanteilen gegeben, sie werden jedoch heute von thermostabileren Enzymen ersetzt.

1.2.3.5 β -Glucanasen

Wenn schlecht gelöstes oder inhomogenes Malz, Gersten- oder Haferrohfrucht verwendet werden, können Probleme durch β -Glucane entstehen, indem Läuter- und/oder Filtrationsverzögerungen auftreten. Manchmal entstehen auch Trübungen, die auf β -Glucane zurückzuführen sind [119, 120]. Präparate mit β -Glucanasen von *Bacillus subtilis* sind oftmals vergesellschaftet mit α -Amylase und Proteasen. Der Wirkungsbereich liegt zwischen 5,3 und 7,0 pH und 50 bis etwa 70 °C. Diese β -Glucanase ist sehr spezifisch, indem sie nur gemischt verzweigte β -(1,3; 1,4)-Glucane angreift. Diese Eigenschaften prädestiniert das Präparat für Maischen mit Gerstenrohfrucht. β -Glucanasen-Präparate aus Schimmelpilzen, wie z. B. *Aspergillus* spp. besitzen oft eine größere Ansammlung an anderen Hydrolasen und sind den Cellulasen in ihrer Wirkung ähnlich. Der optimale pH ist günstiger für Maischen mit 3,5 bis 6,0. Die Wirkungstemperatur ist jedoch bei diesem Präparat mit 45–60 °C etwas ungünstig. Ein β -Glucanasen-Präparat von *Humicola insolens* ist sogar bis 75 °C aktiv.

1.2.3.6 Cellulasen

Solche Präparate sind teilweise mit Amylasen und Pentosanasen angereichert. In den Brauereien häufig verwendete Präparate kommen von *Trichoderma* spp., wie z. B. *T. reesei* und *viride*, deren Temperaturoptimum bei 50–55 °C und pH-Optimum zwischen 3,5 und 5,5 liegt. Weitere Präparate stammen von *Penicillium funiculosum* (pH-Bereich 4,3–5,0; Temperatur etwa 65 °C) und *P. emersonii* (pH-Bereich 3,7–5,0; Temperaturoptimum bis 80 °C).

1.2.3.7 Pentosanasen

Diese Präparate kommen zum Einsatz, wenn Weizen, Roggen und Triticale als Malz und besonders, wenn diese als Rohfrucht geschüttet werden. Die Mikroorganismen heißen *Disporotrichum*, *Trichoderma* und *Aspergillus* spp., deren Präparate mit einer Vielzahl an weiteren Enzymen, die Stärke und Zellwand abbauen, vernetzt sind. Exogene Pentosanasen sind bei etwa 50 °C aktiv.

1.2.3.8 Proteasen

Proteasen können zur Maische wie auch zum fertigen Bier gegeben werden. Im Sudhaus sollen die Enzyme für einen Anstieg der Stickstofffraktionen in der Maische bzw. Würze, allen voran des FAN, sorgen. Hauptsächlich *Bacillus subtilis* produziert solche basischen wie neutralen Proteasen, deren Präparate bei Maische-pH und Temperaturen von 45–50°C arbeiten. Probleme können hier jedoch auftreten, wenn viel Gerstenrohfrucht zur Schüttung gegeben wurde, da Gerste diese bakteriellen Enzyme inhibiert. Nur eine ausgedehnte Rast bei 50°C kann hier annähernd ausreichend lösliche Stickstoffwerte sichern. Dadurch werden jedoch wiederum schaumfördernde Polypeptide abgebaut. Dieses Problem entsteht grundsätzlich beim Einsatz von bakteriellen Proteasen, die in vielen anderen Enzympräparaten mit enthalten sind. Weiterhin sind diese Präparate bisher nicht in der Lage Proteine aus Reis- und Sorghumrohfrucht merklich zu lösen [121]. Wenn Proteasen nach ihrem Proteineintrag beurteilt werden, so ist auch zu berücksichtigen, dass Enzympräparate selbst aus einem sehr hohen Anteil an Proteinen bestehen. Bei der Stickstoffbilanzierung sind nicht nur die Proteine aus der proteolytischen Wirkung der Präparate, sondern auch jene über den Eiweißgehalt der Enzyme mit zu beachten.

Der zweite Einsatzbereich für Proteasen ist die Zugabe zum fertigen Bier, um die Menge der Trübungsbildner herabzusetzen. Bisher wurde das aus tierischem Ursprung abgeleitete Pepsin verwendet, doch wurde dieses Präparat von pflanzlichen Enzymen wie Papain (*Carica papaya*), Bromelin (*Ananas* spp.) und Ficin (*Ficus* spp.) abgelöst. Heutzutage kommt noch ein weiteres Enzympräparat hinzu, mit einer prolinspezifischen Endoprotease, welches im fertigen Bier die kolloidale Trübungsbildung vermeiden soll [114]. Obwohl sich diese Enzyme untereinander unterscheiden, so bauen sie doch nach Herstellerangaben keine schaumfördernden Polypeptide ab, wie es bei den bakteriellen Proteasen der Fall ist. Diese Enzyme können spätestens durch eine Pasteurisation inaktiviert werden.

1.2.3.9 Schlussfolgerung

In einem Punkt stehen exogene Enzyme bei Konsument wie Anwender in der Kritik, dass sie von GVOs, also gentechnisch veränderter Organismen (engl. GMO *genetically modified organism*), gewonnen sein können. GVO sind Organismen, deren Erbanlagen mittels gentechnischer Methoden gezielt verändert wurden. Insbesondere werden Gene zwischen verschiedenen Arten übertragen, um so Tieren oder Pflanzen bestimmte Eigenschaften zu vermitteln, die sie aus wirtschaftlicher oder naturwissenschaftlicher Sicht im Wert steigern (zum Beispiel Krankheitsresistenz, Ertrag, Fruchtbarkeit, Robustheit). Eine solche Technik wird bei der Herstellung der meisten Enzympräparate nicht angewendet. Wenn aber doch, dann mittels verschiedener Rekombinationsverfahren. Die homologe Rekombination wird angewandt, wenn z. B. das gewünschte Enzym nicht in ausreichendem Maße von dem Mikroorganismus produziert wird. Dann wird das Gen, welches für dieses Enzym verantwortlich ist, identifiziert, vervielfältigt und wieder in den Mikroorganismus eingebaut. Die heterologe Re-

kombination wird angewendet, wenn von dem enzymproduzierenden Mikroorganismus wenig in seinem Verhalten bekannt ist. Dann wird dieses Gen in einen bekannten Organismus eingebaut. In beiden Fällen sind die Enzyme selbst aber nicht gentechnisch verändert – nur der produzierende Mikroorganismus. Das Enzymprotein ist identisch, unabhängig davon, ob es aus einem gentechnisch modifizierten Mikroorganismus produziert wurde oder nicht [122].

1.3

Das Brauwasser

1.3.1

Allgemeines

Sämtliche Betriebswässer enthalten geringere oder größere Mengen an Wasser-salzen. Diese Tatsache erklärt sich aus dem natürlichen Kreislauf des Wassers in der Natur (s. Bd. I).

Die Art und Menge der Salze hängt hauptsächlich von der geologischen bzw. von der chemischen Beschaffenheit des vom Wasser durchsickerten Bodens ab. Es können jedoch auch nachträglich noch andere Stoffe oder Mikroorganismen in das Wasser gelangen.

In Gesteinsschichten, die nur geringe Mengen an wasserlöslichen Salzen enthalten, wie z. B. Urgestein, nimmt das Wasser naturgemäß nur wenig auf. Es ist jedoch meist reich an freier Kohlensäure, die aggressiv wirken kann. In Sedimentgesteinen (Kalkstein, Dolomit) reichert es sich, besonders unter dem Einfluss von Kohlensäure, mit nicht unbeträchtlichen Salz-mengen an.

Die Wassersalze setzen sich zum Teil mit den Stoffen des Malzes und der Würze um; sie beeinflussen dabei vor allem die enzymatischen Reaktionen, aber auch Lösungsvorgänge anderer Art.

Diese Reaktionen hängen ab:

- a) von der Art und Konzentration der Salze;
- b) von der Zusammensetzung des Malzes, das seinerseits eine große Menge an Mineralstoffen enthält;
- c) von den verschiedenartigen Faktoren, unter denen die Wassersalze zur Wirkung gelangen.

Die in einem Betriebswasser enthaltenen Salze sind verhältnismäßig stark verdünnt, so dass sie fast immer ionisiert bzw. weitgehend dissoziiert sind. Es ist daher zweckmäßig, stets den Einfluss der Ionen (Kationen und Anionen) auf den Brauprozess zu betrachten.

Die wichtigsten, in natürlichen Wässern vorkommenden Ionen zeigt Tab. 1.13.

Der Gehalt eines Wassers an diesen verschiedenen Ionen wird durch den Abdampf-rückstand dargestellt. Er liegt durchschnittlich bei ca. 500 mg/l. Er kann von ca. 30 bis zu 2000 mg/l betragen.

Außerdem sind noch organische Substanzen sowie Kolloide organischer und anorganischer Natur (z. B. Silikate) und Gase wie N₂, O₂, CO₂ usw. gelöst.

Tab. 1.13 Ionen in natürlichen Wässern

Kationen	Anionen
(H ⁺)	(OH ⁻)
Na ⁺	Cl ⁻
K ⁺	HCO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	CO ₃ ²⁻
Ca ²⁺	NO ₃ ⁻
Mg ²⁺	NO ₂ ⁻
Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻
Fe ²⁺ und Fe ³⁺	PO ₄ ³⁻
Al ³⁺	SiO ₃ ²⁻

Ein Brauwasser soll – ebenso wie Trinkwasser – selbst in unbehandeltem Zustand frei von mechanischen und möglichst von organischen Verunreinigungen sein; es muss geruchs- und geschmacksneutral sowie farblos sein. Diese Voraussetzungen sind allerdings heutzutage häufig nicht mehr gegeben, so dass eine gründliche Reinigung des Wassers notwendig wird (s. Abschnitt 1.3.8.11).

1.3.2

Die Härte des Wassers

Die chemische Analyse sagt wohl über die Art und Menge der einzelnen Ionen eines Wassers aus. Es ist jedoch für die Brauereitechnologie von Bedeutung, einen zahlenmäßigen Ausdruck über die chemisch wirksamen „Salze“ eines Wassers zu gewinnen. Dies sind nur die Calcium- und Magnesiumsalze (s. Abschnitt 1.3.8), die nun in den einzelnen Ländern je nach der Definition als Calciumoxid oder als Calciumcarbonat zu unterschiedlichen Einheiten führen:

1 deutscher Härtegrad °dH	10 mg CaO/l=0,3566 mval/l=0,179 mmol/l*
1 französischer Härtegrad °fH	10 mg CaCO ₃ /l=0,200 mval/l=100 mmol/l
1 englischer Härtegrad °eH	1 Grain (0,065 g) CaCO ₃ /Gallon (4,544 l)=14,3 mg CaCO ₃ /l =0,285mval/l=0,146 mmol/l
1 amerikanischer Härtegrad	1 ppm CaCO ₃ =1 mg CaCO ₃ /l

* nach den SI-Einheiten sollen °dH künftig in mmol/l ausgedrückt werden.

Die Umrechnung der einzelnen Härtegrade zeigt Tab. 1.14.

Tab. 1.14 Umrechnungsfaktoren

	°dH	°fH	°eH	ppm
1°dH	1,0	1,79	1,25	17,90
1°fH	0,56	1,00	0,70	10,00
1°eH	0,80	1,43	1,00	14,30
1° am H.ppm	0,056	0,1	0,07	1,00

Die *Gesamthärte* eines Wassers umfasst alle Calcium- und Magnesiumsalze, die der Kohlensäure, der Schwefelsäure oder einem anderen Säurerest zugehören. Die Salze der anderen Erdalkali-Ionen Barium und Strontium können dabei vernachlässigt werden. Die Gesamthärte kann zwischen 1 und 30 °dH liegen, gelegentlich sogar darüber. Ein Wasser kann damit folgende Einteilung erfahren:

0–4 °dH	sehr weich
4–8 °dH	weich
8–12 °dH	mittelhart
12–30 °dH	hart
über 30 °dH	sehr hart

Es genügt aber die Gesamthärte allein zur technologischen Kennzeichnung eines Wassers nicht. Es wird daher weiter unterschieden in:

- Die *Carbonathärte*, die durch die Bicarbonate – oder nach neuerer Nomenklatur die Hydrogencarbonate – des Calciums und Magnesiums bedingt ist. Sie wurde früher auch als vorübergehende Härte bezeichnet, da beim Kochen des Wassers lösliche Erdalkali-Hydrogencarbonate unter Abspaltung von CO₂ in mehr oder weniger lösliche Carbonate umgewandelt werden, das Wasser also „weicher“ wird. Das entstehende Magnesiumcarbonat kann auch durch längeres Kochen kaum ausgeschieden werden (s. Abschnitt 1.3.8).
- Die *Nichtcarbonathärte* wird durch die Calcium- und Magnesiumverbindungen der Schwefelsäure, der Salzsäure und der Salpetersäure dargestellt; sie verändert sich z. B. unter den Bedingungen des Kochens nicht, was auch zu der Bezeichnung „bleibende Härte“ führte.

Die Brauwasser verschiedener Gegenden unterscheiden sich im Allgemeinen sowohl in der Gesamthärte wie auch im Verhältnis der Carbonat- zur Nichtcarbonathärte sehr wesentlich. Aber auch der Beitrag der „Calcium-“ und „Magnesiumhärte“ an der Gesamthärte kann sehr stark wechseln. Einen Einblick in die Wasseranalysen der vier „klassischen“ Hauptbiertypen gibt Tab. 1.15.

Tab. 1.15 Chemische Zusammensetzung typischer Brauwasser

		München	Pilsen	Dortmund	Wien
Gesamthärte	°dH	14,8	1,6	41,3	38,6
Carbonathärte	°dH	14,2	1,3	16,8	30,9
Nichtcarbonathärte	°dH	0,6	0,3	24,5	7,7
Calciumhärte	°dH	10,6	1,0	36,7	22,8
Magnesiumhärte	°dH	4,2	0,6	4,6	15,8
Restalkalität	°dH	10,6	0,9	5,7	22,1
SO ₄ ²⁻ mg/l		9,0	5,2	290	216
Cl ⁻ mg/l		1,6	5,0	107	39
NO ₃ ⁻ mg/l		Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Abdampfdruckstand mg/l		284	51	1110	948

Die Daten der Wasseranalysen wurden früher in g/hl angegeben; sie findet heute ihre Definition in mg/l. Sie wird manchmal auch auf das Äquivalentgewicht bezogen, wobei als Maßeinheit Millival (mval/l) gewählt wird. Ebenso ist bei älteren Analysen oftmals die Angabe der Kationen als Oxide, die der Anionen als Anhydride zu finden. Infolge der weitgehenden Dissoziation dieser Salze ist die Angabe der *Ionen* sachlich richtig.

Der oben angeführte Begriff Restalkalität wird in Abschnitt 1.3.5 erläutert.

Die Beurteilung der aufgeführten Wassertypen ergibt:

München: hat ein mäßig hartes Wasser, dessen Härte aber durch Hydrogencarbonate bedingt ist; dieses Wasser ist charakteristisch für den Typ des dunklen Münchener Bieres.

Pilsen: die geringe Härte dieses salzarmen Wassers ist fast ausschließlich durch Hydrogencarbonate bedingt. Das sehr weiche Wasser ist der Prototyp für sehr helle und hopfenstarke Biere.

Dortmund: das sehr harte Wasser hat eine Nichtcarbonathärte, die die Carbonathärte überwiegt. Dieses Wasser der einzelnen Brauereibrunnen war bestimmend für die Eigenart des Dortmunder Exportbiertyps.

Wien: hier herrscht bei dem sehr harten Wasser die Carbonathärte vor; sie begünstigte den zwischen hell und dunkel liegenden Charakter des ursprünglichen „Wiener“ Bieres.

1.3.3

Allgemeine Gesichtspunkte zur Wirkung der Wasser-Ionen

Es gibt keinen Abschnitt der Würze- und Bierherstellung, der nicht vom Gehalt des Betriebswassers an den verschiedenen Ionen beeinflusst würde. So sind beim Brauprozess nachstehende Reaktionen zu unterscheiden:

- a) Umsetzungen der Wasser-Ionen mit den löslichen Stoffen des Malzes;
- b) Beeinflussung der Enzyme;
- c) Einfluss der Wasser-Ionen auf technologisch wichtige Bestandteile des Hopfens;
- d) Veränderung der Wasser-Ionen bei wechselnden Temperaturen;
- e) Gegenseitige Beeinflussung der Ionen.

Die oben genannten Ionen können nun eine Wirkung zeitigen, die den pH-Wert der Maische und Würze beeinflusst; die Acidität der Maische und Würze wird entweder verringert oder erhöht. Hierfür sind nur die Calcium-, Magnesium- und Hydrogencarbonat-Ionen verantwortlich.

Eine Wirkung auf das Enzymgeschehen sowie auf anorganische und organische Salze des Malzes kann auch von den bisher als „unwirksam“ angesehenen Ionen wie Na^+ , K^+ , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} ausgehen (s. Abschnitt 1.3.6.1).

Neben den hier angesprochenen, mehr indirekten Wirkungen kommt auch der direkten Einwirkung z. B. auf bestimmte Eigenschaften des Bieres – wie etwa den Geschmack – Bedeutung zu (s. Abschnitt 1.3.8.9).

Die Umsetzungen der Calcium-, Magnesium- und Hydrogencarbonat-Ionen erfolgen mit den Phosphaten des Malzes; mit den Salzen verschiedener organi-

scher Säuren, die wegen des starken Überwiegens der Milchsäure bzw. deren Salze summarisch als Laktate [123] zusammengefasst werden; mit anderen Kationen und Anionen des Malzes sowie mit Eiweißkörpern und Bitterstoffen, deren Dissoziation bzw. Lösungszustand hiervon beeinflusst wird.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Ionen eines Brauwassers in einem bestimmten chemischen Gleichgewicht stehen, das solange erhalten bleibt, als die physikalischen und chemischen Verhältnisse des Brauwassers konstant sind. Bei Veränderung der Konzentrationsverhältnisse oder der Temperaturen bildet sich ein neues Gleichgewicht aus. Dabei können auch Löslichkeitsschwellen überschritten werden und in deren Gefolge Ausfällungen auftreten.

Bereits nach dem Einmaischen kommen zu den Ionen des Wassers die sich mehr oder weniger rasch lösenden Mineralstoffe des Malzes hinzu; es tritt damit eine gewaltige Steigerung der Mengen der einzelnen Ionen ein, die beim Erwärmen und Abkühlen der Maischen sowie bei den steigenden oder fallenden Konzentrationen der Würze eine weitere Beeinflussung erfahren. Außerdem treten Adsorptionsvorgänge ein, die Enzyme verändern das Substrat, es können sich in den „Restmaischen“ Bodensätze ausbilden etc. Damit ist es außerordentlich schwer für jede Phase der Bierherstellung über diese Salz- oder Ionengleichgewichte etwas auszusagen oder gar Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Im Folgenden werden daher nur die wichtigsten Umsetzungen, soweit sie eine Veränderung der Acidität mit sich bringen, in großen Zügen aufgezeigt. Es ist auch verständlich, dass die gebrachten Gleichungen nur als schematisch für wesentlich kompliziertere Vorgänge, unter keinen Umständen als quantitativ und nur in einer Richtung verlaufend betrachtet werden dürfen.

1.3.4

Wasser-Ionen und Acidität

Die Schule von Windisch konnte schon 1914 zeigen, dass die Wasser-Ionen zu meist mittelbar wirken, indem sie Einfluss auf den pH, auf die Acidität von Maische und Würze nehmen [124].

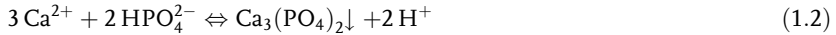
Unter „aktueller Acidität“, dem Säuregrad oder eindeutiger ausgedrückt der Wasserstoff-Ionenkonzentration ist im Gegensatz zur titrierbaren Säure die Menge der aktuellen freien Wasserstoff-Ionen in einem Volumen Flüssigkeit zu verstehen. Alle Vorgänge beim Bierbereitungsprozess werden durch die Wasserstoff-Ionenkonzentration, den pH, teils direkt, teils indirekt beeinflusst.

Neben chemisch neutralen Ionen sind aciditätsfördernde und aciditätsvernichtende Ionen zu unterscheiden.

Aciditätsvernichtend sind ausschließlich die Hydrogencarbonat-Ionen, da diese – z. B. beim Erhitzen oder bei chemischen Reaktionen – H^+ -Ionen verbrauchen, während gleichzeitig CO_2 frei wird:

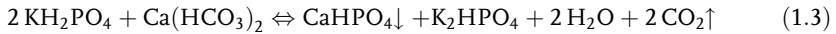


Aciditätsfördernd sind Ca^{2+} und Mg^{2+} , wobei aber das Letztere nur die halbe Wirksamkeit hat wie das Calcium-Ion:



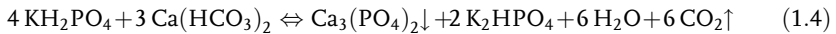
Die *aciditätsmindernden Reaktionen* lassen sich am besten durch die Umsetzungen zwischen den Hydrogencarbonaten des Calciums, Magnesiums und Natriums und den Phosphaten der Maische erklären.

Es muss aber betont werden, dass die Menge der chemisch wirksamen Ionen, die der „Hauptguss“ enthält unter normalen Bedingungen wesentlich geringer ist als die Menge der von der Schüttung eingebrachten Mineralstoffe des Malzes. Es werden daher die Maischen oder Würzen stets einen pH aufweisen, der im sauren Bereich liegt. Das Calciumhydrogencarbonat zeigt mit den sauren, primären Phosphaten des Malzes (KH_2PO_4) folgende Reaktion:



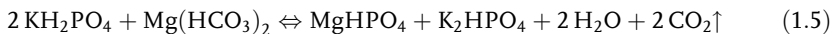
Bei geringeren bis mittleren Gehalten an Hydrogencarbonaten geht die Reaktion mehr oder weniger vollständig bis zu den sekundären Phosphaten.

Ist das Wasser reich an Calciumhydrogencarbonat, so bildet sich aus dem primären Phosphat nicht nur sekundäres (CaHPO_4), sondern in geringen Mengen auch tertiäres Calciumphosphat nach folgender Gleichung:



Hierbei werden auch die schon vorhandenen sekundären Phosphate der Maische oder Würze in tertiäre umgewandelt. Da sowohl das tertiäre wie auch das sekundäre Calciumphosphat unlöslich ist, werden sie ausgeschieden. Ferner wird je nach der Menge des vorhandenen Calciumhydrogencarbonats mehr oder weniger des primären, sauer reagierenden Phosphats in das alkalisch reagierende, sekundäre Kaliumphosphat (K_2PO_4) umgewandelt. Es tritt also eine Verringerung der Acidität und somit eine Erhöhung des pH-Werts von Maische und Würze ein.

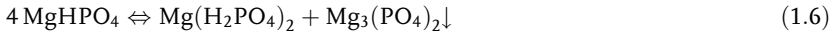
Die Umsetzungen des Magnesiumhydrogencarbonats mit den Phosphaten des Malzes erfolgen in ähnlicher Weise.



Da Magnesium meist nur in geringeren Mengen in Brauereiwässern vorhanden ist, gehen die Umsetzungen gewöhnlich nicht bis zum tertiären, sondern nur bis zum sekundären Magnesiumphosphat. Dieses ist alkalisch, bleibt aber in Lösung und setzt zusammen mit dem ebenfalls vorhandenen, alkalischen sekundären Kaliumphosphat die Acidität herab.

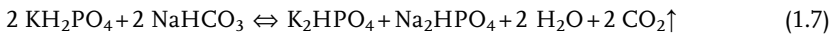
Das Magnesiumhydrogencarbonat ist also stärker aciditätsmindernd als das des Calciums. Das sekundäre Magnesiumphosphat ist jedoch in der Siedehitze

nicht beständig. Es spaltet sich in primäres und tertiäres Phosphat wie die nachstehende Gleichung zeigt:



Nachdem das tertiäre Magnesiumphosphat unlöslich ist, bewirkt das saure Phosphat, dass die Würze in heißem Zustand mehr sauer ist als in kaltem. Die Reaktion ist beim Kühlen rückläufig.

Das Natriumhydrogencarbonat wirkt in noch stärkerem Maße säurezerstörend. Dies ist darin begründet, dass bei der Umsetzung desselben mit den Würzephosphaten nur lösliche Umwandlungsprodukte entstehen, die in der Würze verbleiben.



Somit bilden aus zwei Molekülen primären Phosphats:

- ein Molekül Calciumhydrogencarbonat ein Molekül sekundäres Phosphat;
- ein Molekül Magnesiumhydrogencarbonat mehr als ein Molekül sekundäres Phosphat und
- ein Molekül Natriumhydrogencarbonat zwei Moleküle sekundäres Phosphat.

Calciumhydrogencarbonat hat also die geringste, Magnesiumhydrogencarbonat eine mittlere und Natriumhydrogencarbonat die höchste aciditätsvermichtende Wirkung.

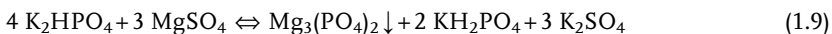
Dasselbe ist bei Soda (Na_2CO_3) der Fall.

Die *aciditätsfördernde Wirkung* von Calcium- und Magnesium-Ionen lässt sich anhand der Reaktion ihrer Sulfate (oder Chloride) mit sekundärem, alkalischem Phosphat wie folgt darstellen:

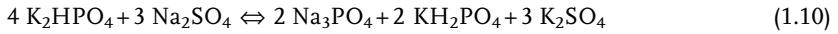


Es entstehen somit aus drei Molekülen (oder 6 Äquivalenten) Calciumsulfat zwei Moleküle primäres Phosphat. Da das gleichzeitig entstehende tertiäre Phosphat unlöslich ist, wird die Maische bzw. Würze saurer. Die Reaktion verläuft aber nicht vollständig.

Bei Magnesiumsulfat ergibt sich wohl derselbe Ablauf, doch ist das entstehende tertiäre Magnesiumphosphat nur in der Hitze unlöslich, so dass die saure Wirkung des primären Phosphats teilweise kompensiert wird. Die Magnesiumphosphate behindern bei den üblichen Maischtemperaturen auch die Fällung des tertiären Calciumphosphats, nicht dagegen beim Kochen.



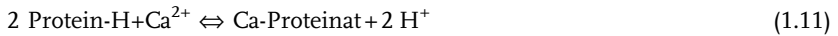
Natriumsulfat würde praktisch überhaupt keine aciditätsfördernde Wirkung zeigen, da das entstehende tertiäre Natriumphosphat nicht nur stark alkalisch, sondern auch stets löslich ist.



Folglich lässt sich die aciditätsfördernde Wirkung dieser Ionen wie folgt einstellen:

3 Äquivalente Calcium	ergeben ein Wasserstoff-Ion
3 Äquivalente Magnesium	ergeben weniger als ein Wasserstoff-Ion
3 Äquivalente Natrium	ergeben kein Wasserstoff-Ion.

Ein Teil des Calciums und Magnesiums liegt allerdings hauptsächlich in undissoziierter Form als „Proteinat“ vor, das H-Ionen auf Kosten der sauren Eiweißstoffe der Würze freisetzt [125].



Magnesium liefert wohl eine ähnliche Reaktion, doch ist das entstehende Magnesiumproteinat stärker dissoziiert als das des Calciums, so dass weniger Säure durch die Reaktion mit den Proteinen gebildet wird.

Natrium und Kalium bilden nur stark dissoziierte Proteinate, so dass die Wirkung der Wasserstoff-Ionen kompensiert wird.

Anhand dieser Erkenntnisse ist es von Bedeutung, die aciditätsbeeinflussenden Faktoren eines Brauwassers rechnerisch zu ermitteln.

1.3.5

Berechnung der Alkalität eines Brauwassers

Die Alkalität eines Brauwassers ist allgemein gleichbedeutend mit der Konzentration der darin enthaltenen Hydrogencarbonat-Ionen; da diese meist an Calcium und Magnesium gebunden sind, ist die *Gesamtalkalität* ein Gradmesser für die Carbonathärte eines Wassers. Dies ist aber nur dann zutreffend, wenn nicht gleichzeitig auch größere Mengen von Alkalicarbonaten (Soda) bzw. Hydrogencarbonaten vorhanden sind. Die Gesamtalkalität eines Wassers wird durch Titration mit 0,1 n HCl gegen Methylorange (Säurekapazität $K_{s4,3}$ bzw. m-Wert) und Multiplikation der verbrauchten ml mit dem Faktor 2,8 (m-Wert) bestimmt. Dieser Wert ist dann normalerweise (beim Fehlen von Alkalicarbonaten) gleichbedeutend mit der Carbonathärte eines Wassers in deutschen Härtegraden.

Die Wirkung der Hydrogencarbonate wird von den Calcium- und Magnesium-Ionen des Wassers mehr oder weniger weit ausgeglichen.

Um nun einen Einblick in die unter Berücksichtigung der aciditätsmindernden und der aciditätsfördernden Ionen zu gewinnen, wird die *Restalkalität* nach Kolbach [126, 127] berechnet. Es wurde oben abgeleitet, dass drei Äquivalente Calcium in der Lage sind ein Wasserstoff-Ion freizusetzen. Um den nicht ganz

quantitativen Ablauf der Reaktion z.B. auch die Wirkung der Proteinate zu berücksichtigen, werden 3,5 Äquivalente Calcium benötigt, um die Alkalität eines Äquivalents Hydrogencarbonat zu neutralisieren. Magnesium hat nur eine etwa halb so große aciditätserhöhende Wirkung wie das Calcium; es werden deshalb 7 Äquivalente zur Freisetzung eines H-Ions erforderlich.

Die durch Calcium und Magnesium *ausgeglichene Alkalifät errechnet* sich deshalb aus dem „Kalkwert“ (KW) = Calciumhärte + 1/2 Magnesiumhärte dividiert durch 3,5.

Somit ergibt sich in deutschen Härtegraden:

$$\text{Restalkalität} = \text{Gesamtalkalität (GA)} - (\text{RA})$$

$$\text{Ausgeglichene Alkalität (AA)}$$

oder

$$\text{RA} = \text{GA} - \text{AA} \text{ bzw. } \text{RA} = \text{GA} - \text{KW}/3,5$$

Ein Wasser, das eine Restalkalität von 0 hat, vermittelt dieselben Aciditätsverhältnisse, also denselben Maische- oder Würze-pH wie destilliertes Wasser. Eine Restalkalität von 10 °dH bewirkt einen Anstieg des Maische- und Würze-pH um 0,3; eine negative Restalkalität von 10 °dH senkt den pH gegenüber der Verwendung von destilliertem Wasser um 0,3 ab.

Kolbach [126] führte aus, dass ein Wasser mit einer Restalkalität von 5 °dH für die Herstellung heller Biere eine Enthärtung nicht erforderlich macht. Seitdem haben sich jedoch die Ansprüche, besonders an Pilsener Biere gesteigert; es wird für diese eine Restalkalität von höchstens 2 °dH gefordert, verschiedentlich erfahren sogar Wässer mit negativer Restalkalität eine Bevorzugung.

Diese Überlegungen werden unterstützt durch die Erkenntnis, dass sich auch die in Maische und Würze vorkommenden organischen Säuren bzw. deren Salze mit den Hydrogencarbonaten aber auch mit den Calcium- und Magnesium-Ionen umsetzen. Durch Wechselwirkung mit Phosphaten wird Calciumphosphat ausgeschieden, während Magnesiumphosphat in Lösung bleibt.

Außerdem ist zu bedenken, dass sowohl Hydrogencarbonate als auch Calcium- und Magnesium-Ionen eine Ausfällung von Phosphaten hervorrufen und somit eine Veränderung an Pufferstoffen.

Die *Berechnung der Restalkalität* ergibt im Falle des Dortmunder Wassers folgendes Ergebnis:

GA °dH	16,8
Ca-Härte °dH	36,7
Mg-Härte °dH	4,6
KW °dH $36,7 + 2,3$	39,0
AA °dH $39,0 : 3,5$	11,1
RA °dH $16,8 - 11,1$	5,7

Damit liegen die pH-Werte in Maische und Würze über den mit destilliertem Wasser erzielbaren.

In Tab. 1.15 sind unter den Härteklassen der Brauwässer auch jeweils die Werte der Restalkalität aufgeführt. Es zeigt sich, dass das mittelharte Münchener Wasser durch eine überwiegende Hydrogencarbonathärte eine weit höhere Restalkalität hat als das sehr harte Dortmunder Wasser. Sehr ungünstig ist dagegen das Wiener Brauwasser mit einer Restalkalität von 22 °dH.

Es muss aber nochmals betont werden, dass die Restalkalität wohl Auskunft über den zu erwartenden pH in Maische und Würze gibt, nicht dagegen über die Ausscheidung von Phosphaten und die hierdurch bedingten Pufferverhältnisse, die den pH-Abfall bei der Gärung und damit letztlich den pH des Bieres beeinflussen. Auch spielt der „Gesamtsalzgehalt“ eine nicht zu unterschätzende Rolle auf den Biergeschmack, da einzelne Ionen eine spezifische Verhaltensweise zeigen.

1.3.6

Die Auswirkungen einer Aciditätsverminderung

Eine hohe Restalkalität vermag sehr bedeutsame Veränderung zu verursachen. Unter der Annahme, dass ein normal hergestelltes und normal gedarrtes Malz einen Maische-pH von 5,8 und einen Würze-pH von 5,65 liefert, so vermag eine Restalkalität von 10 °dH diese Werte um 0,3 zu erhöhen. Die Auswirkungen lassen sich wie in den folgenden Abschnitten gezeigt differenzieren.

1.3.6.1 Enzyme

Die Enzyme des Malzes, die – bis auf die α -Amylase (pH 5,4–5,8) und einige Exopeptidasen (s. Abschnitt 3.1) – umso besser wirken, je niedriger der pH im Bereich bis zu 5,2–5,3 ist, erfahren eine empfindliche Beeinträchtigung ihrer Wirkung. Die Verzuckerung dauert als Effekt einer Behinderung der vorausgehenden Tätigkeit cytolytischer und proteolytischer Enzyme länger, wodurch die α -Amylase schlechter angreifen kann; der Endvergärungsgrad wird durch die Hemmung der α -Amylase niedriger. Auch die β -Glucanasen zeigen eine schwächere Abbautätigkeit, was zu einer Erhöhung der Viskosität führt. Die Endopeptidasen liefern weniger löslichen Stickstoff, wodurch der weitere Abbau desselben zu Aminosäuren verlangsamt wird. Erst bei höheren pH-Werten über 6–6,2 vermögen die Aminopeptidasen (und Dipeptidasen) etwas auszugleichen. Die Phosphatasen leiden ebenfalls, wodurch weniger anorganische Phosphate aus den organischen, z. B. aus dem Phytin freigesetzt werden. Im Verein mit der Fällung von Phosphaten z. B. durch die Hydrogencarbonate ergibt sich eine deutliche Verringerung von Phosphaten in der Würze. Die Pufferung leidet.

1.3.6.2 Ausbeute

Als Auswirkung der gehemmten Tätigkeit der Enzyme erfährt die Ausbeute einen Abfall um 2–3%; zum Teil ist diese Erscheinung auch auf die höhere Viskosität der Würze zurückzuführen, die eine schwerfällige Abläuterung und eine Behinderung des Auslaugens der Treber zur Folge hat.

1.3.6.3 Beschaffenheit der Würze

Der höhere pH der Maische, der Vorderwürze und Nachgüsse bedingt eine verstärkte Auslaugung von unedlen Bestandteilen der Spelzen, z.B. Polyphenole eines ungünstigeren Polymerisationsindex (s. Abschnitt 3.1.6.5). Hierdurch wird die Farbe des späteren Bieres negativ beeinflusst; der Geschmack erfährt eine Veränderung in Hinblick auf eine breite, derbe Note.

Auch die Eiweißkoagulation, die bekanntlich von der Acidität abhängig ist, leidet und mit ihr die Trubabscheidung.

1.3.6.4 Ausnutzung der Hopfenbitterstoffe

Die Ausnutzung der Hopfenbitterstoffe ist wohl bei höherem Würze-pH besser, doch liegen diese in einer intensiver bitternden, mehr molekularen Lösung oder in Form von Humulaten vor. Sie können eine mitunter derbe, kratzige Bittere hervorrufen. Eine geringere Bitterstoffdosierung wie sie bei Würzen aus Wässern hoher Restalkalität empfohlen wird, vermag wohl quantitativen, nicht aber qualitativen Vorstellungen zu entsprechen.

1.3.6.5 Gärung

Die Gärung kann infolge der Unterbilanz an freiem Aminostickstoff langsamer verlaufen; die viskoserer Würzen, die auch einen höheren Anteil an hochmolekularem Stickstoff enthalten, bewirken ein Verschmieren der Hefe, eine früher einsetzende Bruchbildung und damit höhere Differenzen zum Endvergärungsgrad. Auch die Entharzung der Biere ist weniger ergiebig, so dass sich auch von dieser Seite eine Verschlechterung in der Zusammensetzung der Biere ergibt. Häufig sind schlechtere Schaum- und Stabilitätseigenschaften die Folge.

1.3.6.6 Dunkle Malze

Dunkle Malze sind weitgehender gelöst als helle, wodurch sich von Haus aus ein niedrigerer pH ergibt (s. Bd. I). Die sauer reagierenden Melanoidine vermögen durchaus eine Restalkalität von ca. 10°dH – wie sie das Münchener Wasser aufweist – zu kompensieren. Es wurde ein hartes Brauwasser zur Herstellung dunkler Biere als wünschenswert erachtet [128], da diese hierdurch ein stärkeres Malzaroma und durch die vermehrte Auslaugung von phenolischen Substanzen einen kräftigen Gesamtcharakter erhielten. Durch eine Anpassung der Malzschüttung an die Wasserqualität lassen sich jedoch auch mit Wässern niedriger Restalkalität charaktervolle dunkle Biere erzeugen.

1.3.7

Einflüsse verschiedener Ionen und sonstiger Bestandteile des Wassers

Wie schon erwähnt, üben die einzelnen Kationen und Anionen eine mehr oder weniger spezifische Wirkung auf die Umsetzungen beim Maischen, auf die Zusammensetzung der Würze, den Ablauf der Gärung und somit auf die Beschaffenheit des Bieres aus.

Calcium Calcium ist häufig, z.T. in großen Mengen anzutreffen. Es ist durch seine Wirkung mit Proteinat [125, 129] vor allem mit Phosphaten aciditätsfördernd; durch die Fällung von Phosphaten wird die Pufferung verringert, wodurch sich in gewissen Grenzen der Bier-pH beeinflussen lässt [130]. Calciumsalze als Gips oder Calciumchlorid dosiert (s. Abschnitt 1.3.8.9) dämpfen die Farbgebung beim Maischen, die Auslaugung von Kieselsäure, Farbstoffen und Polyphenolen beim Auswaschen der Treber [131, 132] und damit die Zufärbung beim Würzekochen. Die Eiweißkoagulation wird gefördert [133]. Beim Maischen schützen sie die α -Amylase vor Hitzedenaturierung; sie begünstigen auch die Aktivität von Endopeptidasen [134]. Die Bildung von Calciumoxalaten und deren negativer Effekt auf die Bierqualität (Überschäumen, Oxalattrübung) lässt es geraten erscheinen ein Verhältnis von Ca^{2+} zu Oxalat wie 4,5:1 einzustellen [135, 136]. Während eine stimulierende Wirkung von Calcium-Ionen auf den Hefestoffwechsel nicht eindeutig feststellbar ist, verlangsamt es die Hefedegeneration und kompensiert den Nachteil eines zu hohen Magnesiumgehalts [137]. Calcium fördert die Flockulation der Hefe [138].

Magnesium Nachdem das Malz ca. 130 mg/l in die Würze einbringt, werden 50 mg/l Wasser noch als zulässig betrachtet [130]. Es muss aber der Magnesiumgehalt im Verhältnis zum Niveau des Calciums gesehen werden [139]. Während Magnesiumchlorid eine geringere Wirkung hat, zeigte Magnesiumsulfat (Bittersalz), entsprechend einer Härte von 20°dH gegeben, ein Bier das geschmacklich, vor allem hinsichtlich der Bittere etwas abfiel [140]. Kleinere Mengen können sich geschmacklich günstig auswirken. Die sekundären Phosphate des Magnesiums sind löslich, die tertiären fallen nur in der Siedehitze aus; deshalb ist auch die aciditätsfördernde Wirkung von Magnesium geringer als bei Calcium (s. Abschnitt 1.3.5). Es behindert die Fällung des Calciumphosphats. Magnesium fördert die Wirkung von Malzenzymen z.B. Peptidasen [134] und ist ein Co-Faktor für verschiedene Enzyme bei der Gärung [137].

Natrium Natrium ist als Hydrogencarbonat und Carbonat (Soda) ungünstig für den pH der Maische und Würze, da die entstehenden alkalischen Phosphate löslich sind; die resultierenden Biere sind derb [141]. Das Wasser bedarf einer eingehenden Aufbereitung (s. Abschnitt 1.3.8). Zusammen mit Chloriden führt Natrium in Mengen von 150 mg/l zu einem salzigen, breiten Geschmack; Natriumsulfat ist etwas günstiger [135]. Dennoch wird verschiedentlich Natriumchlorid in einer Menge von 75–150 mg/l zur Hebung der Vollmundigkeit dosiert

[142]. Physiologisch spielt das Natrium beim Metabolismus der Hefezelle zur Aufrechterhaltung des Kalium-Transports eine Rolle [137].

Kalium Kalium gibt ebenfalls einen salzigen Geschmack [143]. Obgleich das Malz große Mengen von ca. 500 mg/l in die Maische einbringt, soll das Brauwasser nicht mehr als 10 mg/l enthalten; es hat einen inhibierenden Einfluss auf manche Enzyme bei der Würzebereitung; es ist aber für die Gärung von großer physiologischer Bedeutung [137].

Eisen Eisen bereitet bereits in geringen Mengen von 0,2 mg/l Schwierigkeiten: es behindert die Verzuckerung [135] gibt zu Verfärbungen der Würzen und Nachgüsse Anlass, mindert die Vollmundigkeit des Bieres und vermittelt eine harte Bittere [141]. Der Schaum erhält ein braunes Aussehen, obgleich seine Haftfähigkeit und Haltbarkeit verbessert wird. Bei der Gärung kann ein Mangel (unter 0,1 mg/l) die Synthese von Enzymen des Atmungsstoffwechsels einschränken, über 1 mg/l begünstigt die Degeneration der Hefe [144]. Eisen fördert ferner die Oxidation des Bieres, das Entstehen von Trübungen [145] und das Übersäumen. Das Eisen des Brauwassers wird zum Großteil in den Trebern und im Trub zurückgehalten, doch sind die Veränderungen der Würze nur schwer zu korrigieren.

Mangan Mangan aktiviert zahlreiche Enzyme des Hefestoffwechsels und fördert die Zellvermehrung. Es hat eine positive Wirkung auf den Eiweißabbau [146]. Zu hohe Werte rufen dieselben Nachteile hervor wie Eisen-Ionen.

Andere Metalle Kupfer, Zink, Blei und Zinn sind in höheren Konzentrationen toxisch für die Hefe, sie fördern Oxidationen und damit das Auftreten von Biertrübungen [135]. Zink hat in Mengen von über 0,15 mg/l (in der Anstellwürze) einen positiven Einfluss auf Gärung und Hefevermehrung [144].

Ammoniak Ammoniak ist nicht gerade schädlich, es gibt aber einen Hinweis auf das Vorhandensein von faulenden organischen Substanzen. Von den Anionen sind folgende Wirkungen bekannt:

Hydrogen-Carbonat-Ion Seine Wirkung wurde in den Abschnitten 1.3.4–1.3.6 ausführlich besprochen.

Sulfate Die Sulfate des Calciums und Magnesiums sind aciditätsfördernd; sie fördern direkt die Wirkung von Carboxy- und Aminopeptidasen [147], indirekt über den pH die enzymatischen Abbauvorgänge beim Maischen (s. Abschnitt 3.1). Obgleich Malz und Hopfen ebenfalls Sulfate in die Maische einbringen, so bestimmt doch der Sulfatgehalt des Wassers das Niveau dieser Ionen in Würze und Bier [148]. Selbst hohe Sulfatgehalte bewirken keine stärkere Entwicklung von SO₂ in Bier [148], sie vermögen jedoch die Ausbildung einer „Hopfenblume“ zu begünstigen [149], was aber neuerdings nicht bestätigt wird. Sie erteilen

dem Bier einen trockeneren, bittereren Geschmack [141]. Als Magnesiumsulfat kann es einen „kalten“, harten Trunk vermitteln.

Chlorid-Ion Das Chlorid-Ion fördert die Wirkung der α -Amylase, die Peptidasen werden nicht einhellig beeinflusst [147]. Als Calciumchlorid vorliegend gibt es einen vollen, weichen Biergeschmack; das Magnesiumchlorid hat nicht den negativen Effekt des Sulfats; Natriumchlorid erhöht wohl die Vollmundigkeit, führt aber über 400 mg/l zu einem salzigen, derben Geschmack. In Mengen über 100 mg/l fördern Cl-Ionen die Korrosion von Stahl, auch von Chrom-Nickelstahl. Als Calcium- und Magnesiumchlorid beeinflussen sie den pH von Maische, Würze und Bier wie oben erwähnt.

Nitrate Sie weisen auf die letzte Oxidationsstufe organischer Verunreinigung oder auf den Einfluss von Mineraldünger hin [150]. Eine Hemmung des Hefewachstums bzw. der Gärung konnte bei NO_2 -Mengen zwischen 50 und 100 mg/l in zunehmendem Maße beobachtet werden, doch spielt hierbei auch der Gesamtsalzgehalt des Wassers eine Rolle [151–153]. Es kann demnach ein Wasser von 100 mg/l Gesamtsalzgehalt schon bei 20 mg/l NO_2 Schwierigkeiten verursachen, während eines von 1000 mg/l bei 50 mg/l NO_2 noch normale Gärungserscheinungen liefert. Höhere Nitratgehalte (über 100 mg/l) können auch einen grabligen, unangenehmen Geschmack im Bier verursachen [149].

Nitrite Nitrite sind ebenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen. Sie stellen ein Hefegift dar.

Silikat-Ion Es kommt selten in größeren Mengen als 15–30 mg/l vor, mit Ausnahme von alt- und neuvulkanischen Gebieten, wo es Werte von 50–100 mg/l erreichen kann. Silikate des Calciums und Magnesiums bilden über 30 mg/l SiO_3^{2-} -Kesselstein, sie stören die Entcarbonisierung mittels Kalk (s. Abschnitt 1.3.8.2) und behindern die Eiweißausfällung.

Eine negative Wirkung auf die Gärung kann in Anbetracht der großen Kieselsäuremengen des Malzes nicht abgeleitet werden. Kieselsäurereiche Wässer führen jedoch zu eiweißinstabilen Bieren [154].

Hohe SiO_3^{2-} -Gehalte sind oftmals in der Natur mit dem Vorkommen von Soda verbunden. Hierdurch wird eine stärkere Löslichkeit der Kieselsäure bedingt.

Silikate werden auch zur „Abstumpfung“ aggressiver Kohlensäure verwendet.

Phosphat-Ion Es deutet auf das Vorhandensein organischer Verunreinigungen hin. Phosphate werden aber auch von Wasserwerken zur Stabilisierung der Härtebildner verwendet. Sie können hier den Effekt einer Kalkentcarbonisierung beeinträchtigen.

Fluoride Sie werden ebenfalls von Wasserwerken zugesetzt um die Bildung von Karies an Zähnen [155] zu verringern. Mengen von 10 mg/l haben keinen negativen Einfluss auf die Gärung [156], die Biere werden aber etwas dunkler

und verzeichnen einen breiteren Geschmack, vor allem bei der Verwendung weicher Brauwässer [157].

Neben den aufgeführten Kationen und Anionen kann das Brauwasser noch eine Reihe anderer Substanzen enthalten, die ab einer bestimmten Schwelle Schwierigkeiten erbringen. Es handelt sich dabei um freie (aggressive) Kohlensäure, um freies Chlor, um organische Substanzen und Kolloide.

Freie Kohlensäure Sie ist in natürlichen Wässern in unterschiedlichen Mengen vorhanden. Ein Teil der freien Kohlensäure wird benötigt, um Hydrogencarbonate dauernd in Lösung zu halten (zugehörige Kohlensäure); befindet sich darüberhinaus noch freie CO_2 im Wasser, so ist diese aggressiv, d.h. sie greift Kalk oder Eisen in Leitungen und Behältern an. Dieses übt dann wiederum die oben geschilderten Wirkungen aus.

Sauerstoff Auch Sauerstoff kann korrodierend wirken. Der Sauerstoffgehalt von Betriebswässern liegt zwischen 3 und 8 mg/l; er kann sich bei geschlossenen, unter Druck stehenden Wassersystemen nicht entbinden und gelangt beim Maischen und Überschwänzen in die Würze. Am Bierfilter tritt eine Sauerstoffkontamination des Bieres durch den O_2 -Gehalt des Spül- und Anschwemmwassers ein (s. Bd. III).

Chlorgas Freies Chlorgas kann durch die Trink- oder Betriebswasserentkeimung in Mengen von 0,05–0,3 mg/l vorkommen. Bei Vorhandensein von Phenol kann der ebenso unangenehme wie gefährliche Chlorphenolgeschmack hervorgerufen werden; wenn das Wasser andere organische Substanzen enthält, ergibt sich ein dumpfer, „grabliger“ Geschmack. Chlor kann u. U. auch Ionenaustauschermaterialien angreifen und so zu Geschmacksveränderungen führen. Es muss daher vor der Enthärtungsanlage entfernt werden (s. Abschnitt 1.3.8.4).

Organische Substanzen Sie werden mit Hilfe des Permanganatverbrauchs ermittelt [158, 159]. Die Angabe erfolgt als „mg KMnO_4 /l“; teilweise wird auf „mg O_2 /l oder „mg organische Substanz/l“ umgerechnet. Der Sauerstoffverbrauch entspricht dem 4. Teil, die Menge der organischen Substanz dem 5,25fachen Wert des Permanganatverbrauchs.

In der Bundesrepublik gilt als tolerierbarer Grenzwert 5 mg KMnO_4 /l. Das Ergebnis ist bei nicht verunreinigten Wässern von der Bodenzusammensetzung abhängig. Wässer aus Urgesteins- oder Kalksteingebieten zeigen niedrigere Werte. Oberflächenwässer weisen in der Regel 10–30 mg/l auf, die höchsten Werte liegen bodenbedingt mit bis zu 300 mg/l bei Moorwässern vor. Hier sind es die Huminstoffe, die den KMnO_4 -Verbrauch erhöhen, obwohl sie damit nicht voll erfasst werden.

Huminstoffe sind zwar gesundheitlich unbedenklich, doch erteilen sie dem Wasser je nach Konzentration eine gelbliche bis braune Farbe und können einen unangenehmen Geschmack verursachen.

Durch Verunreinigungen fäkaler Art wird der KMnO_4 -Verbrauch erhöht, mehr noch die sog. „Chlorzahl“.

In Flusswässern wird die KMnO_4 -Zahl durch Ligninstoffe angehoben, in Industriegebieten durch organisch-chemische Abfallstoffe, von denen besonders Phenole wegen unangenehmer Geruchs- und Geschmacksnoten gefürchtet sind.

Die Trinkwasserverordnung Die Grenzwerte für bestimmte chemische Stoffe sind in der Trinkwasserverordnung niedergelegt. Es handelt sich hierbei um Schadstoffe, die aus Abwässern, Umweltkontaminanten oder Rückständen von Dünge- und Pflanzenschutzmitteln stammen können. So ist der Nitratgehalt in den meisten Ländern auf 50 mg/l begrenzt. Eine Aufstellung der Grenzwerte nach den Verordnungen der Europäischen Union, Österreichs, der Schweiz, der Tschechischen Republik, der Bundesrepublik Deutschland und Italiens ist in [160] zu finden.

1.3.8

Aufbereitung des Brauwassers

Um auch harte Wässer zum Brauen von hellen Qualitätsbieren verwenden zu können, werden diese entweder entcarbonisiert oder bei Bedarf mehr oder weniger weitgehend entsalzt. Hierzu stehen folgende Methoden zur Verfügung:

- a) Kochen des Betriebswassers bei gewöhnlichem oder Überdruck;
- b) Zusatz von gesättigtem Kalkwasser in einer genau festgelegten Menge;
- c) Entcarbonisieren oder Vollentsalzung mit Hilfe von Ionenaustauschern;
- d) Entsalzung nach dem Elektro-Osmoseverfahren;
- e) Entsalzung mit Hilfe der umgekehrten Osmose.

Darüber hinaus ist es möglich den aciditätsvernichtenden Einfluss der Hydrogencarbonat-Ionen durch Zusatz von Calcium-Ionen in Form von Gips oder Calciumchlorid zu kompensieren.

Ebenso gelingt es mit Hilfe von Sauermais oder Sauergut die ungünstige Wirkung von Hydrogencarbonaten aufzuheben.

1.3.8.1 **Kochen**

Das Kochen des Wassers bewirkt, dass ein Teil der löslichen Hydrogencarbonate in unlösliche Carbonate und Kohlendioxid zerfällt.



Es verhalten sich die Hydrogencarbonate der beiden Erdalkalien Calcium und Magnesium beim Kochen des Wassers unterschiedlich. Das Calciumcarbonat scheidet sich meist fast völlig aus. Nur ein kleiner Rest, ca. 0,8 °dH oder rund 14 mg Calciumcarbonat pro Liter Wasser, bleibt dauernd gelöst. Das ausgeschiedene Calciumcarbonat (CaCO_3) ist auch in kaltem Wasser unlöslich.

Das Magnesiumcarbonat scheidet sich schwer, langsam und unvollkommen aus und geht beim Erkalten des Wassers wieder in Lösung. Seine Abscheidung könnte durch Filtration des heißen Wassers erreicht werden.

Natriumhydrogencarbonat und Soda können durch Kochen keine Verringerung erfahren.

Der Entcarbonisierungseffekt durch Kochen ist folglich bei den einzelnen Brauwassertypen sehr verschieden; er schwankt selbst bei ein und demselben Wasser je nach den Bedingungen des Kochens und der Zusammensetzung des jeweiligen Brauwassers.

Mit zunehmender Kochdauer wird gewöhnlich die Ausscheidung der Carbonate verbessert. Die Umwandlung des Calciumhydrogencarbonats in Calciumcarbonat und Kohlendioxid ist reversibel, d.h. sie kann auch in umgekehrter Form vor sich gehen, wenn nicht das durch den Zerfall der Hydrogencarbonate freiwerdende Kohlendioxid aus dem Wasser ausgetrieben wird



Die Reaktion ist in diesem Falle rückläufig, der Zerfall der Hydrogencarbonate wird behindert.

Der Entcarbonisierungseffekt hängt offenbar davon ab, dass nicht nur die zur Zersetzung des Hydrogencarbonats erforderliche Temperatur von 75 °C erreicht, sondern die freiwerdende Kohlensäure durch kräftiges Rühren oder Einblasen von Druckluft sofort entfernt wird. Beim Aufkochen des Wassers ist eine intensive Kochbewegung wünschenswert.

Aus diesem Grunde liefert meist eine im Laboratorium durchgeführte Enthärtung des Betriebswassers durch Kochen bessere Ergebnisse als in der Praxis.

Die Zusammensetzung des Wassers ist von entscheidendem Einfluss auf den Entcarbonisierungseffekt. Während sich das Calciumcarbonat leicht ausscheidet, wird die Entfernung des Magnesiumcarbonats vom Kalkgehalt dahingehend beeinflusst, dass er einen Teil des Magnesiumcarbonats auf rein physikalischem Wege zur Sedimentation bringt.

Bei der Ausscheidung des Magnesiumcarbonats ist auch der Gehalt an Calciumsulfat oder Calciumchlorid zu berücksichtigen, die sich nach der Gleichung wie folgt umsetzen:



Das Calciumcarbonat scheidet sich aus, das Magnesiumsulfat oder -chlorid bleibt in Lösung; die Reaktion ist allerdings nicht quantitativ. Das MgSO_4 („Bittersalz“) kann in größeren Mengen ungünstig sein, MgCl_2 übt dagegen keine merkliche Nebenwirkung aus; die alkalische Reaktion des Carbonats ist eliminiert. Die Umsetzung wird mit steigender Konzentration günstiger, am günstigsten ist ein hoher Überschuss an diesen Nichtcarbonaten.

Die technische Durchführung in der Praxis sieht vor, die Menge des Einmaischwassers oder des gesamten zu einem Sud benötigten Wassers in einer

der Braupfannen 20–30 Minuten unter kräftiger Verdampfung, evtl. bei laufendem Rührwerk zu kochen. Anschließend wird das heiße Wasser in eine Wasserreserve zur Sedimentation des Calciumcarbonats gepumpt oder aber diese in der Pfanne selbst abgewartet. Zur Verbesserung des Enthärtungseffekts wird verschiedentlich Gips oder Calciumchlorid zugesetzt (s. Abschnitt 1.3.8.9).

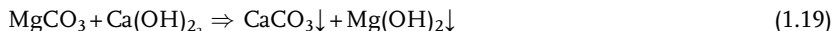
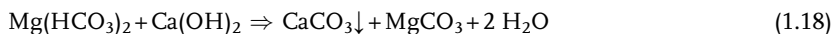
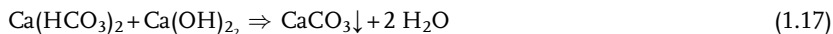
Da das Kochen den hauptsächlichen Zweck hat, das Kohlendioxid aus dem Wasser zu entfernen, werden Betriebswässer gelegentlich in einem (offenen) Vorwärmer auf ca. 80 °C erhitzt; die Austreibung der freiwerdenden Kohlensäure erfolgt durch Einleiten von Luft, durch Rührwerke oder durch Umpumpen. Die Ausscheidungsprodukte setzen sich als Schlamm am Boden des Gefäßes ab; Eisen wird gleichzeitig mit ausgeschieden.

Kochen unter Druck erreicht gewöhnlich eine etwas weitergehende Entcarbonisierung, doch hat das Verfahren keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Die Entcarbonisierung auf diesen Wegen – ohne oder mit Druck – hat eine Reihe von Nachteilen zu verzeichnen: Sie ist kostspielig, das entcarbonisierte Wasser ist zu heiß zur unmittelbaren Verwendung; es wird eine Braupfanne belegt, was nur bei einem Sud pro Tag keine Blockierung des Sudwerks bedeutet; die Ausscheidung des Calciumcarbonats ist oft unvollkommen und der Enthärtungseffekt schwankend.

1.3.8.2 Entcarbonisierung mit gesättigtem Kalkwasser

Sie erfolgt meist bei kaltem oder nur schwach erwärmtem Wasser. Sie beruht auf folgenden Reaktionen:



Der als Kalkwasser zugesetzte Kalk bindet zunächst das freie, dann das halbgebundene Kohlendioxid und bewirkt dadurch die Ausscheidung des Calciumhydrogencarbonats in Form von Calciumcarbonat. Dann folgt die Umsetzung des Magnesiumhydrogencarbonats, die in zwei Stufen vor sich geht. Neben CaCO_3 , das wiederum ausfällt, entsteht MgCO_3 , welches in Lösung bleibt und erst durch ein weiteres Molekül Calciumhydroxid in unlösliches Magnesiumhydroxid umgewandelt wird. Der zugesetzte Kalk gelangt also wieder quantitativ zur Ausscheidung; das Verfahren entspricht somit den Bedingungen des Biersteuergesetzes. Sämtliche Umsetzungen treten bereits in kaltem Wasser ein, doch empfiehlt es sich eine Temperatur von 12 °C nicht zu unterschreiten.

Eine erwünschte, grobflockige Ausfällung tritt allerdings in vielen Fällen, namentlich bei geringen Salzmengen, nicht ein. Die Ausscheidung erfolgt in kolloider Form, die sich zu einer Art von schleiriger Trübung verdichtet. Die grobflockige Ausscheidung wird erst durch höhere Temperatur, kräftige Rühr-

Tab. 1.16 Der Effekt der einstufigen Kalkentcarbonisierung

		Roh- wasser I	Rein- wasser	Roh- wasser II	Rein- wasser	Reinwasser +15 g CaSO ₄ /hl
Gesamthärte	°dH	15	5	15	7	8
Carbonathärte	°dH	14	4	14	6	2
Nichtcarbonathärte	°dH	1	1	1	1	6
Calciumhärte	°dH	12	2	9	1	2
Magnesiumhärte	°dH	3	3	6	6	6
Restalkalität	°dH	10,1	3	10,5	4,9	0,6
p-Wert		–	0,2	–	0,5	0,1
m-Wert		5,0	1,4	5,0	2,2	0,7

wirkung oder Umpumpen erzielt. Mit den Calcium- und Magnesiumsalzen setzen sich auch vorhandene Eisensalze ab.

Diese einfache Enthärtung ist anwendbar, wenn die Magnesiumhärte des Rohwassers nicht höher liegt als 3°dH über der Nichtcarbonathärte. Letztere, bzw. ein Zusatz von Calciumchlorid oder Gips erniedrigen die Carbonathärte weiter, wie dies schon in Gl. (1.15) dargestellt wurde. Es darf jedoch diese Maßnahme nicht bedenkenlos angewendet werden, da sich – bei Anwendung von Gips – Magnesiumsulfat (Bittersalz) bildet.

Einen Einblick in die Veränderung der Härteverhältnisse durch die einstufige Kalkenthärtung gibt Tab. 1.16.

Es ließ sich also im Falle des Rohwassers II mit dieser Art der Entcarbonisierung keine befriedigende Verringerung der Carbonathärte mehr erzielen. Erst ein Zusatz von Calciumsalzen (Gips, Calciumchlorid) erbrachte die Möglichkeit einer weiteren Absenkung, allerdings unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Magnesiumsalze der Nichtcarbonathärte.

Für Wässer, deren Magnesiumhärte die erwähnte Grenze übersteigt wird jener Schritt angewendet, der in Gl. (1.19) dargestellt ist: Es wird durch einen Überschuss an Kalkwasser jene hohe Alkalität von pH 10,5–11 geschaffen, die für eine Ausscheidung des Magnesiumhydroxids erforderlich ist. Nachdem das Wasser in dieser Form aber nicht verwendbar ist, muss nach entsprechender Reaktionszeit und Entfernung des Niederschlags so viel Rohwasser zugegeben werden, dass das Wasser eine annähernd neutrale Reaktion zeigt. In der Praxis läuft das Verfahren so ab, dass zu 60–65% der Rohwassermenge die für das Gesamtvolumen berechnete Kalkwassermenge zum Zusatz kommt. Die Neutralisation erfolgt dann mit dem restlichen Rohwasseranteil.

Durch dieses hier geschilderte „Splitverfahren“ kann die durch Magnesiumcarbonat bedingte Härte um 50–60% verringert werden. Dies bedeutet, dass ein Carbonatwasser von 6–7°dH Magnesiumhärte befriedigend zu enthärten ist. Das gleiche gilt auch für ein Wasser, bei dem die Mg-Härte die Nichtcarbonathärte um diesen Betrag übersteigt. Die mit dem Splitverfahren erreichbaren Werte sind in Tab. 1.17 dargestellt.

Tab. 1.17 Effekt der zweistufigen Kalkentcarbonisierung

		Roh- wasser II	Rein- wasser	Roh- wasser III	Rein- wasser
Gesamthärte	°dH	15	4	20	9
Carbonathärte	°dH	14	3	14	3
Nichtcarbonathärte	°dH	1	1	6	6
Calciumhärte	°dH	9	1	11	2
Magnesiumhärte	°dH	6	3	9	7
Restalkalität	°dH	10,5	2,3	9,6	1,4
p-Wert		–	0,1	–	0,1
m-Wert		5,0	1,1	5,0	1,1

Das Rohwasser II ergibt nach der Enthärtung wohl ein normales Bild, doch überwiegt die Magnesiumhärte die des Calciums deutlich. Noch mehr ist dies bei Wasser III der Fall, welches u. U. schon eines anderen Enthärtungsverfahrens bedarf, um das Magnesium-Ion generell zu verringern.

Die Praxis der Entcarbonisierung mittels Kalkwasser im Absetzverfahren sieht zuerst die Bereitung des gesättigten Kalkwassers vor. Aus Branntkalk (CaO) wird durch vorsichtiges Ablöschen Kalkmilch hergestellt, die auf der Basis ca. 170 g CaO pro Hektoliter (theoretisch 130 g, doch wegen möglicher Verunreinigungen mehr) mit einer bestimmten Menge Rohwasser versetzt und intensiv vermischt wird. Nach Absetzen des unlöslichen Teils stellt die klare Flüssigkeit das gesättigte Kalkwasser dar. Es kann aber auch Kalkhydrat in Form von pulverförmigem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet werden. Die Konzentration des Kalkwassers muss bei jeder angesetzten Charge eigens durch Titration mit 0,1 n HCl bestimmt werden, um die Konzentration des wirksamen Calciumoxids pro Liter Kalkwasser zu ermitteln.

Es ist sicherzustellen, dass das Kalkwasser homogen ist. Es werden dann durch Titration die Menge der freien Kohlensäure und der Hydrogencarbonate des Calciums und Magnesiums ermittelt. Aus diesen Werten und der wirksamen Konzentration des Kalkwassers wird nun die erforderliche Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ berechnet. Zur Durchführung der Enthärtung wird nun die berechnete Menge Kalkwasser zu einem bestimmten Rohwasservolumen gegeben, kräftig vermischt und der Sedimentation überlassen. Die gefällten Carbonate setzen sich während dieser Zeit als Schlamm auf dem Boden des Gefäßes ab. Das klare Wasser wird über einen „Stutzen“ oder Schwimmer entnommen. Der abgesetzte Schlamm gelangt durch eine eigene Öffnung im Gefäßboden zur Abfuhr. Er kann aber auch bis zu einer gewissen Höhe im Reaktionsbehälter bleiben, weil dieses CaCO_3 beim nächsten Enthärtungsvorgang die Ausscheidungsvorgänge günstig beeinflusst. Er trägt dazu bei, dass die anfangs schwer sedimentierbaren Ausscheidungen rascher in einen grobkristallinen Zustand übergeführt werden. Nachdem sich die feinsten Schwebeteilchen erst im Laufe einiger Tage abscheiden, ist es zweckmäßig, das enthärtete Wasser über Kies- oder Sandfilter

Tab. 1.18 Aussage verschiedener p- und m-Werte [160] in entcarbonisierten Wässern

Titrationsergebnis	Hydroxide	Carbonate	Hydrogencarbonate
p=0	0	0	m
p unter 0,5 m	0	2 p	m-2p
p=0,5 m	0	2 p	0
p über 0,5 m	2p-m	2(m-p)	0
p=m	m	0	0

zu klären. Dies vermag auch den sonst recht langwierigen Enthärtungs- bzw. Sedimentationsprozess zu beschleunigen.

Die Kontrolle des enthärteten Wassers geschieht mit 0,1 n HCl gegen Phenolphthalein (Säurekapazität $K_{s8,2} = p$ -Wert) und Methylorange (m-Wert). Jedes enthärtete Wasser zeigt normalerweise eine mehr oder weniger schwache alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein, da der Rest des dauernd löslichen CaCO_3 hydrolytisch gespalten ist nach der Gleichung:



Es ist damit klar ersichtlich, dass der p-Wert möglichst 0 bzw. deutlich unter 0,5 m sein soll. Die noch vorhandene leichte Phenolphthalein-Alkalität soll nach Zugabe von 0,10–0,15 ml 0,1 n HCl verschwinden. Keinesfalls darf der p-Wert größer sein als 1/2 m-Wert, da sonst das Wasser als „überkalkt“ zu behandeln ist. Aber auch bei einem entsprechend hohen m-Wert von z. B. 1,5 (4,2 °dH) soll der p-Wert im Interesse des pH des Wassers 0,3 ml 0,1 n HCl nicht übersteigen. Eine Übersicht über die Aussage verschiedener p- und m-Werte gibt Tab. 1.18. Der Enthärtungseffekt hängt bei diesem Verfahren – unter der Voraussetzung der Dosierung der korrekten Kalkwassermenge – von folgenden Faktoren ab: Kristallisationskeime (Kontaktschlamm, Sand), Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Intensität der Vermischung, Einsatz eines Filters.

Das Splitverfahren wird in ähnlicher Weise durchgeführt, nur dass zunächst 60% der zu entcarbonisierenden Rohwassermenge mit dem vollen Kalkwasserquantum versetzt wird. Nach Absetzen von CaCO_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird das stark alkalische Wasser mit der restlichen Rohwassermenge „abgestumpft“.

1.3.8.3 Kontinuierlich arbeitende Enthärtungsanlagen

Diese Enthärtungsanlagen setzen Rohwasserverhältnisse voraus, die keinen größeren Schwankungen der Härtegegebenheiten unterworfen sind.

Sie bestehen aus zylindrischen Behältern mit konischem Unterteil, um eine einfache Abschlämzung der Fällungsprodukte zu ermöglichen. Einstufige Anlagen, die bei günstig zusammengesetzten Wässern eingesetzt werden können (Tab. 1.16), bestehen aus einem „Kalksättiger“, zur Herstellung des gesättigten Kalkwassers, einem entsprechend groß bemessenen „Reaktor“, in dem der Enthärtungsvorgang abläuft und einem Kies- bzw. Sandfilter zur vollständigen Klärung.

Der Kalksättiger ist meist ein geschlossenes Gefäß, in das eine bestimmte Menge Calciumhydroxid, meist in Form von reinem Kalkhydrat als Kalkmilch „vorgelegt“ wird. Ein berechneter Teilstrom an Wasser durchströmt das Gefäß von unten nach oben, sättigt sich und erfährt bis zum Übertritt in den Reaktor eine selbsttätige Klärung. Beim Einlauf in den Reaktor wird er mit dem Rohwasser – z. B. mit Hilfe einer kaskadenförmig gestalteten Mischrinne – intensiv vermengt. In einem offenen Reaktor läuft das Reaktionsgemisch in einer Mittelsäule nach unten, wobei das CaCO_3 ausfällt. Es reichert sich im Konus des Reaktionsbehälters an und bietet dem dann aufwärtsströmenden Wasser eine große Oberfläche, so dass die Vorgänge entsprechend rasch und weitgehend ablaufen. Durch die langsame Aufwärtsströmung klärt sich das Wasser bis zum Eintritt in den Filter.

Die Verweilzeit im Reaktor beträgt 60–90 Minuten.

Bei einstufiger Enthärtung haben sich Druck-Schnellentcarbonisierungsanlagen (Abb 1.3) bewährt, die zur Intensivierung des Reaktionsablaufes eine Kontaktmasse aus feinkörnigem CaCO_3 oder Quarzsand (0,2–0,5 mm Körnung) haben, an die sich das langsam ausflockende Calciumcarbonat anlagert. Diese Körnchen belegen sich mit ausgefällten Härtebildnern, sie wachsen und müssen von Zeit zu Zeit abgeschlämmt bzw. ausgewechselt werden. Die spitzkonisch geformten Schnellreaktoren bewirken durch tangentialen Einlauf von Kalkwasser und Rohwasser eine starke Turbulenz, die im Verein mit der Masse eine rasche Umsetzung sichert. Die sich im oberen Teil erniedrigende Strömungsgeschwindigkeit ermöglicht die Klärung des entcarbonisierten Wassers, das noch eine weitere Schönung in einem Kiesfilter erfährt.

Die Verweilzeit des Wassers im Reaktor ist nur 10–15 Minuten. Das Wasser der geschlossenen, unter einem Überdruck von 1–3 bar stehenden Anlage kann ohne Zwischenschalten von Pumpen auf höhergelegene Reserven oder unmittelbar in das Sudhaus gefördert werden. Diese Schnellentcarbonisierung erlaubt keine stufenweise Enthärtung, z. B. mittels der beschriebenen „Überkalkung“

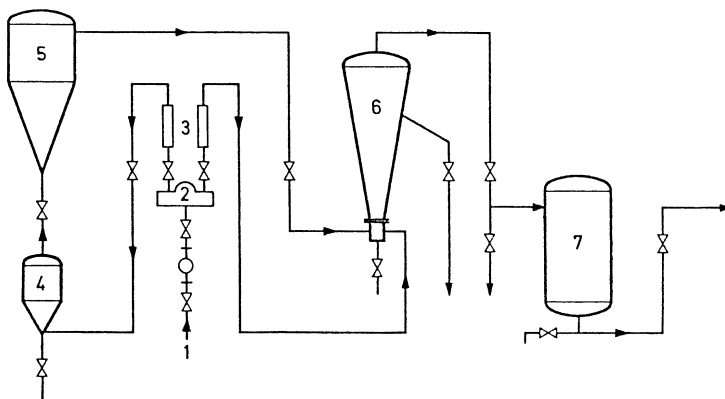


Abb. 1.3 Druck-Schnellentcarbonisierungsanlage (1 Rohwasserzulauf, 2 Wasserverteiler, 3 Durchflussmengenmesser, 4 Kalkvorlage, 5 Kalksättiger, 6 Schnellreaktor, 7 Kiesfilter)

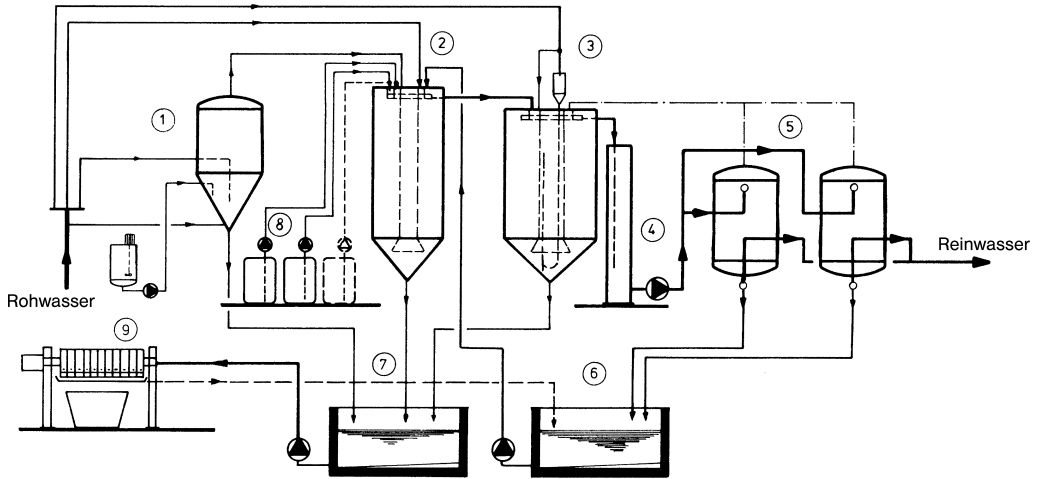


Abb. 1.4 Zweistufen-Entcarbonisierung (1 Kalksättiger, 2 Reaktor, 3 Veredeler, 4 Druckerhöhung, 5 Kiesfilter, 6 Spülwassersammelbecken, 7 Schlammbecken, 8 Dosierungen, 9 Kammerfilterpresse)

zur Abscheidung des Magnesiumhydroxids. Es würde die Kontaktmasse durch das ausfallende $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verschleimen, was eine wesentliche Verschlechterung des Enthärtungseffekts erbrächte.

Das *Splitverfahren* erfordert zwei Reaktorbehälter: im ersten wird durch Überdosierung von Kalkwasser eine Ausfällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bewirkt, in der zweiten der „Veredelungsstufe“ erfolgt die Abstumpfung des alkalischen Wassers durch Rohwasser. Je nach Wasserbeschaffenheit, Reaktionszeit und Turbulenz der Wassermischung ist der Enthärtungseffekt bis an das mögliche Optimum heranzuführen (Abb. 1.4). Bei entsprechender Gestaltung der Einbauten können beide Reaktionsstufen auch in einem Behälter Aufnahme finden.

Die geschilderten Anlagen der Durchlaufentcarbonisierung sind empfindlich gegen Schwankungen der Rohwasserqualität. Sie haben – gerade bei den mehrstufigen Anlagen – recht beträchtliche Abmessungen und Gewichte. Es fällt Schlamm an, der das Abwasser belastet. Dennoch haben sich diese Anlagen nach wie vor in Brauereien weithin behauptet.

Bei höheren Anteilen an Magnesiumhydrogencarbonat, das den Enthärtungseffekt verschlechtern könnte, wird der zweistufigen Enthärtungsanlage ein schwachsaurer Austausch (s. Abschnitt 1.3.8.4) im Nebenstrom zugeordnet. Er erlaubt die Anwendung einer höheren Alkalität der Kalkentcarbonisierung, die er durch die freiwerdende Kohlensäure des Ionenauschers neutralisiert. Es kann daher eine derartige Kombination zur Erhöhung bzw. Ergänzung oder Verbesserung der Leistung einer Kalkentcarbonisierung gewählt werden.

Die reinen Chemikalienkosten der Kalkentcarbonisierung liegen unter Zugrundelegung der gängigen Preise für Kalkhydrat $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ bei Entfernung einer Hydrogencarbonathärte von 10°dH bei $0,03 \text{ €/m}^3$ Reinwasser. Hierbei sind die

Kapitalkosten, die Bedienungskosten sowie die Kosten für Entsorgung und Abwasser nicht berücksichtigt. Eine Voraussetzung für die einwandfreie Funktion von Kalkentcarbonisierungsanlagen sind ausreichend bemessene Wasserreserven im Zu- und Ablauf, die einen möglichst kontinuierlichen Lauf gewährleisten.

1.3.8.4 Ionenaustauscher

Lange Zeit stellte der Einsatz von Ionenaustauschern die einzige Möglichkeit dar, schwierige Wässer zu Brauwasser aufzubereiten, so für die Entcarbonisierung magnesiareicher Wässer, die Entsalzung mineralreicher Rohwässer oder auch für die gezielte Entfernung von Anionen wie Nitrat, Chlorid oder Sulfat. Erst mit dem Aufkommen der Umkehrosmose ergab sich eine günstigere Alternative, die zu einem Rückgang der Ionenaustauscher für die Brauwasseraufbereitung führte. Dennoch können Ionenaustauscher weiterhin von Fall zu Fall ihre Berechtigung haben. Im Vergleich zu Kalkentcarbonisierungsanlagen sind Ionenaustauscher von wesentlich kleinerer Abmessung und damit in Investition und Raumbedarf entsprechend günstiger als Kalkentcarbonisierungsanlagen; sie werden deshalb auch zur Enthärtung von Wässern herangezogen, die mit der Kalkfällung in befriedigendem Ausmaß aufzubereiten wären. Die Umkehrosmose dagegen ist noch kompakter und kommt mit geringerem Einsatz von Chemikalien aus; sie hat allerdings die Nachteile einer geringeren Wasserausbeute und eines höheren Energiebedarfs. Somit sind von Fall zu Fall die Vor- und Nachteile der einzelnen Anlagen abzuwägen.

Ionen-Austauscher sind Stoffe, die aus einer Elektrolytlösung positive oder negative Ionen aufnehmen und im Austausch dafür eine äquivalente Menge anderer Ionen gleicher Ladung an sie abgeben.

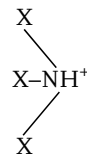
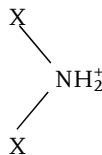
Natürliche Ionenaustauscher sind die „Zeolithe“, die als Silikate Alkali-Ionen gegen Erdalkali-Ionen austauschen, sie sättigen sich dabei allmählich, sie können aber mit einer Lösung, die Alkali-Ionen enthält, regeneriert werden. „Permutite“ sind synthetische, anorganische Austauscher, die aus amorphen Aluminiumsilikaten bestehen. Sie spielen bei der Enthärtung von Kesselspeisewasser eine Rolle.

Die heute allgemein verwendeten Austauscher werden aus Kunstharzen – so genannten Gelharzen – erzeugt, deren Matrix, ein durch Valenz- und Gitterkräfte zusammengehaltenes Gerüst aus regellosen, hochpolymeren, räumlich vernetzten Kohlenwasserstoffketten besteht. Diese Matrix ist in Wasser unlöslich; an sie angelagert sind funktionelle Gruppen z. B. für

Kationenaustauscher: $X-SO_3^-$

$X-COO^-$

Anionenaustauscher: $X-NH_3^+$



Je nach der Größe dieser Moleküle, ihrem Vernetzungsgrad und durch die Anzahl und Art der funktionellen Gruppen ergeben sich die Eigenschaften eines Ionenaustauschers.

Die funktionellen Gruppen können nun eine positive oder negative Überschussladung enthalten, die durch Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ausgeglichen wird. Diese Ionen können durch andere, gleichsinnig geladene Ionen einer Lösung ausgetauscht werden, wobei das elektrische Gleichgewicht erhalten bleiben muss, d.h. also, dass immer nur ein Ionenäquivalent durch ein anderes ersetzt wird.

Je nach ihrer Wirkungsweise, ob sie Kationen oder Anionen auszutauschen vermögen, lassen sich „saure“ (Kationen-) oder „basische“ (Anionen-)Austauscher unterscheiden.

Kationen-Austauscher weisen eine Matrix aus Polymerisationsharzen auf Styrol- oder Acrylbasis auf. Sie sind je nach der Dissoziation der funktionellen Gruppen „starksauer“ wie z.B. SO_3^- oder schwachsauer wie z.B. COO^- . Schwachsaure Austauscher sind befähigt bevorzugt die Calcium- und Magnesium-Ionen der Hydrogencarbonate gegen Wasserstoff-Ionen auszutauschen. Sie eignen sich damit zur einfachen Entcarbonisierung eines Wassers. Starksaure Austauscher dagegen tauschen die Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Na^+ -Ionen der Hydrogencarbonate, aber auch der Sulfate, Chloride und Nitrate, also der Salze starker Säuren gegen H^+ -Ionen aus.

Anionenaustauscher haben ebenfalls eine Matrix aus Styrol- und Acrylharzen. Je nachdem ob die ladungstragenden Gruppen sekundäre ($-\text{NH}_3^+$), tertiäre ($>\text{NH}_2$) oder quarternäre (>N^+) Amine sind, bewirkt die Dissoziation derselben eine schwach-, mittel- oder starkbasische Funktion. Erstere tauschen die Anionen starker Säuren (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) gegen Hydroxyl- oder Chlorid-Ionen aus. Starkbasische Austauscher vermögen dagegen auch die Anionen sehr schwacher Säuren wie z.B. Kohlensäure und Kieselsäure zu binden. Derartige Austauschreaktionen sind für Brauwasser in der Regel nicht erforderlich. Bei der Kesselspeisewasseraufbereitung kann die Entfernung von Kieselsäure jedoch notwendig sein, wenn eine Dampfturbine eingesetzt wird.

Es sind aber auch quarternäre Ammoniumverbindungen wesentlich anfälliger gegen organische Verschmutzungen und oxidative Einflüsse, die die Kapazität beeinträchtigen.

Die Austauscher müssen praktisch unlöslich sein; sie dürfen sich auch unter den Bedingungen der Regeneration – selbst bei unzureichender Bedienung – nicht verändern bzw. keine Geruchs- oder Geschmacksstoffe abgeben. Diese Anforderung auf „Lebensmittelqualität“ wird durch die weitgehende Vernetzung der Matrix sowohl bei Kationen- als auch bei Anionenaustauschern erreicht. Dennoch ist speziell bei Anionenaustauschern auf ihre Lebensmittelechtheit zu achten, da diese, bedingt durch ihre funktionellen Gruppen zu Beginn des Einsatzes Amine an das Wasser abgeben können.

Der Austauschvorgang ist reversibel, ein erschöpfter Ionenaustauscher kann mit einer Lösung, die die entsprechenden Ionen enthält, wieder regeneriert werden; so Kationenaustauscher mittels Salzsäure, Anionenaustauscher je nach Art

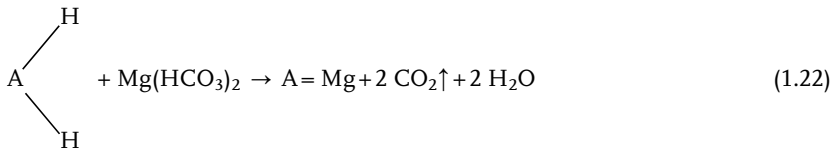
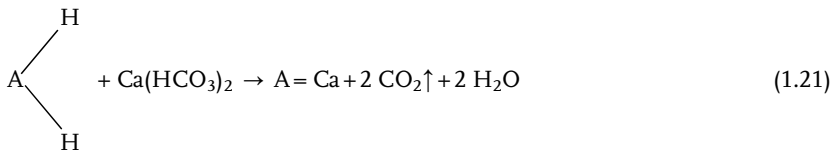
der ausgetauschten Ionen (OH^- , Cl^-) mit Natronlauge oder Kochsalz. Bei der Wahl der Regenerierchemikalien ist darauf zu achten, dass diese für die Trinkwasseraufbereitung zugelassen sind.

Diese Reagenzien werden allerdings in verdünnter Form zur Regenerierung verwendet.

Die Kapazität eines Austauschers wird üblicherweise in mval pro Liter Austauschermasse angegeben [8, 9]. Hierbei muss zwischen Gesamtkapazität und der nutzbaren Kapazität unterschieden werden, welche niedriger liegt und von einer Reihe von Faktoren abhängt (Regeneriermittelüberschuss, Temperatur und Art der Regeneration). Nach ihr und der angestrebten Laufzeit berechnet sich die Größe der Austauschercharge für ein „Filterspiel“ und damit die Größe des Reaktors.

Der Reaktionsablauf in den Austauschern ist anhand einiger Beispiele folgender:

a) schwachsaurer Austauscher



Es werden somit die Calcium- und Magnesium-Ionen der Hydrogencarbonate fast vollständig gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht. Die Entfernung von Natrium-Ionen gelingt nur – allerdings nicht quantitativ – beim frisch regenerierten Austauscher. Sie kann praktisch vernachlässigt werden. Die Kationen der Nichtcarbonathärte bleiben erhalten. Hierdurch dürfte sich auch die Grenze der Verwendbarkeit des schwachsauren Austauschers ergeben: sie ist u. U. dann erreicht, wenn die verbleibende Magnesiumhärte der Nichtcarbonate über 5°dH liegt (Tab. 1.19).

Schwach saure Austauscher zeigen, wenn sie erschöpft sind, eine zunehmend schlechtere Enthärtung („Drift“). Um rechtzeitig zu regenerieren, kann mittels Leitfähigkeitsmessung im enthärteten Wasser der Ionengehalt automatisch kontrolliert werden.

Das Rohwasser II lässt sich weitgehend entsalzen, da die Nichtcarbonathärte sehr niedrig liegt. Das aus Rohwasser III resultierende Reinwasser hat wohl eine sehr niedrige Carbonathärte, doch ist das Verhältnis von Ca^{2+} zu Mg^{2+} ungünstig.

Beim Austausch der Kationen der Hydrogencarbonate entstehen adäquate Mengen an *freier Kohlensäure*. Diese ist gegenüber Rohrleitungen, Armaturen

Tab. 1.19 Erfolg einer Entcarbonisierung mittels schwachsaurem Austauscher

		Roh- wasser II	Rein- wasser	Roh- wasser III	Rein- wasser
Gesamthärte	°dH	15	2	20	7
Carbonathärte	°dH	14	1	14	1
Nichtcarbonathärte	°dH	1	1	6	6
Calciumhärte	°dH	9	1	11	1
Magnesiumhärte	°dH	6	1	9	6
Restalkalität	°dH	10,5	0,6	9,6	0
p-Wert*		–	0	–	0
m-Wert		5,0	0,4	5,0	0,4

* im Wasser nach dem Austauscher

und Behältern aus Schwarzstahl aggressiv, da sie die Ausbildung einer Kalkrostschuttschicht verhindert bzw. eine vorhandene Schicht abbauen kann. Als Folge kommt das blanke Eisen direkt mit dem Wasser in Kontakt, was zu Korrosionen führt (s. auch Abschnitt 1.3.8.11). Sie muss unter diesen Bedingungen möglichst weitgehend entfernt werden.

Dies geschieht durch Verrieselung und Belüftung des Wassers in Rieseltürmen mit großer innerer Oberfläche. Das Wasser wird durch Verdüsen auf ein entsprechend bemessenes Bett von Raschigringen aufgebracht. Beim Rieseln über deren Oberfläche wird es mit – ebenfalls feinverteilter – Luft im Gegenstrom vermischt und die Kohlensäure bis auf einen Restgehalt von 6–10 mg/l ausgetrieben. Nachdem auch dieser Rest bei sehr weitgehender Entfernung der Hydrogencarbonate noch aggressiv wirkt, wird er durch Abstumpfen mit gesättigtem Kalkwasser entfernt. Dabei entsteht Calciumhydrogencarbonat; es wird also pro 10 mg/l CO₂; wieder ein Anstieg der Härte um 0,6° dH eintreten.



Es ist aber auch möglich, diese Neutralisation durch einen Marmorfilter zu erreichen.



Da hier pro Molekül Kohlensäure ein Molekül Hydrogencarbonat entsteht, steigt die Härte pro 10 mg/l CO₂ um 1,3° dH an. Derartige Filter müssen jedoch genügend groß bemessen sein und immer wieder ergänzt werden, um diesen Effekt zu gewährleisten. Nachdem das Wasser nach dem Ionenaustausch meist etwas zu weitgehend enthärtet wurde, kann durch einen Verschnitt mit Rohwasser nicht nur die erwünschte Restcarbonathärte dargestellt, sondern auch die geringe, nach dem Riesler vorliegende CO₂-Menge innerhalb des Spielraums der „zugehörigen“ Kohlensäure des Mischwassers aufgenommen werden. Hier ist es allerdings notwendig, die CO₂-Verhältnisse des Rohwassers zu

kennen bzw. die des Mischwassers laufend zu überprüfen, um Korrosionen in Schwarzstahlleitungen zu vermeiden.

Es kann eine gewisse Calciumcarbonathärte auch dadurch aufgebaut werden, indem kohlensäurehaltiges Wasser vom Austauscher mit gesättigtem Kalkwasser verschnitten wird.

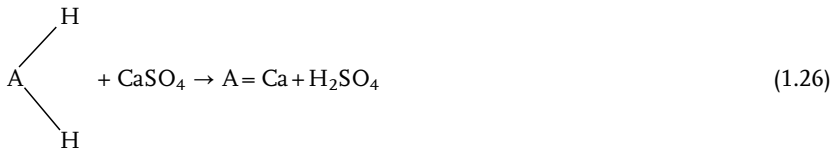
Dieses Wasser wird also am Riesler vorbeigeführt.

Im Falle der Abstumpfung mit gesättigtem Kalkwasser ist es ratsamer, einen geringen p-Wert von 0,1–0,2 ml 0,1 n HCl aufzubauen, der dann bis zur Verwendung des Kalt- oder Heißwassers ohnedies wieder auf nahe null nachreagiert. Das Korrosionsproblem darf bei dieser Art der Enthärtung nicht übersehen werden.

Die Entfernung bzw. Abstumpfung der freien Kohlensäure kann entfallen, wenn das gesamte Kalt- und Heißwassernetz einschließlich Pumpen, Rohrhaltern und Behältern aus Edelstahl besteht. Es kann dann die ungünstige Sauerstoffaufnahme durch Riesler vermieden werden, wie auch der CO₂-Überschuss eine Sauerstoffaufnahme, z. B. bei Behälterwechsel gering hält.

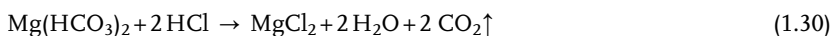
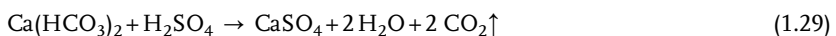
b) *starksaurer Austausch*

Ca²⁺ und Mg²⁺ der Hydrogencarbonate werden wie bei den Gl. (1.21) und (1.22) entfernt.



Ebenso reagieren CaCl₂, MgSO₄, Ca(NO₃)₂, NaCl usw. Es entstehen jedoch als Produkte des Austauschs freie Mineralsäuren, die unbedingt neutralisiert werden müssen. Dies kann geschehen:

Durch Verschnitt mit Rohwasser, wobei sich die Mineralsäuren mit den Hydrogencarbonaten des Verschnittwassers umsetzen, wobei wiederum CO₂ frei wird:



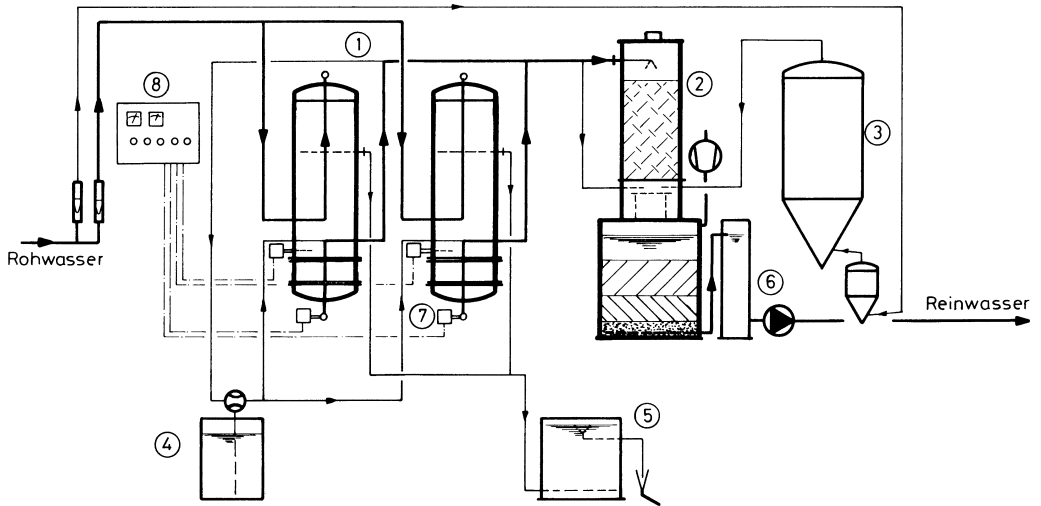


Abb. 1.5 Brauwasseraufbereitung mit starksaurem Kationenaustauscher (1 Kationenaustauscher, 2 Rieseler, 3 Kalksättiger, 4 Regeneriereinrichtung, 5 Neutralisation, 6 Druckerhöhung, 7 Messzelle für Differenzleitfähigkeitsmessung, 8 Schaltschrank)

In Abhängigkeit vom Gehalt an Magnesiumhydrogencarbonat bringt der Verschnitt wieder Mg-Ionen und zwar diesmal als Nichtcarbonathärte wie bei Gl. (1.15) ein. Damit dürfte die Grenze dieser Handhabung bei einer Nichtcarbonathärte von ca. 5° dH liegen, um die Magnesia­härte des Reinwassers niedrig zu halten. Die entstehende Kohlensäure muss wie oben entfernt werden, der Verschnitt erfolgt also vor dem Riesler.

Durch *Neutralisation mit gesättigtem Kalkwasser*:



Entsprechend reagieren die anderen freien Mineralsäuren. Es liegen also alle Mineralsäuren in Form ihrer Calciumsalze vor. Auf diese Weise können Wässer entcarbonisiert bzw. behandelt werden, deren Nichtcarbonathärte in der Regel nicht über 12–15° dH liegt (Abb 1.5).

Einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten von starksauren Austauschern gibt Tab. 1.20.

Das Wasser IV gibt natürlich eine relativ hohe negative Restalkalität, die sich aber nach einer Reihe von Untersuchungen [161–163] nicht negativ auswirkt, sondern vielmehr sehr günstige pH-Verhältnisse in Maische, Würze und Bier erzielt.

Stark saure Kationenaustauscherharze finden auch bei der Enthärtung ohne Entcarbonisierung Verwendung. Hierbei werden die härtebildenden Ca- und Mg-Ionen durch Na-Ionen ausgetauscht. Die Regeneration des Harzes erfolgt hier mit einer NaCl-Sole. Diese Enthärter finden bei der Betriebswasseraufberei-

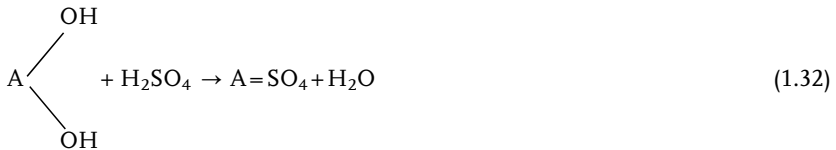
Tab. 1.20 Erfolg einer Entcarbonisierung mittels starksaurem Austauscher

		Roh- wasser III	Rein- wasser*	Roh- wasser IV	Rein- wasser
Gesamthärte	°dH	20	7	40	27
Carbonathärte	°dH	14	1	14	1
Nichtcarbonathärte	°dH	6	6	26	26
Calciumhärte	°dH	11	6,5	22	26,5
Magnesiumhärte	°dH	9	0,5	18	0,5
Restalkalität	°dH	9,6	-0,9	5,2	-6,6
p-Wert		-	0,1	-	0,1
m-Wert		5,0	0,4	5,0	0,4

* Mineralsäuren mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert

tung und bei spezieller Enthärtung für die Flaschenreinigungsmaschine Verwendung. Da das Hydrogencarbonat erhalten bleibt, ist ein derartiges Wasser für Brauzwecke nicht geeignet.

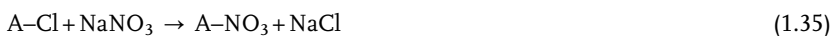
Der *Anionen-Austausch* ist die dritte Möglichkeit der Neutralisation von Mineralsäuren. Er findet bei hoher Nichtcarbonathärte Anwendung oder eben dann, wenn es notwendig ist, gewisse Anionen, wie z. B. SO_4^{2-} , Cl^- oder vor allem NO_3^- in ihrer Menge zu reduzieren. Hierfür sind meist schwach basische Austauscher üblich.



Diese Kombination von starksaurem und schwachbasischem Austauscher ermöglicht eine Vollentsalzung des Wassers, die aber in der Praxis für ein Brauwasser weder erforderlich noch wünschenswert ist. Die angestrebte Härte kann durch Rohwasserverschnitt beliebig eingestellt werden.

Um Nitrat-Ionen unter eine mögliche Gefahrenschwelle zu reduzieren ist es ausreichend den Anionentausch nach Gl. (1.34) im Nebenstrom vorzunehmen. Es müssen aber die hierdurch nicht neutralisierten Mineralsäuren durch gesättigtes Kalkwasser (s. oben) abgestumpft werden.

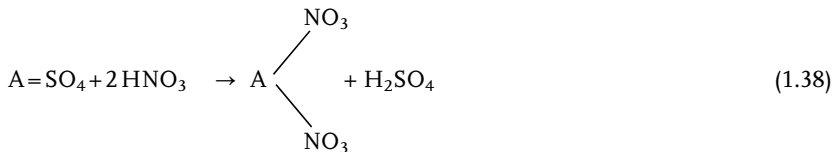
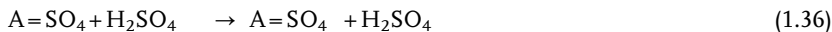
Für die Aufgabe der Entfernung von Nitrat-Ionen eignet sich auch ein so genannter Chlorid-Austauscher, der sogar einen vorausgehenden Kationenaustausch entbehrlich macht.



Nachdem dieser aber auch alle anderen Anionen so z. B. Sulfate gegen Chloride austauscht, liegt die gesamte Nichtcarbonathärte in Form von Chloriden vor, was u.U. geschmacklich unbefriedigend sein kann, bei Chloridmengen über 100 mg/l zu Korrosionen in Leitungen, Behältern, Austauschern, ja sogar auf der Würzeseite von Plattenkühlern führt. Es darf daher ein derartiger Chlorid-Austauscher nur nach vorheriger sorgfältiger Prüfung der möglichen Korrosionsgefahren angewendet werden. Eine weitere Variante ergibt sich aus der Regeneration des nitratselektiven Anionenaustauscherharzes mit Salzsäure (z. B. aus dem Überschuss der Regeneration eines vorgeschalteten starksauren Kationenaustauschers als sog. Verbundregeneration) in der Kombination mit Schwefelsäure.

Die durch Kationen- und Anionenaustauscher gebotenen Möglichkeiten erlauben es Wasser aufzubereiten, die ursprünglich nicht als Brauwasser geeignet gewesen wären.

Bei einer dem Verhältnis Chlorid-:Sulfat-Ionen des Wassers angepassten Regenerierung werden die Nitrat-Ionen gegen Cl^- und SO_4^{2-} ausgetauscht. Die entstehenden freien Mineralsäuren erfahren dann eine Neutralisation durch gesättigtes Kalkwasser (Gl. 1.31), so dass die Nichtcarbonathärte in Form ihrer Calciumsalze vorliegt. Die Reaktionen zeigen die folgenden Gleichungen:



Der Nitratgehalt eines Wassers lässt sich bis auf 3–5 mg/l (je nach erforderlicher Kalkwassermenge, die wiederum Nitrat einbringt) absenken. Das Wasser behält seine ursprüngliche Nichtcarbonathärte, die um den Anteil des Nitrats erhöht wird. Es kann damit die bei Vollentsalzung erforderliche Dosierung von Calciumchlorid (teuer) oder Calciumsulfat ganz oder teilweise je nach gewünschter Nichtcarbonathärte entfallen [164]. Bei Überschreiten einer Nichtcarbonathärte von 12–20°dH oder bei hohen Chloridgehalten kann eine Parallelschaltung von schwach-/mittelbasischem OH-Ionen-Austauscher und nitratspezifischem Austauscher eine günstige Lösung darstellen. Über den biologischen Weg der Nitratentfernung s. Abschnitt 1.3.8.11.

Die verschiedenen Austauschverfahren können nun miteinander kombiniert werden:

- a) starksaure Austauscher und Anionen-Austauscher im Voll- oder Nebenstrom;

- b) zur Regeneriermittlersparnis wird ein schwachsaurer Austauscher dem starksauren Austauscher vorgeschaltet. Der Chemikalienüberschuss des letzteren erlaubt eine Regenerierung des schwachsauren Austauschers.
- c) Eine Kalkentcarbonisierung mit einem schwachsauren Austauscher zur Erhöhung der Kapazität der einen oder der anderen Anlage, bzw. zur Verbesserung der Enthärtungswirkung der ersteren (s. Abschnitt 1.3.8.3). Es kann dabei die zweistufige Kalkentcarbonisierung mit einem größeren Rohwasseranteil arbeiten, da die freie Ca(OH)_2 -Alkalität mit der beim Kationenaustausch entstehende freie Kohlensäure bis zum Calciumcarbonat reagieren kann.

Um nun eine gleichmäßige und einwandfreie Leistung zu erzielen, sind beim Austauschverfahren gewisse Voraussetzungen unerlässlich: das zu behandelnde Wasser muss klar d.h. von anorganischen und organischen Trübungsstoffen frei sein, was durch vorgeschaltete Filter, u.U. in Kombination mit Flockungsmitteln erreicht wird. Auch Eisensalze können eine Verschmutzung der Austauscherharze bewirken, sie sind ebenfalls abzuscheiden (s. Abschnitt 1.3.7).

Chlor, Chlordioxid oder andere oxidierende Stoffe müssen vor Eintritt in den Austauscher eliminiert oder abgebaut werden, da jede Form von Oxidation dem Harz schadet und seine Lebensdauer herabsetzt. Üblicherweise dient ein vorgeschalteter Aktivkohlefilter der Entfernung des Chlors.

Aus Sicherheitsgründen kann bei Anlagen, die einen mit Säure regenerierten Austauscher beinhalten, dem Riesler ein Marmorkiesfilter nachgeschaltet werden, welcher bei Betriebsstörung z.B. ungenügendem Auswaschen der Säurereste nach erfolgter Regeneration, bei Absinken des Kalkwasserteilstroms oder bei Nachlassen dessen Sättigungsgrades überschüssige Kohlensäure oder Mineralsäure abzubinden vermag.

Ein Aktivkohlefilter diene einer Schönung des Wassers und der Entfernung von Verfärbungen die u.U. aus dem Regeneriermittel oder aus der Atmosphäre (Belüftung!) herrühren können. Er war aber keinesfalls dazu gedacht, Geschmacksstoffe aus mangelhaften Austauschermassen zu adsorbieren. Das Wasser muss *vor* dem Aktivkohlefilter bereits geschmacklich einwandfrei sein. Verschiedentlich wurden sogar zwei Aktivkohlefilter empfohlen; der zweite frisch gedämpfte diene dabei als Nachfilter [165].

Der früher empfohlene Aktivkohlefilter zur „Schönung“ des aufbereiteten Wassers hat sich jedoch aus Gründen der mikrobiologischen Anfälligkeit nicht bewährt.

Die *Regeneration* des Austauschers wird erforderlich, wenn die ladungstragenden Gruppen mit den betreffenden Ionen belegt sind, der Austauscher also erschöpft ist. Bei schwachsauren Austauschern äußert sich dies durch einen Anstieg des m-Werts, der während des gesamten Ladungsspiels bei 0,2–0,3 war, auf 0,6–0,7, wo dann der Durchlauf abgebrochen und mit dem Regenerieren begonnen wird. Dies ist je nach Auslegung des Austauschers nach 6–10 oder nach 22 Stunden der Fall. Die Regenerierung erfolgt beim Kationenaustauscher durch verdünnte Säure (2–5%), gewöhnlich Salzsäure, seltener durch Schwefelsäure. Bei Verwendung letzterer kann es zu Gipsausfällungen bei der Regeneration kom-

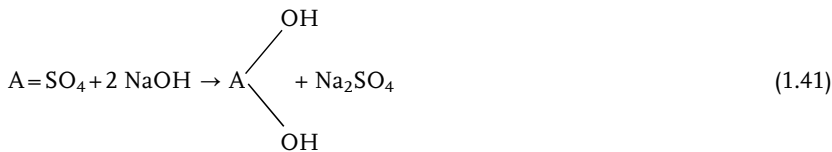
men, was zu einem Verkleben und zur Bildung von so genannten Gipsnestern führen kann. Die Folgen sind Kanalbildung, unvollständige Regeneration und damit verringerte Laufzeit bei unbefriedigender Enthärtungsleistung. Es muss demnach mit Vorsicht eine Regeneration mit Schwefelsäure erfolgen.

Bei Anionenaustauschern wird entweder verdünnte Natronlauge oder bei Chloridaustauschern Kochsalz verwendet. Die in entsprechend ausgelegten Tanks in einem eigenen Raum aufbewahrten Regenerier-Chemikalien werden genau bemessen, mit Hilfe von Wasserstrahlpumpen in den Austauscher eingebracht. Bei der Regenerierung laufen die umgekehrten Vorgänge wie beim Austausch ab.

Bei Kationen-Austauschern:



bei Anionen-Austauschern:



Die dabei anfallenden löslichen Salze werden durch Spülen des Austauschers entfernt. Der Aufwand an Regeneriermittel hängt nun von der Dissoziation der Austauscher ab. Bei der bislang üblichen Regenerierung im Gleichstrom, d.h. in der Laufrichtung des zu enthärtenden Wassers benötigt ein schwachsaurer Austauscher 105% des theoretischen Wertes, ein starksaurer Austauscher 250%. Bei der neuen, wirkungsvolleren Gegenstromregenerierung lässt sich der Verbrauch auf 140% verringern, da das Regeneriermittel eine bessere Ausnützung erfährt. Es tritt auch eine Verringerung der Abwassermengen auf etwa die Hälfte ein. Eine Kombination von schwach- und starksauren Austauschern benötigt 110% des theoretischen Chemikalienverbrauchs. Anionen-Austauscher erfordern einen ähnlichen, ihrer Dissoziation entsprechenden Regeneriermittelaufwand.

Im Anschluss an die Regenerierung muss solange mit Reinwasser gespült werden, bis z.B. die Kationenaustauscher keinen negativen m-Wert mehr aufweisen. Der Wasserverbrauch hierfür liegt bei 3–5% der Reinwassermenge.

Dieses Wasser kann zwischengestapelt und vor der nächsten Regeneration eingesetzt werden, um die darin enthaltenen Reste des Regeneriermittels zu nutzen.

Die anfallenden sauren oder alkalischen Abwässer müssen vor dem Eintritt in das Abwassernetz eigens neutralisiert werden. Bei sauren Abwässern werden

Kalk- oder Dolomitfilter verwendet; wenn es die räumliche Lage der einzelnen Betriebsteile zulässt, dann könnten diese Abwässer auch zur Neutralisation von Flaschenkellerlaugen herangezogen werden. Bei Kationen- und Anionentauschern ist es möglich, die sauren und alkalischen Abwässer miteinander zu verschneiden.

Ionenaustauscheranlagen können automatisch betrieben und regeneriert werden.

Bei der Regenerierung der Austauscher mit Salzsäure, die eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser darstellt, können auch halogenierte Kohlenwasserstoffe eingebracht werden oder entstehen. Wird anstelle von Salzsäure mit Schwefelsäure regeneriert, so besteht die Gefahr nicht, jedoch wird hierdurch nur die Hälfte der Harzkapazität erzielt. Für die Regenerierung vermag die Salzsäure nach DIN 19610 nicht zu genügen, da sie Trichlormethan (Chloroform) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) in nicht zu vernachlässigenden Mengen enthalten kann [166]. Dies kann in den ersten 5–10 Minuten der Anlaufphase des Kationenaustauschers zu erhöhten Werten der HKW führen. Dieses Problem kann durch chemisch reine Salzsäuren, deren HKW-Gehalt vermindert ist, gelöst werden. Weiterhin spricht für diesen Vorschlag, dass sich Trichlormethan aus der Anlaufphase des Kationenaustauschers im stark basischen Anionenaustauscher anreichert und nur langsam wieder ausgespült wird.

Die Reinsalzsäure ist um 20–40% teurer als die DIN-Salzsäure, doch liegt sie in einer höheren Konzentration vor und ist damit ergiebiger, so dass die entstehenden Kosten kaum zu Buch schlagen.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe im Wasser lassen sich im Riesler (zur Austreibung des aggressiven CO_2) – je nach Substanz um 30–90% verringern. Heutzutage werden aber diese Wässer bei „inertem“ Behälter- und Leitungssystem nicht mehr über den Riesler entgast.

Die Kosten für die Enthärtung eines Brauwassers durch Ionenaustausch liegen bei einer Entfernung von 10°dH an Hydrogencarbonathärte bei schwachsauren Austauschern bei $0,21 \text{ €/m}^3$, bei starksauren Austauschern (mit Gegenstromregenerierung) bei $0,21 \text{ €/m}^3$ Reinwasser; bei zusätzlichem Anionenaustausch von 10°dH sind selbst unter der Berücksichtigung der Gegenstromregenerierung weitere $0,15 \text{ €/m}^3$ erforderlich. Hierzu kommt bei Kationenaustauschern stets ein Betrag für Kalkhydrat des nach dem Riesler verbliebenen Kohlendioxids ($0,004 \text{ €/m}^3$). Neutralisations-, Entsorgungs- und Kapitalkosten sind hierbei nicht berücksichtigt.

1.3.8.5 Das Elektro-Osmoseverfahren

Dieses Verfahren beruht im Prinzip darauf, dass das zu reinigende Wasser in einem Dreizellenapparat durch die Wirkung von Gleichstrom von Ionen befreit wird [167, 168]. Die Apparatur ist durch ionendurchlässige Diaphragmen in einen Anoden-, einen Mittel- und einen Kathodenraum unterteilt. Durch den elektrischen Strom wandern die Anionen über die Diaphragmen zum Anodenraum, die Kationen zum Kathodenraum und werden dort jeweils entladen.

Spülung mit Rohwasser entfernt die entstehenden Basen und Säuren. Das zwischen den Diaphragmen im Mittelraum befindliche Wasser wird umso salzärmer, je länger der elektrische Strom einwirkt. Alle Elektrolyte mit Ausnahme der Kieselsäure können hierdurch völlig aus dem Wasser entfernt werden.

In der Praxis werden mehrere Elemente hintereinander geschaltet, so dass das Wasser von Kammer zu Kammer immer ärmer an Ionen wird. Sie sind nach Art der Filterpressen aufgebaut.

Für die Spülung der Elektrodenräume dient Rohwasser bzw. gereinigtes Wasser. Das Spülwasser wird in einer offenen, zweiteiligen Rinne abgeleitet, es kann für besondere Aufgaben im Betrieb (z. B. Flaschenkellerlauge) verwendet werden. Das Material der Anoden ist Magnetit, das der Kathoden aus Eisen (auch Edelstahl), Zink und Zinn. Die Diaphragmen bestehen aus Vulcanfiber oder Chromgelatine; sie haben jedoch eine unterschiedliche Durchlässigkeit für Anionen und Kationen.

Der Stromverbrauch bestimmt die laufenden Kosten der Anlage, er liegt zwischen 15 und 45 kWh/m³ Wasser, im Regelfall bei etwa 20 kWh.

Eine Entlastung der teureren Elektro-Osmose-Anlagen kann durch eine vorgeschaltete Entcarbonisierung (Kalkenthärtung, schwachsaurer Ionenaustauscher) erreicht werden.

1.3.8.6 Die umgekehrte Osmose

Sie ermöglicht ebenfalls eine weitgehende Entsalzung des Wassers [169, 170]. Zur Erklärung des Verfahrens sei Folgendes ausgeführt:

Bei der *Osmose* haben zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration, die durch eine halbdurchlässige Membran getrennt sind, das Bestreben, sich in ihrer Konzentration auszugleichen. Dabei tritt Lösungsmittel aus der verdünnten Lösung über. Dieser Übergang führt schließlich zu einer Volumenvergrößerung bzw. zur Ausbildung einer Druckerhöhung auf der „Lösungsseite“ der semipermeablen Membran. Nach einer Zeitspanne, die von der Konzentration und der Zusammensetzung der Lösung sowie der Art der Membran abhängt, erreicht die Druckerhöhung auf der Lösungsseite einen Gleichgewichtswert, bei dem die Diffusion des Lösungsmittels in die Lösung zum Stillstand kommt. Der osmotische Druck hängt ausschließlich von der Anzahl gelöster Teilchen und nicht von deren Molekülgröße ab. Die folgende Tab. 1.21 gibt einen Überblick über die osmotischen Drücke in Abhängigkeit verschiedener Salzkonzentrationen.

Bei der *umgekehrten Osmose* dient ebenfalls eine semipermeable Membran zur Trennung der beiden Phasen: es wird auf die Seite der konzentrierteren Lösung (Konzentrat) ein Druck gesetzt, der den osmotischen Druck überwindet und der reines Wasser (Permeat) durch die halbdurchlässige Membran diffundieren lässt. Druck ist die einzige Energie die zum Ablauf dieses Prozesses erforderlich ist. Die üblichen Drücke liegen bei etwa 28 bar Überdruck.

Die *Umkehrosmose* ist innerhalb der druckbetriebenen Membranverfahren dasjenige mit der feinsten Trennung. Sie kann selbst einwertige Ionen zurückhalten sowie auch organische Substanzen, Bakterien, Viren u. a.

Tab. 1.21 Verschiedene osmotische Drücke bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen

Salz	Konzentration	Osmotischer Druck (bar)	Bemerkungen
Ca(HCO ₃) ₂	500 mg/l 17° dH	ca. 0,2	Brunnenwasser mit ausschließlich Carbonathärte
Ca(HCO ₃) ₂	2500 mg/l 86° dH	ca. 1,1	Konzentrat aus Brunnenwasser, 80% Ausbeute
NaCl	0,9%-m/v	ca. 7,5	Physiologische Kochsalzlösung
NaCl	3,5%-m/v	ca. 29	Meerwasser

Die *Nanofiltration* als nächst gröberes Membranverfahren kann mehrwertige Ionen abtrennen, während einwertige Ionen mehr oder weniger stark die Membran zu passieren vermögen. Der Übergang von Umkehrosmose zu Nanofiltration ist fließend.

Die *Ultrafiltration* trennt je nach Membran gelöste Makromoleküle wie Proteine und Mikroorganismen ab. Sie wird zur Entkeimung von Wasser eingesetzt (s. Abschnitt 1.3.8.12).

Die *Mikrofiltration* entfernt partikuläre Verunreinigungen.

Wirkung der Umkehrosmose Die treibende Kraft für den Durchtritt des Wassers ist die effektive Druckdifferenz zwischen Permeat- und Konzentratseite der Membran. Tab. 1.21 zeigt, dass der osmotische Druck im Bereich der normalen Süßwasseraufbereitung gering ist: z. B. bei einem Brunnenwasser von 17° dH ausschließlicher Carbonathärte beträgt er nur 0,2 bar. Hier werden Salzurückhalten von ca. 99,5%, bestimmt mit NaCl, erreicht. Es ist also der Ionenschlupf sehr gering. Im Konzentrat ergeben sich bei einer Permeatausbeute von 80% Drücke von ca. 1,1 bar. Für einen ausreichenden Durchfluss durch die Membranen resultieren bei der Anwendung in der Brauerei übliche Druckbereiche von 8–15 bar. Je geringer der Druckbereich der Anlage, umso einfacher ist die Anlagentechnik und umso geringer sind die Energiekosten für die Pumpen.

Bei der Entsalzung von Meerwasser wird dagegen ein Großteil des Drucks zur Überwindung des osmotischen Drucks benötigt. Nachdem sich mit steigender Ausbeute die Konzentration auf der Konzentratseite erhöht, sind die Ausbeuten von Meerwasserentsalzungsanlagen begrenzt.

Der Durchschnitt des gelösten Stoffes von der Konzentrat- zur Permeatseite („Schlupf“) ist abhängig vom Diffusionswiderstand der Membran sowie vom Konzentrationsgradienten. Mit steigender Konzentration auf der Konzentratseite wird der Schlupf eines Stoffes durch die Membran größer. Somit wird die Permeatqualität bei den hinteren Modulen eines Druckrohres schlechter. Wird möglichst salzarmes Kesselspeisewasser benötigt, so wird dieses von den vorderen Modulen entnommen. Bei der Meerwasserentsalzung sind hohe Drücke von bis zu 30 bar erforderlich (s. Tab. 1.21); die Ausbeute wird umso schlechter, je höher die Ansprüche an die Reinwasserqualität sind.

Das *Material der Membranen* ist für die Trinkwasseraufbereitung zumeist Polyamid. Dies ist bis zu einer Temperatur von 40 °C und innerhalb eines pH-Bereichs von 2–11 (für die Reinigung sogar 1–12) beständig. Hohe Drücke von 25–30 bar werden nur für Meerwasserentsalzung benötigt, für Trink- bzw. Brauwasser genügen Drücke von weniger als 13 bar, z.T. sogar unter 10 bar. Die Standzeiten der Membranen erreichen 5–8 Jahre, bei geringerer Belastung auch noch mehr.

Um dauerhaft stabile Ablaufwerte zu erreichen, müssen die von der Membran zurückgehaltenen Ionen im Konzentratstrom abtransportiert werden. Dies geht nur durch entsprechende Überströmung (Crossflow). Sie verringert die sich ausbildende Grenzschicht und verhindert einen Durchtritt von Ionen (Scaling). Bei verbesserter Permeatqualität wird der sich ausbildende Druck geringer und damit der Durchfluss höher.

Eine *Vorbereitung des Wassers* ist wichtig für einen störungsfreien Betrieb und für die Lebensdauer der Membranen. Suspendierte, kolloidal gelöste Stoffe, Mikroorganismen sowie Barium, Eisen und Mangan müssen vor der Umkehrosmoseanlage entfernt werden.

Weiterhin vertragen die Membranen aufgrund ihrer organischen Polymerstruktur Oxidationsmittel wie ClO_2 oder O_3 nicht. Sie würden dadurch zerstört werden. Damit ist das Wasser vor der Anlage über Kiesfilter, Aktivkohlefilter oder auch über Ultrafilter zu reinigen. Diese Verfahren reduzieren die Verblockungsneigung („Fouling“) des Rohwassers [159], die durch den sog. „Silk Density Index“ (SDI) ausgedrückt wird. Dieser wird durch eine Filtration über einen Membranfilter mit 0,45 m Porenweite ermittelt. Geringe Membranbelegungen lassen sich durch Spülung in Abständen von mehreren Wochen entfernen, doch ist dies nur bei einem geringen SDI möglich.

Um das Ablagern von Ausfällungen („Scaling“) im Konzentratbereich zu verhindern, wird das Wasser mit CO_2 oder Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wird ein Teil der Hydrogencarbonate in Sulfate überführt. Die hierbei freiwerdende Kohlensäure kann normalerweise im Wasser verbleiben; es kann lediglich bei Brauereien, die ihren Kalt- und Heißwasserbereich (Behälter, Leitungen, Rohrschalter, Pumpen) noch nicht auf Edelstahl umgestellt haben, notwendig sein, die freie Kohlensäure über einen Riesler zu entfernen. Zur Stabilisierung von anderen Härtebildnern werden Spezialphosphate oder niedermolekulare Polymere eingesetzt. Silikate können besonders störend sein; sie werden durch eine Mischung von organischen Polymeren stabilisiert. Bei diesen „Antiscaling“-Zusätzen sind die Vorgaben der Membranhersteller maßgebend, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten.

Die *Temperatur* hat einen erheblichen Einfluss auf die Viskosität des Wassers und damit auf den Permeatfluss pro Membranfläche. Die übliche Auslegungstemperatur für Brunnenwasser liegt bei 15 °C; sie muss bei Bedarf angepasst werden.

Die *Reinigung der Membranen*, die heute ausschließlich aus Polyamiden bestehen, ist mit Säuren und Laugen üblich. Bei Auftreten von Fouling wird alkalisch gereinigt (Basis Natronlauge). Bei Verlegung durch Scaling werden in der

Regel saure Reiniger eingesetzt. Im Falle von schwierigen Reinigungsaufgaben, wie auch bei Verwendung von vorkonfektionierten Reinigern, sind die Vorschriften der Lieferfirmen zu beachten. Ist eine Reinigung nicht mehr möglich, bleibt nur mehr der Austausch von Membranen.

Die *Umkehrosmoseanlagen* bestehen aus *Modulen*; üblich sind Spiralwickelmodule. Eine beidseitig verklebte Membrantasche ist am offenen Ende mit dem Permeatsammelrohr verbunden und um das Rohr aufgewickelt. Abstandshaltermatten sowohl innerhalb der jeweiligen Membrantasche als auch zwischen den aufgewickelten Lagen ermöglichen auf der Permeat- wie auch auf der Konzentratseite eine Zu- und Abführung des Wassers. Diese Bauform ist sehr kompakt: So hat ein übliches 8-Zoll-Modul bei einer Länge von 1 m eine Fläche von 40 m^2 . Abbildung 1.6 zeigt den Aufbau eines Moduls. Die einzelnen Module werden in sog. Druckrohre eingebracht, wobei je nach Druckrohrlänge 2–8 Module hintereinander verbunden werden. Je nach Größe der Anlage werden mehrere Druckrohre parallel geschaltet (modularer Aufbau). Die parallelen Druckrohre bilden dann eine „Bank“. Werden höhere Ausbeuten bzw. eine Einengung des Konzentrats angestrebt, dann kommen mehrstufige Anlagen zum Einsatz. Hier wird das Konzentrat der vorderen Bank in einer folgenden Bank weiter aufkonzentriert. Um eine ausreichende Überströmung zu haben, weisen die jeweils anschließenden Bänke meist weniger parallele Druckrohre, die sog. „Tannenbaumstruktur“ auf. Um diese hinteren Bänke ausreichend zu überströmen, kann ein Teil des Konzentrats in den Zufluss der Anlage zurückgeführt werden. Diese Maßnahme verschlechtert zwar die Permeatqualität etwas, sichert aber eine bessere Überströmung und damit ein gleichmäßigeres Ergebnis (Abb. 1.7). Die Ansicht einer Umkehrosmose-Anlage zeigt Abb. 1.8.

Im Vergleich zu anderen Systemen der Wasserenthärtung wirkt die Umkehrosmose wenig selektiv, da alle Ionen – Kationen und Anionen – gleichmäßig aus dem Wasser entfernt werden. Dies ist sonst nur mit mehrstufigen Aufbereitungsverfahren möglich. Im Gegensatz zu früheren Anlagen werden auch nun

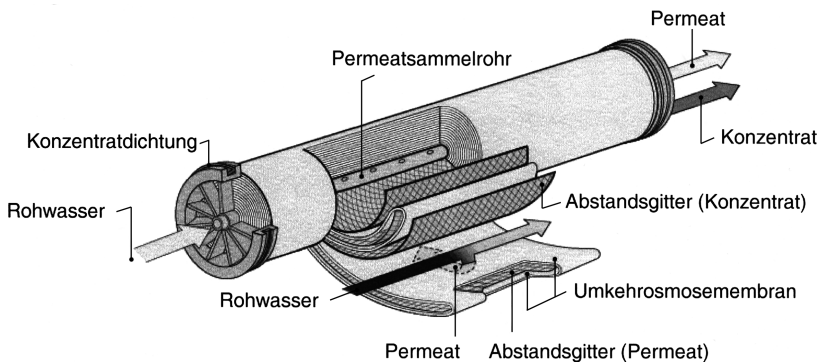


Abb. 1.6 Verfahrensschema der Umkehrosmose im Kompaktmodul

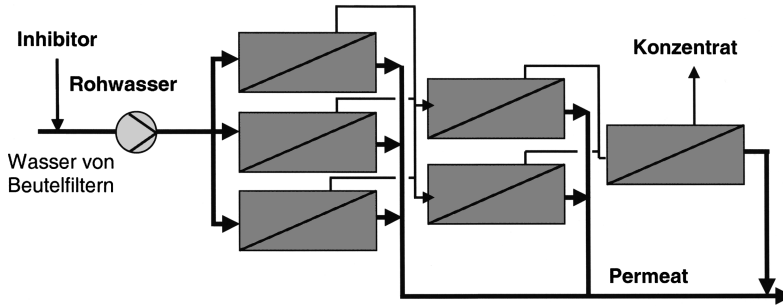


Abb. 1.7 Aufbau von Modulen in einer mehrstufigen Anlage

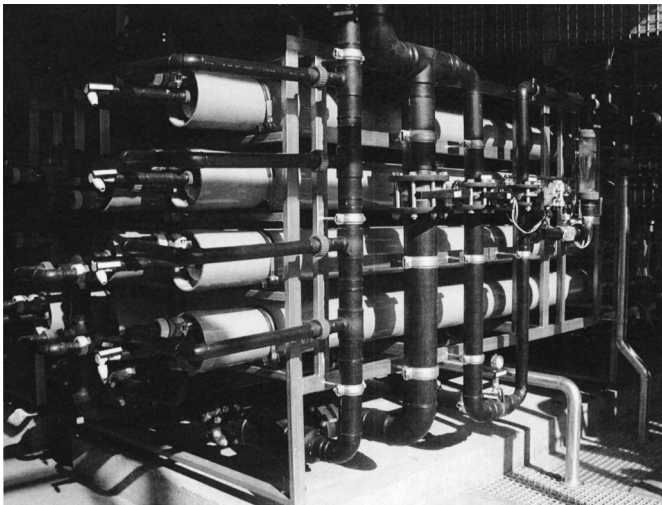


Abb. 1.8 Umkehrosmose-Anlage

die einwertigen Ionen wie Natrium, Chlorid und Nitrat sehr weitgehend eliminiert.

Für Brauwasser kann eine Aufhärtung wünschenswert sein: so mit Rohwasser, das dann allerdings auch wieder den Nitratgehalt leicht erhöhen kann. Mittels der im Wasser befindlichen freien Kohlensäure könnte mit gesättigtem Kalkwasser eine gewisse Carbonathärte aufgebaut werden. Meist wird jedoch ein Zusatz von Calciumchlorid oder Calciumsulfat getätigt, um die Nichtcarbonathärte und mit ihr den Calciumgehalt eines Wassers aufzubauen.

Das Enthärtungsergebnis eines sehr harten Wassers zeigt Tab. 1.22.

Die Anlage wurde mit einer Ausbeute von 80% gefahren. Die beiden Permeatstufen zeigen die Unterschiede zwischen dem ersten und dem zweiten Modul auf. Das letztlich angestrebte günstige Brauwasser wurde durch einen

Tab. 1.22 Ergebnis der Umkehrosiose

		Rohwasser	Permeat- stufe 1	Permeat- stufe 2	Konzentrat	Brauwasser
Gesamthärte	°dH	32,8	0,3	0,5	50,7	4,5
Carbonathärte	°dH	16,8	0,3	0,5	31,8	2,2
Nichtcarbonathärte	°dH	16,0	0	0	18,9	2,3
Calciumhärte	°dH	28,3	0,13	0,42	42,8	3,8
Magnesiumhärte	°dH	4,5	0,02	0,07	7,9	0,7
Restalkalität	°dH	8,1	0,26 (?)	0,17	18,5	1,0
Natrium	mg/l	4,3	0,8	2,2	12,5	2,0
Chlorid	mg/l	28,4	0,4	1,1	44,8	5,0
Sulfat	mg/l	221,3	0,2	1,9	303,7	30,0
Nitrat	mg/l	30,3	2,2	4,6	57,2	6,0

Verschnitt mit 12% Rohwasser erzielt. Früher war, bedingt durch den stärkeren Schlupf der einwertigen Ionen das Verhältnis von Natrium-Ionen zu den Erdalkali-Ionen so gestaltet, dass Natriumhydrogencarbonat entstand, d.h. die Hydrogencarbonathärte war höher als die Gesamthärte [171]. Dies konnte durch Zugabe von Calciumchlorid oder Calciumsulfat korrigiert werden.

Grenzen der Umkehrosiose ergeben sich bei den Anionen schwacher Säuren wie z. B. Silikat und Borat. Arsen wird in fünfwertiger Form besser zurückgehalten als in dreiwertiger. Hier ist eine Differenzierung nach der Wertigkeit der Arsen-Ionen im Rohwasser vorzunehmen.

Eine Verkeimung der Umkehrosiose-Module kann bei Stillstand der Anlage eintreten. Bei einem Stillstand von unter 48 Stunden sollte ein regelmäßiger Zwangsbetrieb stattfinden. Bei längerem Stillstand werden die Module mit Natriumbisulfit konserviert. Es sind die Richtlinien des Membranherstellers zu beachten.

Die laufenden Aufwendungen setzen sich aus Kosten für Chemikalien (Antiscalant) sowie für elektrische Energie zusammen. Bei einem Betrieb mit 10 bar Druckdifferenz und 80% Ausbeute benötigt die Umkehrosioseanlage ca. $0,6 \text{ kWh/m}^3$ Permeat und für Antiscalant bei ca. 4 g/m^3 Permeat. Der Säurebedarf liegt, abhängig von der Rohwasserhärte, im Mittel bei $0,5 \text{ mval/l}$, entsprechend $10 \text{ l CO}_2 = 17 \text{ g/m}^3$ Permeat. Die Gesamtkosten liegen bei $0,22 \text{ €/m}^3$.

Die Wiederverwendung von Konzentrat: Der gegenüber anderen Verfahren erhöhte Abwasseranfall hat zu Überlegungen geführt, das Konzentrat wiederzuverwenden. Für Spülzwecke ist möglicherweise der Salzgehalt zu hoch, vor allem wenn in einer mehrstufigen Anlage mit hoher Ausbeute gefahren wird. Es könnte jedoch in bestimmten Fällen ein Mittelweg zwischen Permeatausbeute und Konzentratwiederverwendung möglich sein. Für Tafelwasser mit hohem Mineralstoffgehalt kann das Konzentrat wegen der Zusätze gegen Scaling ebenfalls nicht genutzt werden.

Recycling von Abwasser: Abwasser kann nach der biologischen Klärung über eine Ultrafiltration mittels einer Umkehrosioseanlage soweit aufbereitet wer-

den, dass es wieder zu verwenden ist. Es sind allerdings weitere Aufbereitungsschritte zur Entfernung leicht flüchtiger Substanzen wie Aktivkohlefilter oder Stripping-Einrichtungen erforderlich [172, 173].

Das Wasser muss über einen Riesler zum Entfernen von ca. 60 mg/l CO_2 sowie durch gesättigtes Kalkwasser „abgestumpft“ werden [87].

1.3.8.7 Die Elektrodiarrese

Die Elektrodiarrese ist ein Entsalzungs-Verfahren, dem das Prinzip der Dialyse zugrundeliegt, d.h. es findet eine Wanderung von Ionen im elektrischen Feld durch zwischengeschaltete jeweils anionen- und kationensperrende Membranen statt [174]. Bei der Ionenwanderung vollzieht sich zusätzlich das Prinzip der chemischen Tauschadsorption des Ionentauschers an speziellen starksauren und starkbasischen Harzen mit geringerem inneren Widerstand.

Während beim in Abschnitt 1.3.8.4 geschilderten Ionenaustausch die Sulfonsäuregruppen bzw. Aminogruppen nach ihrer Beladung mit Gegenionen durch Regeneration wieder von der Salzform in die Säure- bzw. Basenform übergeführt werden, erfolgt bei der Elektrodiarrese ein Verdrängen der angelagerten Gegenionen durch nachfolgende, von den Elektrodenzellen freigesetzten H^+ - und OH^- -Ionen. Die abgeschiedenen Ionen wandern, ebenfalls unter dem Einfluss des elektrischen Feldes in eine eigene Kammer, aus der sie erneut chemisch gebunden als Neutralsalze abgeführt werden.

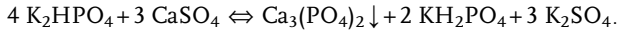
Nachdem diese Anlage nur sehr selten zur Brauwasseraufbereitung verwendet wurde und auch heute durch die einfachere Umkehrosmose kaum mehr benötigt wird, sei auf die Beschreibung in der 6. und 7. Auflage dieses Buches verwiesen.

1.3.8.8 Kosten

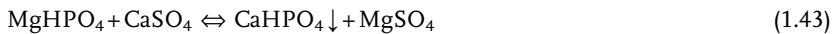
Die Kosten der beschriebenen Enthärtungsverfahren werden natürlich je nach Anschaffungspreis und Lebensdauer, aber auch nach den Abwasserkosten in weiten Grenzen schwanken. Nachdem jedoch letztere sehr betriebsspezifisch sind (z. B. Neutralisation von sauren Abwässern mit Flaschenkellereilaugen etc.) sollen nur die Chemikalien- oder Stromkosten aufgeführt werden für eine Entcarbonisierung um ca. 10° Restalkalität. Sie liegen bei Kalkentcarbonisierung bei $0,03 \text{ €/m}^3$ Reinwasser, bei schwachsauren Austauschern bei $0,21$ bei starksauren bei $0,28 \text{ €}$ (bei Gegenstromregenerierung ca. $0,21 \text{ €}$), bei Vollentsalzung um 20°dH bei $0,36/\text{m}^3$. Die Elektro-Osmose kostet aufgrund der hohen Stromkosten $1,5\text{--}3 \text{ €/m}^3$, je nach Strompreis bei einer Vorreinigung des Wassers entsprechend weniger. Die Umkehr-Osmose erfordert für Strom- und Chemikalienkosten einen Aufwand von ca. $0,22 \text{ €/m}^3$. Hierin ist auch ein bescheidener Ansatz für einen Modulaustausch enthalten.

1.3.8.9 Zusatz von Calciumsulfat oder Calciumchlorid

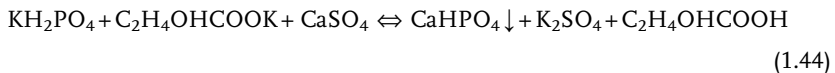
Dies ist eine Möglichkeit, die aciditätsmindernden Eigenschaften der Bicarbonate zu kompensieren wie eine nochmalige Darstellung der Gl. (1.3) und (1.8) aus Abschnitt 1.3.4 zeigt:



Die Hydrogencarbonate des Calciums und Magnesiums führen bekanntlich die (sauren) primären Phosphate in die alkalischen (sekundären) über. Der Gips setzt nun die gebildeten sekundären Phosphate in der Wärme unter Bildung von löslichem, primärem Phosphat und unlöslichem tertiärem Calciumphosphat um. Dadurch hebt der Gips bis zu einem gewissen Grad die alkalische Wirkung der Hydrogencarbonate wieder auf. Es entsteht pro Molekül Gips jeweils ein Molekül Kaliumsulfat, das für die Bierbereitung nicht günstig ist. Außerdem fallen bei diesen beiden Reaktionen Phosphate aus, die dann für die Hefe, aber auch als Puffersubstanzen verloren gehen. Gips kann sich aber auch mit sekundärem Magnesiumphosphat umsetzen, wobei wiederum das sekundäre Calciumphosphat entsteht, das unlöslich ist und ausfällt. Es entsteht wiederum Magnesiumsulfat.



Auch mit organischen Salzen z. B. den „Laktaten“, die in Maische und Würze vorkommen, bildet Gips in Verbindung mit sauren (primären) Phosphaten sekundäres Phosphat und Kaliumsulfat.



Es fällt wiederum sekundäres Calciumphosphat aus.

Aus diesem Grunde wird immer wieder geraten, die Dosierung von Gips mit Vorsicht zu handhaben; auch wird verschiedentlich Calciumchlorid gegeben, das einen weicheren, volleren Geschmack vermittelt, in größeren Gaben auch zu einem „salzigen“ Beigeschmack führt, was in Anbetracht der entstehenden Mengen an KCl verständlich ist. Gips gibt dabei einen etwas „trockenen“ Charakter, die Biere tendieren u. U. zu einer „Hopfenblume“ [175]. Die erforderlichen Gips- oder Calciumchloridgaben lassen sich errechnen (s. Abschnitt 1.3.9). Es werden 3,5 Äquivalente Calcium benötigt um 1 Äquivalent Hydrogencarbonat auszugleichen. Es bedarf bei einem Wasser mit einer Restalkalität von 10°dH der Zufuhr einer Gips- oder Calciumchloridhärte von 25°dH, um eine Restalkalität von 3°dH zu erhalten. Dies erfordert eine Gipsgabe von 75 g/hl, bei Calciumchlorid liegen die Mengen je nach Kristallwasseranteil entsprechend höher. Hierdurch wird der pH beim Maischen etwa auf den Wert, wie er mit

Tab. 1.23 Auswirkung von CaSO_4 und CaCl_2 auf einige Biereigenschaften [177]

		CaSO_4			CaCl_2		
Gesamthärte	°dH	0	15	27	0	15	27
Restalkalität	°dH	0	-4,3	-7,4	0	-4,3	-7,4
Anstellwürze-pH		5,41	5,27	5,17	5,39	5,21	5,10
Bier-pH		4,44	4,42	4,37	4,41	4,38	4,33
Anstellwürze	P_2O_5 mg/l	821	710	649	808	701	635
Bier	P_2O_5 mg/l	709	613	559	705	608	547
Anstellwürze	Farbe	14,4	10,4	10,4	14,1	10,1	9,8
Bier	Farbe	9,6	8,5	8,5	9,5	8,9	7,8

destilliertem Wasser erreicht werden kann, abgesenkt. Der pH-Wert der abgelaüterten Gesamtwürze liegt zwar beim „kompensierten“ Sud etwas höher, doch fällt er beim Würzekochen um den gleichen Betrag wie bei destilliertem Wasser. Bei der Gärung ist dagegen ein pH-Abfall zugunsten des „kompensierten“ Wassers gegeben. Diese Erscheinung lässt sich unschwer auf die Phosphatfällungen und damit auf die geringere Pufferung zurückführen [176].

Bei enthärteten Wässern kann es durchaus empfehlenswert sein, durch Zusatz von Calcium-Ionen die stärkere Pufferung, die durch den günstigeren Maische-pH und die „Schonung“ der Phosphate erreicht wurde, etwas zu vermindern. Die pH-Werte und die Phosphatgehalte bei Gips- oder Calciumchloridgaben zeigt Tab. 1.23.

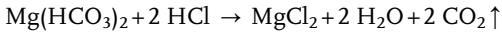
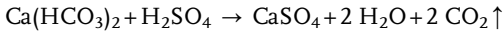
Hiernach scheint das Calciumchlorid eher noch wirksamer zu sein als der Gips, doch wurden die „Gips-Biere“ bis auf eine Nichtcarbonathärte von 34°dH z.T. hochsignifikant bevorzugt, während bei Calciumchloriddosierung die Ergebnisse unentschieden waren. Es konnte also keine Geschmacksverschlechterung abgeleitet werden, ebenso wenig litt die Stabilität der Biere. Gerade bei Bieren Pilsener Typs kann eine Gipsdosierung bzw. eine an die Wasserverhältnisse angepasste $\text{CaSO}_4/\text{CaCl}_2$ -Gabe z.B. bei enthärteten Wässern bis auf eine Restalkalität von -2°dH [178] eine bessere Farbstabilität während des Brauprozesses – z.B. beim Würzekochen und während der Behandlung im Whirlpool – erbringen. Auch zeichnen sich derartige Biere durch einen weichen Trunk und eine gute Bittere aus. Bei den höheren Aciditätswerten derartiger Würzen und Biere sind jedoch die Bitterstoffverhältnisse zu beachten, da die Lösung der Hopfenbitterstoffe, insbesondere der α -Säure bei niedrigerem pH schlechter ist (s. Abschnitt 1.4.7.2).

Es ist auf jeden Fall anzuraten, bei einer Korrektur des Wassers mit CaCl_2 oder CaSO_4 den Ausfall von Probesuden zu überprüfen.

1.3.8.10 Neutralisation von Hydrogencarbonaten

Die Neutralisation von Hydrogencarbonaten mit Hilfe von Mineralsäuren wird im Ausland mit Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Milchsäure getä-

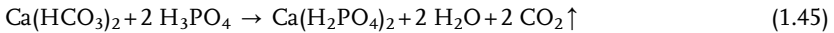
tigt. Dabei ändert sich die Gesamthärte des Wassers nicht, sondern es verschiebt sich lediglich die Carbonathärte auf die Nichtcarbonathärte. Nach den früheren Ergebnissen, dass sich ein Verhältnis Carbonat- zu Nichtcarbonathärte von 1:2–2,5 geschmacklich und hinsichtlich der Biereigenschaften günstig auswirkt [161] wird soviel Mineralsäure (H_2SO_4 , HCl) zugegeben, dass sich eine Verschiebung zu diesem Verhältnis hin ergibt. Die Reaktion von Hydrogencarbonaten und Säuren läuft nach den schon erwähnten Gl. (1.29) und (1.30) ab:



Hierbei wird wiederum CO_2 frei, die über einen Rieselturm entfernt werden muss, andernfalls tritt eine Korrosion von Leitungen und Behältern ein. Wenn das Kalt- und Heißwassernetz in Edelstahl ausgeführt ist, kann auf die Entfernung der freien Kohlensäure verzichtet werden.

Die Ergebnisse der Wasseraufbereitung mit Säuren zeigt Tab. 1.24.

Es ergibt sich also hier die wünschenswerte Beeinflussung des Wassers. Nach den in Tab. 1.24 geschilderten Ergebnissen sind hier keine Nachteile zu erwarten, wenn es gelingt, Korrosionen zu vermeiden. Die heutige Apparatechnik bietet Mischgarnituren an, die eine automatische Säuredosierung z. B. beim Einmischen und Überschwänzen direkt vollziehen. Der Einsatz von Salz- und Schwefelsäure liefert die bei CaSO_4 und CaCl_2 beschriebenen Charakteristika, Phosphorsäure vermittelt – vor allem bei Rohfruchtsuden – eine bessere Phosphatausstattung der Würze, was der Gärung zugute kommt.



Tab. 1.24 Wasseraufbereitung mittels Mineralsäuren

Angestrebtes Verhältnis KH:NKH Säure		Roh- wasser	Säureenthärtung				
			1:2		1:14		
			H_2SO_4	HCl	H_2SO_4	HCl	
Gesamthärte	°dH	15		15		15	
Carbonathärte	°dH	14		5		1	
Nichtcarbonathärte	°dH	1		10		14	
Calciumhärte	°dH	9		9		9	
Magnesiumhärte	°dH	6		6		6	
Restalkalität	°dH	10,5		1,5		-2,5	
SO_4^{2-}	mg/l	11	165	11	234	11	
Cl^-	mg/l	5	5	119	5	169	
CO_2 frei	mg/l	17,1		158		221	

Milchsäure wird gegenüber diesen Mineralsäuren in größeren Mengen benötigt. Sie wird meist direkt zum Säuern der Maischen und Würzen eingesetzt, um den pH zu korrigieren (s. Abschnitt 1.3.9).

Selbst für Brauereien, die innerbetrieblich ihr Kalt- und Heißwassersystem in Edelstahl ausgeführt haben, ist Vorsicht geboten, da meist die kommunalen Wasserversorgungssysteme nicht über ein „inertes“ Leitungsnetz verfügen und somit gewisse Eisen- und (Mangan)gehalte aufweisen können.

1.3.8.11 Sonstige Methoden zur Aufbereitung des Brauwassers

Neben den geschilderten Verfahren zur *Enthärtung* des Brauwassers kann das Wasser – je nach Herkunft – eine andere Behandlung erforderlich machen:

Die Entfernung von freier bzw. aggressiver Kohlensäure, von Eisen, Mangan und Kieselsäure.

Des Weiteren kann eine Klärung des Wassers, sei es zur Entfernung von suspendierten, kolloiden oder gar flüchtigen, geschmacksschädigenden Stoffen notwendig sein.

Auch eine biologische Verbesserung ist in vielen Fällen notwendig.

Die *Entfernung von aggressiver Kohlensäure* geschieht wie im Abschnitt 1.3.8.4 beschrieben. Für die in der Natur – bei Urgesteinswässern – vorkommenden Mengen von 25–35 mg/l bietet sich ein Marmorfilter an, der allerdings pro 10 mg/l CO₂ eine Erhöhung der Härte um 1,3°dH erbringt. So erreicht ein derart aufbereitetes Wasser eine Hydrogencarbonathärte von ca. 5°dH. Es ist auch möglich mit einer Verrieselungsanlage und einem nachgeschalteten Marmorfilter zu arbeiten, ebenso mit einer „Kalkenthärtung“, die allerdings die Kohlensäure in Calciumcarbonat überführt und somit nur einen kleinen Restgehalt von ca. 1°dH an Calciumhydrogencarbonat belässt.

Wässer, die aggressive Kohlensäure enthalten, führen – wahrscheinlich über die Menge des hierdurch gelösten Eisens – zu breiteren und hinsichtlich ihrer Bittere nicht entsprechenden Bieren.

Eisen und Mangan erfordern beide eine kräftige Oxidation durch Intensivbelüftung und anschließende Filtration der ausgeflockten Oxide durch Kies- und Sandfilter.

Die Oxidation des Eisens stellt eine mehrstufige Reaktion dar:

- a) eine Oxidation des gelösten zweiwertigen Eisens durch Luftsauerstoff zu dreiwertigem;
- b) eine kolloidale Umwandlung und Ausflockung des gebildeten Eisen-(III)-Oxyhydrates;
- c) die Abtrennung desselben durch Filtration oder andere Klärmethoden.

Mangan kommt im Wasser in zweiwertiger Form vor, wo es sehr beständig ist. Um eine Oxidation zu vierwertigem Mangan zu erreichen ist ein pH über 7,8 erforderlich. Günstig ist die katalytische Entmanganung durch vierwertiges Manganoxid (Braunstein) [179]. Auch starke Oxidantien wie Ozon, Chlordioxid oder Kaliumpermanganat in etwa 2%iger Lösung sind geeignet [180]. Die Belüftung und Filtration entfernt nicht nur die entsprechenden Eisen- und Mangan-

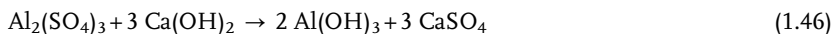
salze sondern darüberhinaus geruchsintensive Substanzen wie Schwefelwasserstoff. Im Filterbett kann auch eine biochemische Oxidation durch Manganbakterien erfolgen.

Eisen wird bei der Kalkentcarbonisierung mit den ausgefällten Härtebildern zusammen niedergeschlagen; Ionen-Austauscher dagegen erfordern eine weitergehende Enteisung des Wassers.

Kieselsäure in kolloider Form vermag eine Entcarbonisierung des Wassers, selbst mit Kalkenthärtung als auch mit Ionenaustauschern zu behindern. Hierzu eignen sich Flockungsmittel wie $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder FeCl_3 deren Präcipitate über entsprechende Filter entfernt werden.

Es ist möglich, auch überschüssiges Kalkwasser mittels $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder FeCl_3 zu entziehen.

Die Reaktionen zeigen die Gl. (1.46) und (1.47):



Die Entfernung von SiO_3^{2-} -Ionen mittels stark basischer Austauscher ist teuer und unvollständig.

Kolloide können durch Flockungsmittel ausgeschieden und durch anschließende Filter entfernt werden. Über ihre Wirkung auf den Brauprozess ist noch wenig bekannt. Zumindesten wirken sie sich negativ auf die Leistung von Ionenaustauschern und Umkehr-Osmoseanlagen aus. Negativ kann auch die Wirkung von organischer Substanz zusammen mit Chlor sein. Dies hat u. U. geruchliche und geschmackliche Schäden zur Folge.

Organische Substanzen die sich im Wasser finden, sind pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Ihre Menge wird nach der Sauerstoffmenge beurteilt, die sie zu ihrer Oxidation verbrauchen. Sie hat normalerweise keinen Einfluss auf die Bierbereitung, doch deutet ein hoher Kaliumpermanganatverbrauch auf Verunreinigungen, vor allem auch durch Mikroorganismen hin. Es ist aber bei der Beurteilung eines Wassers die Herkunft desselben zu berücksichtigen. So enthalten z. B. Moorwässer reichlich organische Substanzen, sie können aber biologisch durchaus in Ordnung sein, während ein Wasser mit geringem Sauerstoffverbrauch u. U. Infektionen aufweist. Die Verringerung der organischen Substanz geschieht durch Filtration über Quarzkies.

Zur *biologischen Nitrat-Reduzierung* kommen Bakterien der Gattung *Pseudomonas* zur Anwendung, die auf ein Trägermaterial (Polystyrolkugeln, Aktivkohle) aufgebracht werden. Es ist bei derartigen Verfahren allerdings notwendig, dem Rohwasserstrom organische Substanzen als Kohlenstoffquelle (z. B. Ethanol, Methanol, Essigsäure, Glucose, Natriumacetat) sowie Phosphate und Spurenelemente zuzusetzen. Dies ist aber nach der Trinkwasseraufbereitungs-Verordnung nicht zulässig.

Ein umweltfreundliches Verfahren sieht dagegen vor, das aufzubereitende Wasser über Fichtenrindenmulch zu leiten, das den denitrifizierenden Bakte-

rien sowohl als Trägermaterial als auch als Kohlenstoffquelle dient. Der Nitratabbau in diesen Bioreaktoren geschieht anaerob, das Wasser wird anschließend über Kies- und Sandfilter gereinigt [181].

Die Reduzierung soll bei derartigen Verfahren bis zum flüchtigen Stickstoff geführt werden [182].

1.3.8.12 Die Sterilisierung von Wasser

Sie kann durch eine Reihe von Verfahren erfolgen: UV-Bestrahlung, Chlorierung, Ozonisierung, Silberung und Entkeimungsfiltration.

Die *UV-Bestrahlung* entwickelt im Strahlungsspektrum von 250–280 nm, besonders bei 254 nm eine Denaturierung der Eiweißmoleküle und damit eine Schädigung der Zellproteine von Mikroorganismen. Die Absorptionsmaxima der DNS und des Keimtötungswirkungsspektrums liegen bei 254 nm. Hier benötigen Hefen eine Bestrahlungsdosis von 3000–6000 W s/cm², Bakterien und Viren eine solche von 3000–20 000.

Als Strahlenquelle dienen Brennröhren, die von einem Schutzrohr aus Quarz umgeben sind, der eine besonders hohe Durchlässigkeit für UV-Strahlen hat. Als Bauarten kommen neben konzentrisch angeordneten internen Strahlern auch externe konzentrisch angeordnete Strahlerbauarten zur Anwendung.

Dabei haben sich für die Wasserentkeimung Quecksilber-Niederdruckbrenner als günstig erwiesen.

Um nun die Wirksamkeit der Anlage voll ausnützen zu können, muss das Wasser klar, frei von Eisen- und Manganverbindungen sowie anderen Trübungstoffen sein. Huminsäuren sind hier besonders nachteilig.

Eine Vorfiltration, z. B. über Aktivkohle ist günstig. Die Brennröhren befinden sich in einem Stahlrohr, das von dem zu entkeimenden Wasser durchflossen wird. Eine Einbrenneranlage leistet bis zu 6 m³/h; bei höherem Durchsatz oder auch bei verunreinigten Wässern werden entsprechend mehr Brennerrohre benötigt.

Die Anlagen haben normal eine Schichtdicke von 5–10 cm, die Lebensdauer der geschilderten Brenner beträgt 4000–6000 Stunden bei ununterbrochenem Betrieb. Bei intermittierendem Betrieb sinkt sie je nach der Zahl der Schaltspiele.

Als Vorteile der UV-Anlagen sind anzuführen: keine Chemikalienzugabe, keine Geschmacksverschlechterung, keine Korrosionsgefahr durch Überdosierung, keine Gefahr von Reaktionen bei Herstellung von Getränken, Essenzen etc., keine Filter, keine gesonderten Aufstellungs- oder Lagerräume. Die laufenden Kosten liegen bei 0,01 €/m³.

Die Nachteile sind: keine Depotwirkung; eine sorgfältige Wartung ist notwendig; Emission der UV-Strahler bzw. Strahleralterung, Transmission des Wassers, Verunreinigung der Reaktorkammer und Durchflussmenge ständig kontrollieren. Das Wasser muss klar, frei von Eisen und Mangan sowie Huminsäuren sein (s. Abschnitt 1.3.8.11).

Das UV-Verfahren ist nicht bzw. weniger geeignet bei Wässern die periodisch mineralische Trübungen aufweisen [183, 184].

Die *Chlorierung* geschieht durch Chlorgas oder Chlordioxid. Die Entkeimungswirkung beruht dabei auf den toxischen Eigenschaften und der Oxidationsfähigkeit des Chlors.



Die Reaktion erfolgt mit elementarem Chlor, wobei die entstehende unterchlorige Säure desinfizierend wirkt; die Salzsäure begünstigt dies durch die Absenkung des pH. Es findet aber neben der Entkeimung auch noch durch eine Umsetzung mit anderen, z.B. organischen Substanzen ein Verbrauch von Chlor statt (Chlorzehrung), der bei der Dosierung des Chlors berücksichtigt werden muss. Bei Gegenwart von Ammoniak oder einiger seiner Derivate kommt es zur Bildung von Chloraminen, die weit weniger wirksam sind.

Die oxidative Zerstörung von Keimen benötigt eine gewisse Reaktionszeit, die ihrerseits wieder von der Konzentration des Chlors, vom pH-Wert und von der Temperatur abhängig ist. Bei einem Chlorüberschuss von $0,3 \text{ g/m}^3$ wird mit einer Einwirkungszeit von 20 Minuten gerechnet.

Dieses Chlorierungsverfahren hat den Nachteil, dass das so desinfizierte Wasser einen Chlorgeruch aufweist. Bei Vorhandensein von Phenolen kommt es zur Bildung von Chlorphenolen, die im Bier im Vergleich zu wasserdampf-flüchtigem Phenol (10 µg/l) einen sehr niedrigen Geschmacksschwellenwert ($0,015 \text{ µg/l}$) haben. Das Wasser muss deshalb zur Bierbereitung z. B. mittels Aktivkohlefilter entchlort werden.

Zur Chlorierung können Chlorgas, Calciumhypochlorit – $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ – oder Natriumhypochlorit – NaOCl –, Letzteres in 15%iger Lösung zum Einsatz kommen. Chlorgas ist einfach zu dosieren, die „Bleichlaugen“ benötigen Dosierpumpen, wobei auch noch Berücksichtigung verdient, dass diese sowie Chlorkalk, den pH des behandelten Wassers etwas erhöhen.

Chlordioxid reagiert mit Wasser zu chloriger Säure (HClO_2) und Chlorsäure (HClO_3):



Eine keimtötende Wirkung wird bereits bei einer Konzentration von $0,05 \text{ mg/l}$ erreicht; die zulässige Dosierung liegt bei $0,4 \text{ mg ClO}_2$; nach Abschluss der Aufbereitung liegt der Konzentrationsbereich zwischen min. $0,05 \text{ mg/l}$ und max. $0,2 \text{ mg/l}$. Beide Säuren sind oxidativ wirksam, wobei ein Höchstwert für Chlorit von $0,2 \text{ mg/l}$ nicht überschritten werden darf. Dieses ist das hauptsächliche Nebenprodukt einer Desinfektion mit Chlordioxid, das je nach den Gegebenheiten (Wasserbeschaffenheit, Oxidation, Anwesenheit zehrender Stoffe wie organisches Material, Eisen- und Mangan-Ionen) in Anteilen von 30–75% vom eingesetzten ClO_2 gebildet wird. Es ist für die Nachhaltigkeit der Desinfektion mit verantwortlich und schützt auch das Wasser vor einer Rekontamination [185]. Eine Überschreitung des Grenzwertes für Chlorit könnte eintreten, wenn das Wasser sowohl von der kommunalen Wasserversorgung als auch erneut von der

Brauerei mittels Chlordioxid behandelt wird. Hier kann eine Restentfernung des Chlorids mittels UV-Bestrahlung (Zerfall zu Chlorat und Chlorid) oder Aktivkohlefiltration (Verringerung von Chlordioxid, Chlorit und Chlorat) geschehen [186].

Es findet nur eine geringe Geruchsentwicklung statt, ebenso wird die Bildung von Chlorphenolen vermieden.

Die Kosten der „Chlorierung“ sind gering, wenngleich die Dosierung von Chlorgas ein genau arbeitendes Gerät und zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erfordert.

Die *Ozonisierung*: Als starkes Oxidationsmittel hat Ozon eine vielseitigere Wirkung als Chlor. Es hinterlässt keine Rückstände. Durch sein hohes Redoxpotenzial werden nicht nur Zellzentren geschädigt, sondern die Zellen völlig zerstört. Die Abtötungszeit ist deshalb abhängig von der Dicke der schützenden Zellmembranen.

Es werden durch die starke Oxidationswirkung des Ozons nicht nur Keime, sondern auch andere organische Substanzen bis zu ihren flüchtigen Säuren abgebaut, sowie anorganische Radikale (z. B. Eisen- und Manganverbindungen) angegriffen. Als weiterer Vorteil ist die Entfärbung von Huminwässern zu erwähnen.

Die Erzeugung des Ozons erfolgt in entsprechenden Röhren; aus dem Sauerstoff der Luft werden bei 6000–15 000 Volt aus drei Molekülen Sauerstoff (O_2) zwei Moleküle Ozon (O_3) gebildet. Bei reinem Sauerstoff entsteht aus 3 g Sauerstoff 1 g Ozon, aus 1 m³ Luft 3–4 g Ozon. Um dies wirtschaftlich zu erreichen, muss die Luft rein und trocken sein. Die Lufttrocknung ist auch deshalb erforderlich, da im Ozonisator aus dem Stickstoff Stickoxide (nitrose Gase) gebildet werden, die dann zur Bildung von salpetriger Säure (korrodierend) führen würden. Die Bildung nitroser Gase wird auch bei niedrigeren Spannungen von 4000–9000 Volt verringert.

Die Vermischung des Ozons mit dem Wasser kann mittels Vollstrom- oder Teilstromsystemen über Venturi-Düsen erfolgen. In einem anschließenden Ausgasbehälter werden überschüssige Ozonmengen wieder als Gas abgezogen. Ausgefallene Eisensalze werden mittels Kiesfilter, Manganverbindungen in einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter entfernt.

Eine günstige Methode ist auch die Radial-Begasung des Wassers.

Für normale Wässer ist eine Ozonmenge von 0,2–0,5 g/m³ bei einer Kontaktzeit von 5–10 Minuten in der Regel ausreichend. Nachdem das Ozon nach seinem Zerfall keine Nachwirkung mehr zeigt, ist zur Sicherheit ein Überschuss von ca. 20% bei einer Reaktionszeit von 10 Minuten wünschenswert.

Die Betriebskosten sind gering (0,0010–0,0015 €/m³). Trotz der hohen Anschaffungskosten lassen die Vorteile eine Wasserentkeimung mit Ozon interessant sein: So die Möglichkeit zusammen mit der Entkeimung Fällungs- und Oxidationsprozesse durchzuführen, es tritt keine Fremdstoffbildung auf (z. B. Chlorphenol), außerdem ein rascher Zerfall des Ozons zu reinem Sauerstoff [184]. Nachteile der Ozonbehandlung sind: geringe Beständigkeit (Herstellung am Verwendungsort), längere Einwirkungszeit (ca. 10 Minuten), die Anlagen sind relativ kompliziert und haben einen hohen Stromverbrauch. Eine sorgfälti-

ge Überwachung ist notwendig. Das Wasser muss eisen- und manganfrei sein, anderenfalls bewirkt die Oxidation der Metalle Fällungen, die abfiltriert werden müssen. Die Entfernung von Eisen und Mangan kann aber – je nach Situation – als Vorteil angeführt werden.

Es können allerdings Korrosionsprobleme auftreten [183].

Die *Silberung* (Silber, Silberjodid) beruht auf der oligodynamischen Wirkung auf vorhandene Keime. Das Wasser wird in einem Apparat zwischen Silberelektroden besonderer Bauart durch Gleichstrom mit Silber-Ionen beladen. Das Wasser wird durch diese Behandlung keimfrei, außerdem hält diese Entkeimungswirkung über eine längere Zeit nach. Da die Silberelektroden beschlagen können, darf das Wasser nicht mehr Chloride als 30 mg/l, keine Sulfide und Jodide enthalten; der KMnO_4 -Verbrauch darf nicht höher als 10 mg/l sein. Außerdem ist eine Kontaktzeit von einer Stunde einzuhalten. Der erlaubte Zusatz an Silber wurde von 1 mg/l auf 0,1 mg/l beschränkt.

Die Vorteile sind: sehr gute Depotwirkung, keine Geschmacksbeeinflussung; der natürliche Mineraliengehalt des Wassers bleibt unverändert. Gute Wirkung gegenüber *Escherichia coli* und andere Fäkalindikatoren. An Nachteilen sind zu nennen: Die Einwirkungszeiten betragen mehrere Stunden (es sind Reservebehälter erforderlich); das Rohwasser muss klar sein; die Keimzahl soll nicht über 1000/ml liegen; das Silber fördert Oxidationsprozesse, was für Getränke nachteilig ist.

Die Kosten sind bei Anlagen von 7 m³/h maximal 0,001 €/m³.

Die *Entkeimungsfiltration* kann durch sogenannte Entkeimungsschichten oder durch feinporige, gebrannte Filterkerzen definierter Porengröße erfolgen. In die letzteren wird, um ein Durchwachsen von Keimen zu verhindern, oligodynamisches Silber eingearbeitet.

Ferner kommen Membranfilter zum Einsatz, die eine Porenweite von 0,2 µm aufweisen. Sie können mit Vorfiltern oder Partikelfiltern kombiniert sein. Bei Druckstößen oder bei allmählichem Durchwandern von vor allem kleinen, rundlichen Zellen nach zu langen Sterilisationsintervallen kann es zu einem Durchtritt von Keimen kommen. Keime mit größerem Durchmesser als die Porenweite werden sicher zurückgehalten. Durch eine „Integritätsprüfung“ (Druckhaltetest zur Kontrolle der Unversehrtheit des Filtermaterials, Bestimmung des „Bubble Point“) wird die Betriebssicherheit gewährleistet.

Die Ultrafiltration mit einer noch kleineren Porenweite von 0,01 µm gestattet es, Bakterien und sogar Viren aus dem Wasser zu entfernen. Sie ist gegen eine organische Belastung des Wassers empfindlich, die durch Flockungsmittel verringert werden kann. Es genügt hierbei bereits die Bildung von Mikrofloccen, im Gegensatz zur Zusammenlagerung zu größeren Einheiten (Makrofloccen), wie sie herkömmlich z. B. für Sandfilter erforderlich ist.

Ultrafilter können auch für die Aufbereitung von Oberflächenwässern herangezogen werden. Selbst bei schwankenden Rohwasserqualitäten ist das Filtrat gleichmäßig partikel- und damit trübungs- sowie keimfrei. Sie werden auch als Vorbehandlung vor einer Umkehrosmose eingesetzt, um deren Verblockungsneigung zu verringern (s. Abschnitt 1.3.8.6).

Ultrafilter bestehen aus Hohlfasermembranen, da sie gegenüber transmembranen Druckdifferenzen (auch entgegen der Filtrationsrichtung) unempfindlich sind. Sie sind rückspülbar, was bei den Spiralwickelmodulen der Umkehrosmose nicht der Fall ist. Die Wasserausbeute kann im „Dead-End-Modus“ mit regelmäßiger Rückspülung 95–98% betragen. Der Druckverlust über die Membran liegt unter 1 bar. Die Polyethersulfonmembranen erlauben eine Reinigung mit Laugen, Säuren und Oxidationsmitteln wie z. B. Chlor.

Die Vorteile des Verfahrens sind: keine Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung, eine unmittelbare Entkeimungswirkung und damit unmittelbare Verwendung des Wassers. Hohe Betriebssicherheit.

Die Nachteile sind: keine Depotwirkung, höhere Anschaffungskosten, sorgfältige Kontrolle der Anlagen nötig.

Die Entkeimungsfiltration wird hauptsächlich im Kellerbereich, an Ort und Stelle (Hefekeller, Filterkeller, Füllerei) angewandt. Eine optimale Reinigung und Sterilisation der Filter sind sicherzustellen.

Ultrafiltration und Umkehrosmose können in der Kombination Sterilfiltration mit Enthärtung gerade im Filterkeller, z. B. für Verschnittwasser zum Einstellen der gewünschten Stammwürze bei stärker eingebrauten Bieren (s. Abschnitt 9.6.2) sinnvoll eingesetzt werden.

Die *anodische Oxidation* [187, 188] als elektrolytische Wasserdesinfektion ist noch verhältnismäßig wenig bekannt. Voraussetzung für dieses Verfahren ist das Vorhandensein von genügend Chlorid-Ionen im Wasser. Es werden zwei oder mehr Elektroden in dem zu desinfizierenden Wasser mit einer Gleichspannung beaufschlagt. Hierdurch kommt es zu einer elektrolytischen Zersetzung des Wassers: an der Anode entsteht Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen wird an der Anode außerdem Chlor (Cl_2) erzeugt, das sich in unterchlorige Säure und Salzsäure umsetzt. Die an der Kathode entstehenden OH-Ionen bilden mit Natrium-Ionen Natronlauge, wodurch der pH des Wassers ansteigt.

Die verwendeten Elektroden sind beschichtete Titanelektroden, die in Elektrodenpaketen angeordnet sind.

Die desinfizierende Wirkung der anodischen Oxidation beruht nach heutiger Erkenntnis zum größten Teil auf oxidierend wirkenden Stoffen, die an der Anode gebildet werden. Sie entstehen aus Chlorid-Ionen, die sich im Wasser befinden, wie z. B. unterchlorige Säure und Hypochlorit-Ionen.

Einflussparameter auf das Gesamt-System sind: der Chloridgehalt des zu behandelnden Wassers, die Spannung bzw. Stromstärke an den Elektroden, die Wassertemperatur im System und die Verweildauer. Die Vorteile sind: keine Chemikalienzugabe, keine Geschmacksbeeinträchtigung, doch eine gewisse Depotwirkung. Als Nachteile sind hohe Investitionskosten und eine sorgfältige Überwachung und Wartung zu nennen.

Die Betriebskosten liegen, je nach den Betriebsbedingungen zwischen 0,0015 und 0,008 €/m³.

Die *Erhitzung des Wassers*, meist in Plattenapparaten oder anderen Durchflusserhitzern erreicht bei 62–95 °C in 15–90 s eine hohe Abtötungssicherheit. Die

Entkeimungswirkung ist unmittelbar und damit ist auch eine unmittelbare Verwendung möglich. Als weitere Vorteile sind zu nennen: keine Zusätze und daher keine unerwünschten Reaktionen mit Wasserinhaltsstoffen. Die Nachteile sind: keine Depotwirkung, hohe Anschaffungs- und Betriebskosten.

1.3.8.13 Klärung des Wassers

Die Klärung des Wassers geschieht im Bedarfsfalle mit Hilfe von *Kiesfiltern*. Diese werden als Flachfilter mit Fließgeschwindigkeiten von 3,5–5 m/h beaufschlagt, als Hochschichtfilter mit 10–15 m/h.

Quarkies wird in drei Körnungen von 3–5 mm, 2–3 mm und 1–2 mm verwendet. Bedeutsam ist die periodische Reinigung dieser Filter mit Hilfe von Druckluft und Reinwasser.

Aktivkohlefilter finden zur Entchlorung, zur Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen (z. B. von Phenolen) aber auch zur Verringerung von organischer Substanz und Kolloiden Anwendung. Die verwendete Aktivkohle hat eine Oberfläche von 600–1200 m²/g, das innere Porenvolumen beträgt 0,6–1 cm³/g [189]. Diese Aktivkohlefilter werden mit Dampf, Heißwasser oder heißer Lauge in periodischen Abständen sterilisiert; hierdurch soll ein „Verkeimen“ verhindert werden.

Eine Kontrolle des Aktivkohlefilters sollte in den verschiedenen Höhen des Filterbettes erfolgen. Aus den gemessenen Werten kann dann auf den Beladungszustand desselben geschlossen werden. Dies geschieht durch Messung der UV-Extinktion, des Gesamtkohlenstoffgehaltes oder des KMnO₄-Gehalts. Eine Geschmacksprüfung des Wassers ist darüberhinaus empfehlenswert [165].

1.3.8.14 Die Entgasung/Entlüftung des Wassers

Für das Brauwasser, sei es zum Maischen oder zum Auslaugen der Treber, wird in Hinblick auf eine sauerstofffreie Würzebereitung eine Entgasung des Wassers erforderlich. Ganz besonders ist dies im Filtrations- und Abfüllbereich geboten. Das heute im Ausland überwiegend praktizierte „Brauen mit hoher Stammwürze“ benötigt zur Einstellung des Stammwürzegehalts der Verkaufsbiere praktisch sauerstofffreies Wasser von unter 0,01 ppm an O₂.

Die Wasserentgasung kann unter Normaldruck, unter Überdruck oder im Vakuum geschehen.

Eine unter normalem Druck arbeitende Anlage besteht aus einer mit speziellen Füllkörpern und großer Oberfläche versehenen Säule. Das Wasser wird von oben über einen Verteiler aufgebracht und Kohlensäure von unten im Gegenstrom eingeleitet. Der Sauerstoffgehalt des Wassers wird so bei geringem Gasverbrauch reduziert. Der überwiegende Teil des dosierten CO₂ löst sich dabei im Wasser.

Das Wasser fließt in einen Puffertank, der unter CO₂-Atmosphäre steht. Von hier aus kann es den einzelnen Verbrauchern zugeleitet werden. So z. B. zur Abkühlung des Wassers über einen Plattenwärmeüberträger auf eine gewünschte niedrige Temperatur. Um das Wasser zu sterilisieren, kann dem Plattenküh-

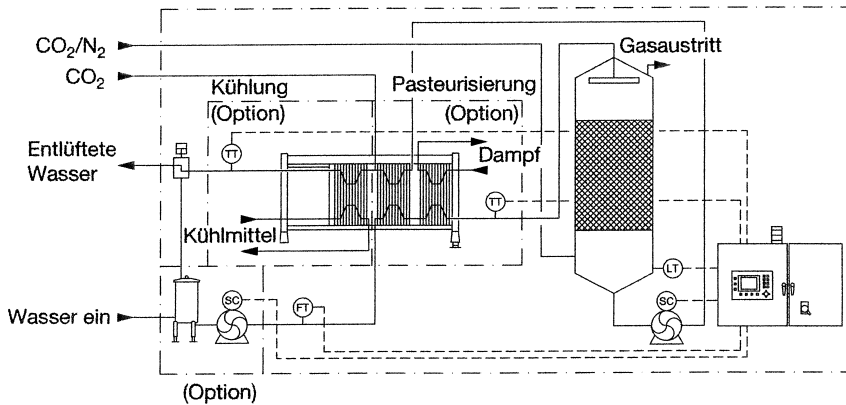


Abb. 1.9 Anlage zur Entgasung/Entlüftung des Wassers

ler auch eine Erhitzer- und Austauscherabteilung vorgeschaltet werden. Mit deren Hilfe kann die Wärme zu rund 95% zum Aufheizen des Wassers zurückgewonnen werden. Es ist aber auch möglich, das erhitzte Wasser zu entgasen und den Inhalt der Anlage als „Heißhalter“ zu verwenden.

Die Anlagen werden mit Leistungen bis zu 1000 hl/h geliefert. Der Restsauerstoffgehalt, der am besten mittels eines in die Leitung eingesetzten Sauerstoffmessgerätes überprüft wird, liegt je nach den Verfahrensparametern bei 0,01–0,02 mg/l.

Die Anlage wird zweckmäßig mit einer Carbonisierungsanlage kombiniert (Abb. 1.9).

Bei der Druckentgasung wird das Wasser in der Leitung mit Kohlensäure, die unter hohem Druck steht, versetzt und über Düsen im Entgasungsbehälter versprüht. Dabei überlagert der CO_2 -Anteil die Partialdrücke von Sauerstoff und Stickstoff und entfernt beide Gase aus dem Wasser. Das Wasser reichert sich mit CO_2 an.

Die Vakuumentgasung beruht darauf, dass das zu entgasende Wasser einem Unterdruck ausgesetzt wird. Es wird über Düsen in einen Entgasungstank versprüht. Durch das Vakuum und die große Oberfläche wird der Sauerstoff, aber auch der Stickstoff aus dem Wasser entfernt. Um eine bestmögliche Entgasung zu erreichen, können zwei Vakuumstufen hintereinander geschaltet werden. Eine Zugabe von CO_2 verstärkt den Effekt des Verfahrens und erbringt folglich auch niedrigere Sauerstoffgehalte.

Bei den Methoden der Kaltentgasung ist es notwendig, dem System eine Sterilisation oder eine Entkeimung nachzuschalten. Eine Sauerstoffaufnahme dieses entgasten Wassers bis zum jeweiligen Verbraucher ist zu vermeiden, eine laufende Kontrolle des O_2 -Gehaltes ist ratsam.

Je nach Ausmaß der Verwendung dieses Wassers – beim Verdünnen stärker eingebrauter Biere bis zu 25% – ist ein Sauerstoffgehalt des Verschnittwassers von unter 0,01 ppm zu fordern.

1.3.9

Auswirkung der Wasseraufbereitung

Die Wasseraufbereitung durch Entcarbonisierung oder Entsalzung ist laufend und gewissenhaft zu überwachen; dasselbe gilt für die eigentliche „Brauwasserqualität“, d. h. wie sie als Ergebnis von Roh-Reinwasserverschnitten und der üblichen „Nachreaktion“ im Einmisch- und Überschwänzwasser vorliegt.

Hierfür genügt die Kontrolle des p-Wertes (Säurekapazität $K_{S8,2}$) und m-Wertes (Säurekapazität $K_{S4,3}$); zur Überprüfung der Enthärtungsanlage muss auch die Gesamthärte Berücksichtigung finden.

Betriebswässer, deren Zusammensetzung stärkeren Schwankungen unterworfen ist, bedürfen einer besonders eingehenden Kontrolle des Rohwassers und des enthärteten Wassers. Bei Kalkentcarbonisierungsanlagen ist es schwierig, sich schwankenden Härtegegebenheiten anzupassen; bei Ionenaustauschern übt die CO_2 -Verrieselung einen nivellierenden Einfluss aus.

Beim Übergang von einem harten Brauwasser, z. B. mit einer Restalkalität von 10°dH auf ein entcarbonisiertes Wasser mit einer Restalkalität von $1\text{--}2^\circ\text{dH}$ können sich einige Veränderungen der Bierqualität ergeben, die u. U. vom Publikum, als etwas anders oder zumindest ungewohnt, beanstandet werden.

Entcarbonisierte Wässer geben hellere, weicher aber u. U. etwas leerer schmeckende Biere, deren Hopfenbittere infolge der geringeren Löslichkeit der α -Säuren bei niedrigerem Würze-pH (s. Abschnitt 5.5.1) etwas schwächer zum Ausdruck kommt. Es ist deshalb zweckmäßig, Sudversuche mit dem enthärteten Wasser anzusetzen. Sie sind mehrere Male in Folge mit stets derselben Hefe, die aus diesen Suden geerntet wurde, durchzuführen. Bei diesen sollten bereits die Bitterstoffgehalte der Jungbiere im Vergleich zur normalen Herstellung überprüft werden. Diese liefern erfahrungsgemäß eine gute Information über die Werte des Ausstoßbieres.

Meist wird eine etwas höhere Hopfengabe (im obigen Beispiel um 10%) erforderlich; bei hellen Lagerbieren oder „malzigen“ Exportbieren können etwas charaktvollere Malze (Farbe 3,5 EBC-Einheiten statt 3,0) wünschenswert sein. Alle anderen Faktoren sind sehr günstig: höherer Endvergärungsgrad, besserer Eiweißabbau, raschere Abläuterung, höhere Ausbeute und – infolge des günstigeren Würze-pH – eine bessere Eiweißausscheidung beim Würzekochen. Die helleren Würzefarben – die sich bis zum Bier fortsetzen – sind auf eine günstigere Zusammensetzung der Polyphenole infolge geringerer Spelzenauslaugung zurückzuführen. Dies äußert sich besonders bei der empfindlichen Fraktion der „Tannoide“ wie Tab. 1.25 zeigt.

Tab. 1.25 Wasserqualität und Tannoide [190]

Wasser – Restalkalität – $^\circ\text{dH}$	+10	0	–10
Tannoide im Bier mg PVP/I	24	36	54

Tab. 1.26 Der Einfluss der Enthärtung auf den pH von Würze und Bier [176]

Wasser	10° CaCO ₃ -Härte	Dest. Wasser
pH Vorderwürze	5,90	5,75
pH Pfannenvollwürze	6,17	5,84
pH Ausschlagwürze	5,85	5,58
pH Bier	4,51	4,56
pH Abnahme	1,34	1,02
Pufferung	12,7	14,4

Tab. 1.27 Der Einfluss einer Maischesäuerung auf den pH von Würze und Bier

	ohne Säure	mit Säure
pH Würze	5,56	5,32
pH Bier	4,46	4,44
pH Abnahme	1,10	0,88
Pufferung	18,0	21,3

Auffallend ist aber, dass der Bier-pH bei einer Veränderung der Restalkalität von 10°dH auf 0–2°dH sich nicht so weit verändert, wie dies aufgrund der wesentlich verbesserten pH-Verhältnisse in Maische und Würze zu erwarten war (Tab. 1.26).

Durch die verbesserte Wirkung der Phosphatasen in Verbindung mit einer verringerten Ausfällung von Phosphaten weist die Würze eine erhöhte Pufferung auf, die dem pH-Abfall bei der Gärung einen verstärkten Widerstand entgegensetzt. Diese Pufferung kann durch Zugabe von Calcium-Ionen in Form von Gips oder Calciumchlorid etwas eingeschränkt werden (s. Abschnitt 1.3.8.9).

Eine *Säuerung der Maische* erbringt zwar eine Erniedrigung des pH der Vorderwürze und der Ausschlagwürze, nicht dagegen einen tieferen pH des Bieres (Tab. 1.27).

Bei einer *Säuerung während des Würzekochens* wird lediglich der pH der Würze fixiert, aber keine zusätzliche Pufferkapazität geschaffen. Es werden hier also geringere Säuremengen benötigt, um dieselben oder niedrigere pH-Werte im Bier zu erreichen.

Um den pH der Vorderwürze um 0,1 abzusenken, müssen der Maische 0,64 Äquivalente Säure pro 100 kg Malz zugegeben werden; um den pH der Ausschlagwürze um 0,1 zu verschieben, müssen der Pfannenwürze nur 0,32 Äquivalente Säure/100 kg Malz zugesetzt werden.

Dies ergibt die in Tab. 1.28 dargestellten Säuremengen.

Sauermalz, welches 2% Milchsäure enthält, muss zur Absenkung des pH um 0,1 in einer Menge von 2,9 kg/100 kg Malz zur Maische gegeben werden. Doch erbringt der Zusatz des Sauermalzes nur die in Tab. 1.27 aufgeführten Veränderungen.

Tab. 1.28 Säuregaben pro 100 kg Malz [191]

Säure	Zusatz zur Maische	Zusatz zur Würze
100%ige Milchsäure	58 g	29 g
80%ige Milchsäure	72 g=60 ml	36 g=30 ml
37%ige Salzsäure	63 g=53 ml	32 g=27 ml
98%ige Schwefelsäure	32 g=17 ml	16 g= 9 ml

Nachdem in Deutschland nur biologisch gewonnene Milchsäure verwendet werden darf, soll im nachfolgenden Kapitel die biologische Säuerung besprochen werden.

1.3.10

Die biologische Säuerung

Nach den Durchführungsbestimmungen des Biersteuergesetzes „darf zur Herstellung heller Biere Maische oder Würze mit den ohnedies auf dem Malz vorkommenden Milchsäurebakterien, die nach besonders genehmigten Verfahren vermehrt wurden, angereichert werden“.

Die auf dem Malz – selbst nach Abdarren bei 80–85 °C – noch vorhandenen Milchsäurebakterien (*Lactobacillus amylolyticus*) sind Langstäbchen, die abgeimpft und in einer ungehopften Würze von 10% Extrakt bei 48 °C ± 1 °C hergeführt werden. Nach etwa 24 Stunden Gärung ergibt sich ein Milchsäuregehalt von ca. 0,8%, nach weiteren 8–12 Stunden der Grenzwert von ca. 1,0%. Es ist aber in Hinblick auf die Vermehrungsfähigkeit der Milchsäurestäbchen günstig, nach der Entnahme der Sauerwürze und erfolgtem Wiederauffüllen eine Säurekonzentration von 0,4% zu unterschreiten. Dies entspricht bei ca. 0,8%iger Milchsäure einer etwa 50%igen Entnahme. Die Stäbchen zeigen nämlich bei Konzentrationen über 0,5% eine nur sehr langsame Vermehrung, so dass die Säurebildung verzögert oder verringert wird. Herrscht dagegen nach der Zugabe von 50% frischer Würze wieder eine Milchsäurekonzentration von unter 0,4%, so geht die Säuerung flott voran, so dass bereits nach 3–4 Stunden wieder ein Milchsäuregehalt von ca. 0,8% erreicht ist [192]. Es kann also aus einem Behälter bis zu sechsmal täglich Sauergut entnommen werden.

Die benötigte Sauergutmenge leitet sich nach Tab. 1.27 wie folgt ab:

Um den Würze-pH von 5,50 auf 5,20 zu senken werden an 0,8%iger Sauerwürze pro 10 dt Malz benötigt:

$$\begin{aligned} \text{Sauerwürze l} &= 3 (3 \times 0,1 \text{ pH}) \times 3000 (\text{ml Milchsäure}) \times 10 (\text{dt}) \\ &= 90 \text{ l für ca. 65 hl mit 11,5\% Extrakt.} \end{aligned}$$

Das entspricht etwa 0,5% der Ausschlagmenge pro 0,1 pH-Einheit.

Bei 50%iger Entnahme wird also ein Propagator von 180 l Netto- = 200 l Brutinhalt benötigt. Nachdem täglich zweimal Sauerwürze entnommen werden kann, reicht ein derartiger Behälter für 6 Sude pro Tag; bei mehr Suden pro

Tag ist die Zahl der Gärbehälter entsprechend zu vergrößern. Bei den erwähnten größeren Sudzahlen ist es aber auch möglich, mit wenigen, aber entsprechend größeren Behältern auszukommen, wenn dazu ein Milchsäurestapeltank beschafft wird, der die Säuremenge für etwa 2–3 Sude aufnehmen kann [193].

Nachdem von der berechneten Menge meist 25–50% zur Maische und der Rest zur Würze gegeben werden, gleicht der Stapeltank die Entnahmen aus, wie auch die Würze bei Anfall direkt in die Propagatoren gegeben werden kann.

Es konnte sich eine kontinuierliche Kultur einführen, so z. B. bei 8 Suden/Tag mit einer Reaktorgröße für 25 hl/t Schüttung für Maische und Würzesäuerung bzw. 17 hl/t Schüttung bei ausschließlicher Säuerung der Würze. Es ist allerdings noch ein Milchsäure-Vorratstank etwa derselben Größe erforderlich, in den die milchsäure Würze nach Erreichen einer Milchsäurekonzentration von 0,8–1% abgezogen wird. Die Menge im Reaktor wird dann wieder mit Würze aus einem laufenden Sud aufgefüllt, wobei ein deutlicher pH-Sprung auf größer 4,0 zu erreichen ist. Im Vorratstank geht die Säurebildung weiter; sie erreicht 1,3–1,5%, je nach dem Extraktgehalt des (ungehopften) Gärsubstrats. Der Rhythmus im Reaktor (ca. 0,3%/1,0%) muss im Hinblick auf die Milchsäurekonzentrationen bzw. die Sauergutdosagen im Sudhaus abgestimmt sein.

Bei einem ungünstigen Mischungsverhältnis von weniger als 50% Zudosierung frischer Würze gelangt die Kultur relativ rasch an ihr pH-Minimum, wodurch keine Zellneubildung stattfinden kann.

Die Milchsäurekonzentration fällt dann im Laufe der Woche und erholt sich erst dann, wenn die erforderlich werdenden größeren Entnahmen auch eine größere Würze-Dosierung ermöglichen.

Es hat sich als sehr praktikabel erwiesen, wenn bei jedem Sud eine bestimmte Menge Vorderwürze entnommen und zu dem jeweiligen Reaktor gegeben wird. Es gibt also jeder Sud jene Vorderwürzemenge ab, die er als Sauergut – sei es zur Maische oder Würze – wieder erhält. Diese Handhabung erleichtert die Mengeneinstellung von Sud zu Sud und führt zu annähernd gleichen Extraktwerten. So sind also bei einem dichten Sudrhythmus 3–4 Reaktorgefäße sowie ein Stapeltank angemessen. Bei einer Sudfolge von über 5 Stunden kann auch ein Reaktorgefäß ausreichen, doch ist ein Stapeltank als „Manipulationsgefäß“ immer von Vorteil [194].

Ein zu langes Verweilen der Sauergutkultur bei hohen Temperaturen und hohen Milchsäurekonzentrationen (>1%) kann zu einer schnellen Schwächung oder sogar Inaktivierung der Kultur führen. Bei längeren Standzeiten, wie z. B. Sudpausen, muss deshalb die Kultur frühzeitig mit Würze verdünnt und auf unter 20 °C abgekühlt werden.

Um Kontaminationen mit *Candida*-Arten und anderen Würzeschädlingen zu vermeiden, ist unbedingt eine Begasung mit Kohlensäure zu empfehlen. Die CO₂-Atmosphäre ist während der gesamten biologischen Sauergutgewinnung aufrecht zu erhalten, da diese Milchsäurebakterien in Gegenwart von Luft weniger gut wachsen als unter CO₂-Atmosphäre [195]. Es wird auch einer unnötigen Oxidation der warmen Vorderwürze vorgebeugt.

Die Auswirkungen der biologischen Säuerung.

Bei einer Maischesäuerung von 5,73 auf 5,25 wird nach Tab. 1.29 eine entsprechende Absenkung des Würze-pH erreicht, wenngleich infolge der sich aufbauenden Pufferkapazität die pH-Erniedrigung bis zur Ausschlagwürze zunehmend geringer wird. Dasselbe gilt auch für den pH-Abfall bei der Gärung (s. Abschnitt 1.3.9). Die pH-Absenkung der Maische auf unter 5,5 bewirkt eine etwas langsamere Verzuckerung, die durch das pH-Optimum der α -Amylase erklärbar ist, während die bessere Wirkung der β -Amylase einen etwas höheren Endvergärungsgrad vermittelt. Bei einer pH-Erniedrigung auf 5,40 werden die Endopeptidasen und auch Carboxypeptidasen deutlich gefördert, was sich in einer kräftigen Steigerung des Gesamtstickstoffs äußert. Der hochmolekulare Anteil nimmt relativ gesehen etwas ab, der freie Amino-N dagegen absolut und relativ zu. Die Polyphenole erfahren eine leichte, die Anthocyanogene eine deutliche Mehrung. Die β -Glucangehalte nehmen etwas ab (Tab. 1.29).

Tab. 1.29 Der Einfluss der Maischesäuerung

Maische-pH nach Einmaischen	5,73	5,59	5,40	5,20
pH Abmaischen	5,67	5,55	5,39	5,26
Pfanne voll	5,76	5,64	5,48	5,32
Ausschlagen	5,58	5,51	5,36	5,20
Bier	4,57	4,53	4,48	4,42
Verzuckerung min	8	8	12	18
Endvergärung %	83,7	84,2	84,4	84,2
Gesamt-N mg/100 ml*	101,1	102,5	111,1	119,2
Hochmol.-N mg/100 ml*	23,8	23,1	24,7	25,2
		(23,5%)	(22,5%)	(22,2%)
FAN mg/100 ml*	21,5	22,1	24,8	26,5
		(21,2%)	(21,6%)	(22,3%)
Polyphenole mg/l*	192	195	199	203
Anthocyanogene mg/l*	79	83	86	92
Viscosität mPas*	1,83	1,82	1,81	1,80
β -Glucan mg/l*	253	249	242	230
Bitterstoffe EBC	48	47	46	45
Biere Δ VS %	1,9	2,5	0,3	0
Farbe	7,8	7,5	7,2	6,9
Gesamt-N mg/100 ml*	72,0	73,1	78,4	83,8
Hochmol.-N mg/100 ml	18,0	18,0	19,2	20,1
Polyphenole mg/l*	152	158	163	167
Anthocyanogene mg/l*	51	52	55	58
EBC-BE	31	30	28	27
Schaum R&C	130	131	131	132
Geschmack \emptyset DLG**	4,0	4,2	4,4	4,3
Bittere	3,8	4,0	4,4	4,0

* Auf 12% Extrakt berechnet

** 5 = am besten

Die Gärungsverläufe rascher, die Nachgärung intensiver, was sich in einer geringeren Differenz End-Ausstoßvergärungsgrad äußert. Dies ist auf den höheren Gehalt der Würze an wichtigen Spurensstoffen für die Hefe wie Zink, Biotin und Pantothenäure zurückzuführen [194].

Die Bitterstoffausnutzung ist beim Würzekochen etwas geringer, ein Ergebnis, das sich auch bis zum Bier nicht ändert. Bemerkenswert ist bei dieser Versuchsreihe, dass trotz der wesentlich intensiveren Abbauvorgänge die Schaumeigenschaften der Biere keine Verschlechterung erfahren. Geschmacklich erwies sich der Versuch mit pH 5,40 als am besten.

Außerdem waren die Biere von besserer Geschmacksstabilität, was auf eine Unterdrückung von Oxidationsvorgängen zurückzuführen ist (s. Abschnitt 3.1).

Eine ausschließliche Würzesäuerung erbringt nach Tab. 1.30 hellere Würze- und Bierfarben, die Gärung war von allen Versuchen am raschesten. Die Bitterstoffausbeute fällt naturgemäß schwächer aus, was bis zum fertigen Bier ver-

Tab. 1.30 Maische-Würze-kombinierte Säuerung

Säuerung	O	Maische	Würze	kombiniert
Maische-pH	5,75	5,52	5,74	5,52
Würze-pH	5,65	5,47	5,20	5,20
Bier-pH	4,61	4,55	4,36	4,43
Würze Farbe EBC	9,8	9,2	8,8	8,6
Gesamt-N mg/100 ml*	103,2	105,4	101,3	104,3
Hochmol.-N mg/100 ml*	23,4	24,1	22,5	24,0
FAN mg/100 ml*	23,1	24,0	23,3	23,8
Polyphenole mg/l*	218	212	209	205
Anthoyanogene mg/l	81	85	77	81
Bitterstoffe EBC	48	45	43	45
Biere				
Endvergärung %	81,9	82,4	81,9	82,2
Δ VS %	4,5	0,2	1,7	0,3
Farbe EBC	7,5	7,3	6,8	6,5
Gesamt-N mg/100 ml*	71,6	74,2	70,0	73,3
Hochmol.-N mg/100 ml*	17,2	16,2	15,8	16,2
Polyphenole mg/l*	158	162	153	158
Anthoyanogene mg/l*	57	61	59	61
Bitterstoffe EBC	31	30	28	29
Schaum R&C	127	127	126	128
Stabilität WT (0/40/0 °C)	1,7	2,0	2,7	2,2
Geschmack DLG Ø frisch	4,0	4,2	4,3	4,4
Bittere	3,7	4,0	4,0	4,3
Geschmack DLG Ø alt**	3,6	4,0	4,2	4,3
Bittere	3,2	4,0	4,2	4,1

* Auf 12% Extrakt berechnet

** 5 = am besten

folgbar ist. Durch die stärkere Eiweißausscheidung beim Würzekochen haben Würzen und Biere die niedrigsten Stickstoffgehalte, jedoch einen günstigeren Anteil des FAN. Die Spaltung des DMS-Vorläufers erfolgt bei niedrigem WürzepH langsamer, weswegen die Sauergutgabe geteilt (Kochbeginn und 10 Minuten vor Kochende) oder generell später während des Kochprozesses gegeben wird (s. Abschnitt 5.6.4.3).

Die kolloidale Stabilität war am besten, der Schaum geringfügig schlechter. Geschmacklich schnitten die frischen Biere gleichgut ab wie die mit Maischesäuerung hergestellten. Die Geschmacksstabilität war sogar noch besser als beim Versuch mit Maischesäuerung, wobei das Bier ohne Maische- und Würzesäuerung deutlich schlechter abschnitt [52, 190, 196].

Die kombinierte Säuerung (Maische auf pH 5,5 und Würze auf pH 5,2) führt naturgemäß zu den Effekten beider Schritte: etwas höhere Stickstoffgehalte, höhere FAN-Werte, eine günstige Polyphenolzusammensetzung. Bei etwas schlechterer Stabilität als bei ausschließlicher Würzesäuerung resultierten die besten Schaumwerte sowie eine Bevorzugung bei der Geschmacksprobe. Die Geschmacksstabilität entsprach der der beiden anderen Versuchsanstellungen [197]. Die Erkenntnis, dass die kombinierte Säuerung zu günstigen Schaumwerten führt, wurde in einer späteren Arbeit bestätigt [198].

Tabelle 1.31 zeigt einen Vergleich zwischen Würzen und Bieren, die mit salzfreiem Wasser, mit Wasser von -5°dH Restalkalität ($17,5^{\circ}\text{dH}$ Calcium-Nichtcarbonathärte) sowie mit biologischer Säuerung der Maische bzw. der Maische und Würze hergestellt wurden. Wenn auch die errechneten pH-Werte der Würzen erreicht werden konnten, so erzielte doch nur die kombinierte Säuerung den wünschenswerten, niedrigen pH-Wert des Bieres. Die hohe Calciumgabe verringerte den Phosphatgehalt entsprechend. Die günstigsten Polyphenolverhältnisse – wenngleich die niedrigsten Bitterstoffgehalte – resultierten bei den Bieren aus den gesäuerten Maischen bzw. Würzen, die mindestens gleiche Schaumwerte und eine bessere geschmackliche Bewertung erfuhren. Besonders die Geschmacksstabilität war bei den Bieren, die mit Sauergut hergestellt worden waren, erheblich besser.

Brauer außerhalb Deutschlands, wo die Verwendung technischer Milchsäure gestattet ist, stellen immer wieder die Frage, ob die biologische Säuerung über die Maßnahme der reinen pH-Absenkung bei Maische und Würze noch weitere Vorteile zu erzielen vermag. Zunächst ist zu sagen, dass „technische Milchsäure“ wegen der hohen Anforderungen an Genussmilchsäure nach lebensmittelchemischen Standards entsprechend teuer ist. Abgesehen von den Anschaffungs- und (geringen) Betriebskosten ist die biologisch erzeugte Milchsäure wesentlich billiger, da bei richtiger Führung des Prozesses kein Extraktverlust auftritt. Das Sauergut bringt in Maische und Würze deutlich mehr Wachststoffe ein; das Redoxpotenzial ist wesentlich günstiger und folglich auch die Geschmacksstabilität der erzielten Biere [199, 200].

Die Edelstahlbehälter zur Herführung der Milchsäure werden am besten in einem eigenen, isolierten Raum angeordnet. Sie haben die oben errechnete Größe + 10–15% Steigraum für die Bewegung des Substrats. Sie sind isoliert,

Tab. 1.31 Vergleich Brauwasser-Aufbereitung – biologische Säuerung

Wasser		Dest.	-5° RA	Dest.	M 5.4
Säuerung		-	-	M 5.4	W 5.1
Würze	pH	5,68	5,53	5,47	5,12
	Farbe EBC	10,4	9,7	9,0	8,6
	Gesamt-N mg/100 ml*	104	103	106	105
	FAN mg/100 ml*	22	22	24	24
	Polyphenole mg/l*	295	271	260	258
	Anthoyanogene mg/l*	94	102	104	109
	Tannoide mg PVP/l*	147	149	152	156
	EBC-BE	48	45	45	42
	Phosphate mg/l*	828	740	852	846
	Viscosität mPas*	1,82	1,81	1,80	1,78
β -Glucan mg/l*	242	233	218	210	
Bier	E. Vergärung %	81,4	81,8	82,2	82,2
	pH	4,62	4,55	4,58	4,40
	Farbe EBC	8,0	7,7	7,5	7,0
	Gesamt-N mg/100 ml*	75	73	77	74
	Polyphenole mg/l*	204	193	200	192
	Anthoyanogene mg/l*	76	80	84	86
	Tannoide mg PVP/l*	33	42	46	46
	EBC-B.E.	29	28	27	26
	Schaum R&C	128	130	130	131
	Geschmack DLG \emptyset frisch	4,0	4,2	4,3	4,4
	Bittere	4,0	4,0	4,0	4,3
	Geschmack DLG \emptyset alt	3,7	3,8	4,0	4,1
	Bittere	3,5	3,6	4,0	4,2

* Auf 12% Extrakt berechnet

** 5 = am besten

mit einem thermostatisch gesteuerten Heizstab versehen und abgedeckt. Das Rührwerk muss so konstruiert sein, dass es einen Lufteinzug verhindert, der sonst ein unangenehmes Hefewachstum (Kahmhefen) zur Folge hat. Alle Behälter können mit Vorderwürze und Wasser beschickt werden, die bei einer Mischung von 60–65% Vorderwürze und dem Rest Kaltwasser gerade die gewünschte Temperatur von 48 °C ergeben, der Mischungsextrakt liegt dann bei 10–12%. Im Sammeltank, der ebenfalls bei 47–50 °C gehalten wird, ergibt sich noch eine weitere Säuerung, deren Ausmaß aber bekannt sein muss; es ist also die Säuremenge von hier aus zu berechnen und zu bemessen. Verschiedentlich wird der Inhalt dieses Tanks aufgekocht, um die Säuerung zu einem Stillstand zu bringen (Abb. 1.10).

Die Arbeitsweise der biologischen Säuerung ist, wenn einmal eingeführt, ohne Probleme. Die Milchsäurestäbchen überleben das Würzekochen nicht; sie sind auch überaus empfindlich gegenüber Hopfenbitterstoffen.

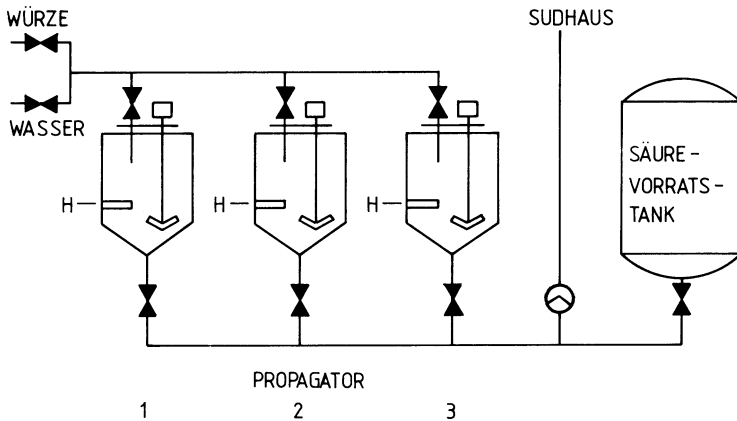


Abb. 1.10 Anlage zur biologischen Säuerung (H: thermostatische gesteuerte Heizstäbe)

1.3.11

Abschließende Bemerkungen zum Thema „Brauwater“

Der Einfluss des Brauwassers auf den gesamten Herstellungsprozess und vor allem auf den Charakter des Bieres macht es verständlich, dass der Wasserfrage in der Brauerei bei der allgemeinen Problematik des Wasserhaushalts eine immer größere Bedeutung zukommt. Das Wasser ist – im Gegensatz zu früher – ein bedeutender Kostenfaktor geworden. Als qualitativ und quantitativ wertvoller Rohstoff bedarf es derselben Sorgfalt, Aufmerksamkeit und rationellen Handhabung wie alle anderen Ausgangsprodukte bei der Bierherstellung.

Außer seiner Hauptrolle als Brauwasser dient das Wasser in der Brauerei noch zu verschiedenen anderen Zwecken: so zum Weichen der Gerste, zum Waschen und Wässern der Hefe, zum Reinigen der Gefäße und Systeme, als Kesselspeisewasser, Kühlwasser und zur Kälteerzeugung.

Die Beschaffung einer ausreichenden Menge von Brau- und Betriebswasser ist demnach zu einer wichtigen Frage geworden. Sie hängt daher häufig eng zusammen mit der öffentlichen Bewirtschaftung des Wassers, mit Reinigungs- und Veredelungsanlagen sowie einer ausreichenden Wasserspeicherung [201].

Diese umfasst nicht nur genügend große Reserven für das „Rohwasser“, es müssen vielmehr auch für aufbereitetes oder enthärtetes Wasser genügend Lagerkapazitäten vorhanden sein, um einen möglichst ungehinderten konstanten Lauf der Enthärtungsanlagen zu gewährleisten. Heißwasser-Reserven entsprechenden Inhalts sichern die Gewinnung von Abwärmequellen in Form von Heißwasser.

Ein Gebiet, das im Rahmen dieses Buches nur vereinzelt angesprochen wird ist das Abwasser.

1.4 Der Hopfen

1.4.1 Allgemeines

Der Hopfen ist in verschiedener Hinsicht ein unentbehrliches Zusatzmittel zur Würze. Er verleiht ihr einen bitteren Geschmack, ein bestimmtes Aroma und fördert durch die Fällung von Eiweißstoffen die Klärung der Würze bzw. des Bieres. Darüber hinaus hat der Hopfen schaumpositive Eigenschaften; neben Alkohol und Kohlensäure gilt er als natürliches Konservierungsmittel des Bieres.

1.4.2 Botanik der Hopfenpflanze

Der Kulturhopfen (*Humulus lupulus* L.) zählt zur Familie der Hanfgewächse (*Cannabaceae*) und der Ordnung der Nesselgewächse (*Urticaceae*). Der Hopfen ist eine zweihäusige Pflanze, d. h. weibliche und männliche Blüten befinden sich nicht auf ein und derselben Pflanze. Nur die weiblichen Pflanzen bilden Dolden. Während seines Wachstums vermag sich der Hopfen an einer geeigneten Stütze emporzuwinden.

Der Hopfen ist eine ausdauernde Pflanze, die normal etwa 20 Jahre voll ertragfähig bleibt. Die oberirdischen Teile der Pflanze werden alle Jahre abgeschnitten; es bleibt nur der Wurzelstock erhalten, aus dem jährlich der junge Austrieb erfolgt.

Das *Wurzelwerk* besteht aus dem *Wurzelstock* (Abb. 1.11) sowie Haupt- und Triebwurzeln. Der Wurzelstock ist etwa 30–40 cm lang und 10–15 cm dick. Er

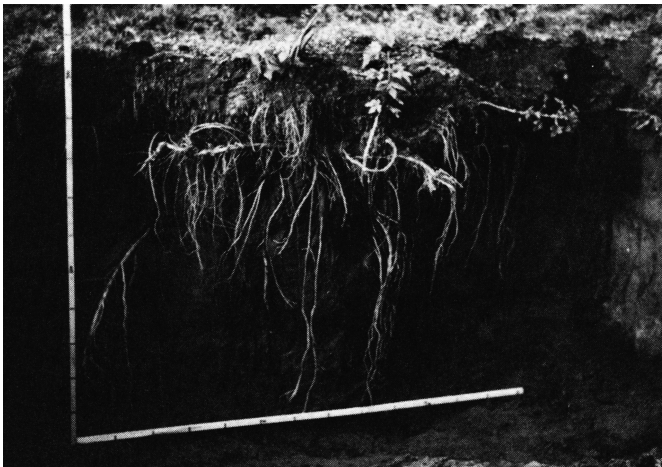


Abb. 1.11 Wurzelwerk des Hopfens

dient als Nährstoffspeicher, der die Pflanze bis zu 75 cm Wuchshöhe versorgt. Der Wurzelstock bildet sich aus dem Fehser, der in die Erde eingelegt wurde. Die *Fehser* ihrerseits werden beim Schneiden des Hopfens gewonnen. Sie sind die unterirdischen Teile der im Vorjahr aufgeleiteten Reben.

Die *Haupt- und Triebwurzeln* (6–10 Stück) werden bis zu 2 m lang, sie nehmen Nährstoffe und Wasser aus dem Boden auf.

Die *Sommerwurzeln* dienen derselben Aufgabe. Sie wachsen aus dem unterirdischen Teil der Reben, ihre Entwicklung ist von Witterung, Boden und Düngung abhängig.

Die *Triebe* wachsen im Frühjahr vor und nach dem Schneiden aus dem Wurzelstock. Je nach Aufleitart werden davon 2–6 genutzt, die restlichen werden abgeschnitten. Die Haupttriebe (Stängel, Reben) haben einen sechseckigen Querschnitt und sind mit Klimmhaaren besetzt, mit deren Hilfe sich der Hopfen am Aufleitungsmaterial festhakt. Die Reben sind durch Knoten untergliedert; ihre Zahl ist je nach Sorte und Jahrgang bei der üblichen Aufleithöhe des Hopfens von 7 m zwischen 25 und 35 m. Die Zwischenknotenglieder (Internodien) sind hohl, die Knoten (Nodi) sind mit Mark gefüllt. Das Wachstum der Reben ist täglich im Durchschnitt 10–15 cm, je nach Witterung zwischen 5 und 40 cm. Im Wachstum befinden sich immer nur die obersten zwei bis drei Internodien. Die Hopfenreben sind rechtswindend.

Blätter und Seitentriebe: Die Blätter entspringen den Stängelknoten. Zuerst kommen zwei kleine, schmale, spitzzulaufende gegenständige *Nebenblätter* zum Vorschein, aus deren Achsel je eines der langgestielten Laubblätter wächst. Diese sind im unteren Teil der Pflanze meist fünfrippig, in der Mitte dreilappig und die oberen, jungen Blätter einlappig. Alle drei Arten sind an den Rändern gezahnt, an der Unterseite glatt und an der Oberseite stark behaart. Die Blattflächen betragen bei dreireibiger Aufleitung je nach Sorte und Entwicklung 7 bis 22 m²/Pflanze. Dies entspricht bei durchschnittlich 4000 Stöcken pro ha einer mittleren Blattfläche von 58 000 m².

Mitte Juni, wenn der Hopfen halbe Gerüsthöhe erreicht hat, bildet er *Seitentriebe* aus den Achseln der Laubblätter. Sie sind so aufgebaut wie die Haupttriebe und erreichen eine Länge von 1,5 m. Nach oben sind sie kürzer. Ihre Zahl und Ausbildung ist bedeutsam für den Ertrag.

Blüte und Dolde: Ende Juni, Anfang Juli, mit dem Erreichen der Gerüsthöhe beginnt der Hopfen zu blühen. Die Blütezeit dauert je nach Sorte und Wachstumsgegebenheiten 15–30 Tage. Der Übergang vom „Anflug“ zur Dolde vollzieht sich allmählich.

Die weiblichen Blüten entwickeln sich aus den Achseln der gegenständigen Blätter der Seitentriebe, aber auch der Hauptreben. Die kätzchenartigen Blütenstände setzen sich aus 20 bis 60 Einzelblütchen zusammen. Sie sind klein, unauffällig und bestehen nur aus Fruchtknoten mit Narbe sowie einem Schüppchen. Je vier Einzelblütchen sitzen in den Achseln von zwei Nebenblättern an den Kniestellen der Blütenstandsachse (Abb. 1.12). Der Hopfen ist ein Windbefruchter. Die *Dolden* entwickeln sich aus den Blütenständen. Die Achse bildet die Spindel, aus den Nebenblättern entwickeln sich die Deckblätter, aus



Abb. 1.12 Blüten der weiblichen Hopfenpflanze Übergang zur Doldenbildung

den Hochblättern die Vorblätter. Der Fruchtknoten verkümmert bei Nichtbefruchtung; bei Befruchtung entsteht daraus der Samen.

Der Stiel der Dolde ist glatt und bei guter Pflücke nur ca. 1 cm lang. Seine Fortsetzung, die Spindel ist gewellt. Feine Hopfen haben eine dünne Spindel mit feiner Wellung. An den 10–12 Kniestellen sitzen die Deckblätter und Vorblätter, deren Zahlenverhältnis 2:4 beträgt. Die Deckblätter (Schutzorgane) haben je nach Hopfensorte eine typische, oben zugespitzte Form; die Vorblätter sind abgerundet. Sie stellen die Flugorgane für den Samen dar. Während die Deckblätter arm an Lupulindrüsen sind, enthalten die Vorblätter reichlich Lupulin, vor allem am unteren Ende, wo sich eine taschenartige Falte befindet. Diese beinhaltet auch die vertrockneten Fruchtknoten oder bei befruchteten Hopfen die Samen.

Die *Rebengewichte* sind nach Sorte und Jahrgang verschieden. Sie betragen pro Stock zwischen 5 kg (Hallertauer Mittelfrüher) und 8,5 kg (Hersbrucker Spät). Die neueren Sorten haben folgende Werte: Hallertauer Tradition 7,2 kg; Saphir 7,9 kg; Taurus 8,5 kg; Magnum 8,6 kg und Herkules 11,2 kg [202].

Hiervon entfallen auf die Hauptrebe 10–20% des Gewichts, auf die Seitenarme 10–15%, auf die Blätter 20–35% und auf die Dolden 35–45%.

Die *männliche Hopfenpflanze* wird für die Züchtung benötigt. Sie lässt sich vom weiblichen Hopfen nur zur Zeit der Blüte unterscheiden; hier ist dann nicht der bekannte Anflug gegeben, sondern eine große Anzahl von Rispen, die sich aus vielen kleinen Blüten zusammensetzt (Abb. 1.13).



Abb. 1.13 Blüten der männlichen Hopfenpflanze

Da die Befruchtung weiblicher Blüten zu größeren, gröberen Dolden führt, steigt der Ertrag. Die Qualität des Hopfens wird jedoch herabgesetzt und der Lupulingehalt nimmt ab. Aus diesem Grunde müssen in der Bundesrepublik männliche Hopfenpflanzen vernichtet werden. Vor allem sind auch wilde Hopfenpflanzen im Bereich von hopfenbauenden Gemeinden zu roden.

Zwerghopfen für Niedrig-Gerüstanlagen wurden seit den 1980er Jahren in Anbauversuchen geprüft. Sie versprechen niedrigere Produktionskosten, seien es Kosten für die laufende Pflege beim Aufwuchs der Pflanzen oder für Düngung und Pflanzenschutz. Letzterer kann durch Tunnel-Sprühanlagen wirkungsvoller und durch Rückführung der Mittel umweltverträglicher gehandhabt werden.

Es bedarf aber der Züchtung eigener Sorten, die für die unterschiedlichen Belichtungsgegebenheiten geeignet sind.

1.4.3

Wachstumsverlauf, Pflege und Anbaugegebenheiten

1.4.3.1 Wachstumsverlauf und Pflege

Der Hopfen wird in der Regel aus Fehsern (Setzlingen), selten aus Samen gezogen (Abb. 1.14). Letzteres ist in der Praxis unmöglich, da sowohl männliche als auch weibliche Pflanzen entstehen könnten, die auch in ihren Eigenschaften völlig von den Eltern abweichen.

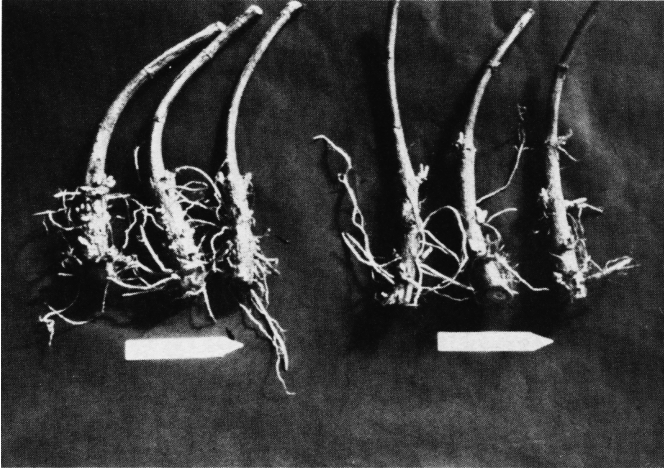


Abb. 1.14 Fechser

Eingesetzte *Fechser* treiben von der unteren Schnittfläche Wurzeln aus, die bereits im ersten Jahr 1–1,5 m Tiefe erreichen. Die an den Setzlingen befindlichen „Augen“ treiben aus, die Reben können angeleitet bis auf volle Gerüsthöhe wachsen. Es wird bereits ein Ertrag von 25–30% des normalen erzielt, doch dauert es zwei bis drei Jahre bis eine neue Hopfenpflanze voll ertragsfähig ist. Im folgenden Jahr treibt der Hopfen aus dem *Wurzelstock* aus. Die oberirdischen Teile oberhalb des Wurzelstocks werden im Herbst 30 cm hoch über dem Erdboden abgeschnitten.

Im Frühjahr werden die Hopfenstöcke für das Schneiden freigelegt (Aufdecken); der Schnitt erfolgt je nach Witterung zwischen Ende März und Mitte April. Es werden hier überflüssige Knospen und Triebe des Wurzelstocks entfernt, außerdem wird hierdurch ein zu frühes Austreiben (Frostgefahr) verhindert. Der Schnitt kann dabei in unterschiedlicher Tiefe erfolgen:

Beim *glatten Schnitt* werden alle Triebe über dem Wurzelstock entfernt. Der Hopfen muss aus „schlafenden“ Knospen austreiben. Diese Schnittart wird gewählt, wenn der Hopfen-Stock zu weit an die Oberfläche gekommen ist.

Beim *Zapfen- oder gewöhnlichen Schnitt* werden dem Wurzelstock die unteren Knospen der Setzlinge belassen. Er entwickelt so 10–12 Frühjahrstriebe.

Aufsatzschnitt: es verbleiben mehr oder minder lange Zapfen am Wurzelstock. Er findet Anwendung bei Junghopfen oder bei geschädigten Anlagen. Mitte April bis Mitte Mai – je nach Zeitpunkt und Art des Frühjahrsschnitts entwickelt der Hopfenstock zahlreiche Triebe. Die Zahl hängt von der Lage des Hopfengartens und vom Ernährungszustand der Pflanze ab. Es werden aber nur zwei bis drei davon angeleitet, ein bis zwei bleiben als Reservetribe am Boden liegen, alle anderen werden abgeschnitten. Sobald die angeleiteten Reben gut entwickelt sind, sind die Reservetribe entbehrlich.

Mit dem Erreichen der halben Gerüsthöhe (Mitte bis Ende Juni) bildet der Hopfen Seitenäste.

Ende Juni bis Mitte Juli überschreitet die Pflanze die Gerüsthöhe, die Spitze wächst über den Laufdraht hinaus und fällt von oben wieder herunter. Es bilden sich sogenannte „Hauben“.

Die Blüte, der „Anflug“, tritt zu diesem Zeitpunkt ein. Der Übergang von der Blüte zur Dolde beträgt 3–4 Wochen, bei Späthopfen bis zu 6 Wochen.

Die technische Reife ist daran zu erkennen, dass sich die Dolde an der Spitze schließt (Doldenschluss). Von der Zeit der Ausdoldung bis zur Pflückreife vergehen in der Regel 2–3 Wochen.

Das Ausputzen des Hopfens, das Ausblättern auf eine Höhe von ca. 1 m, das Entfernen von Nachschossern und die Bekämpfung von Unkraut wurde früher von Hand getätigt; um Arbeitskraft zu sparen, wird das „Hopfenputzen“ mit chemischen Mitteln durchgeführt.

Das oben erwähnte Ausblättern geschieht zur besseren Schädlingsbekämpfung; der Verlust an Assimilationsfläche wird in Kauf genommen.

Die Seitentriebe werden in einer Höhe von 1,5–2 m beseitigt oder stark gekürzt (Ausgeizen), um die Bodenbearbeitung und Spritzarbeit zu erleichtern.

Gegen die verschiedenen Krankheiten des Hopfens muss mit chemischen Mitteln vorbeugend oder bei Befall gespritzt werden (s. Abschnitt 1.4.6).

1.4.3.2 Standortansprüche

Der Hopfen stellt besondere Ansprüche an Klima, Witterung und Boden.

Wärme: Der Wärmebedarf des Hopfens ist ziemlich hoch; er liegt zwischen dem Weizen und dem Wein. Die Durchschnittstemperatur während der Vegetationszeit lag in Hüll (Hallertau) im 35-jährigen Mittel bei 11,8°C; das 50-jährige Jahresmittel (1927–1976) betrug 7,4°C. Die Klimaerwärmung spiegelt sich in den 10-jährigen Mittelwerten (1997–2007) von 8,7°C und im Jahresmittel 2007 von 9,5°C wieder [203]. Im Winter ist der Hopfen unempfindlich gegen Frost, dagegen sehr empfindlich, wenn er bereits Triebe hat. Günstig ist: trockenes warmes Wetter von Ende März bis Mitte April, ein kühler und regenreicher Mai, eine gewisse Wärme in der zweiten Junihälfte (Entwicklung der Seitentriebe); ein großer Wärmebedarf besteht zur Zeit der Blüte und der Ausdoldung.

Niederschläge: Kühle, niederschlagsreiche Sommer erbringen bessere Erträge als heiße und trockene. Die Taubildung kann sehr wohl zum Wasserhaushalt der Pflanze beitragen (pro Nacht 2 l Niederschlag pro Pflanze). Nebel ist nicht nachteilig (Hopfenbau in England und Flandern), doch fördert er das Aufkommen von *Peronospora*. Hopfen ist sehr empfindlich gegen Hagel. Später Hagelschlag kann oft eine Ernte bis zu 90 oder 100% vernichten. Erfolgt er dagegen früh, dann kann durch sorgfältige Arbeit noch ein Ertrag von ca. 70% erreicht werden.

Licht: Der Hopfen braucht Licht. Dem wird durch hohe Anlagen, besonders durch das schräge Aufleiten und genügende Entfernung der Reihen Rechnung getragen. Gerade bei der Doldenausbildung braucht der Hopfen Licht.

Luftbewegung: Eine schwache Luftbewegung ist für das Wachstum der Pflanze wichtig. Stärkere Winde verlangen oftmals ein nochmaliges Anleiten, sie beschädigen die Seitentriebe sowie die Dolden (Windschlag). Sturm und Niederschlag gefährden die Hopfenanlagen, weswegen Hopfengärten möglichst in windgeschützten Lagen angeordnet werden sollen.

Boden: Tiefgründige Böden, die bis zu 2 m wurzeldurchlässig sind, eignen sich am besten. Es sind schwere Tonböden ebenso zu finden wie leichte Sandböden. Am günstigsten ist sandiger Lehm oder lehmiger Sand.

1.4.3.3 Aufleitungsarten

Früher wurden die Hopfen an Stangen aufgeleitet; dann entwickelten sich Gerüstanlagen, die für die jeweiligen Anbaugebiete typisch waren. Die Drahtgerüstanlagen nehmen Rücksicht auf die Pflanzabstände der einzelnen Hopfensorten, die bei 1,4–1,6 m liegen. Grossraumanlagen mit Weitspanngerüsten haben sich in den letzten Jahren wegen der zunehmenden Mechanisierung der Hopfengärten mehr und mehr eingeführt.

1.4.3.4 Düngung

Sie richtet sich nach dem Nährstoffbedarf des Hopfens. Bei einem Ertrag von 1,8 t/ha beträgt der Nährstoffentzug 120 kg N, 40 kg P₂O₅, 110 kg K₂O, 150 kg CaO und 25 kg MgO. Diese Mengen berücksichtigen auch die unterbundene Nährstoffrückwanderung durch das Abschneiden der Reben für die Maschinenpflücke. Nachdem aber nicht alle mit der Düngung gegebenen Nährstoffe auch wirklich in die Pflanze gelangen, ergibt sich unter Berücksichtigung des Ausnutzungsgrades der einzelnen Substanzen ein Bedarf an Reinnährstoff/ha: 224 kg N, 225 kg P₂O₅, 270 kg K₂O, 675 kg CaO.

1.4.3.5 Erträge

Je 1000 Stöcke erzielen in der Hallertau 0,3–0,4 t; bei 4.500 Stöcken/ha liegt somit der Hektarertrag bei 1,6–2,0 t. Eine Übersicht nach Hopfenanbaugebieten und Hopfensorten gibt Tab. 1.32.

1.4.3.6 Ernte

Mit Erreichen der „technischen“ Reife schließt sich die Dolde; sie nimmt damit eine feste Beschaffenheit an. Das Lupulin wird goldgelb. Die beiden unteren, an der Doldenbasis sitzenden Deckblätter zeigen eine violette Färbung. Es ist wichtig, dass der Hopfen die völlige Pflückreife erreicht.

Zu früh gepflückter Hopfen hat ein schwaches Aroma, wird beim Trocknen unansehnlich und erbringt einen Minderertrag von bis zu 15%. Zu spät gepflückter Hopfen kann durch Krankheiten verschlechtert werden; das ursprünglich feine Aroma wird andersartig, u. U. zwiebelig.

Tab. 1.32 Durchschnittserträge 2005, nach Anbaugebieten und Sorten [204]

Anbaugebiet	t/ha	Sorten	t/ha
Hallertau		Hallertau:	
Aromahopfen	1,95	Perle	2,04
Hallertau		Tradition	2,00
Bitterhopfen	2,05	Hallertauer	1,59
Hallertau		Hersbrucker	1,91
Hochalpha-H.	2,30	Select	2,26
Elbe-Saale	1,96	Saphir	2,35
Tettngang		Northern Brewer	2,02
Aromahopfen	1,42	Magnum	2,32
Spalt		Taurus	2,33
Aromahopfen	1,51	Nugget	2,20
Rheinpfalz	1,82	Merkur	2,12

Es wurde das Jahr 2005 gewählt, da es nach Schwankungen bei den Ernten 2003–2007 als „normal“ einzustufen war.

Der Erntebeginn ist in Jahren normaler Witterung etwa in Tettngang (Frühhopfen) am 10. 8., in der Hallertau am 25. 8. „Mittelfrühe“ Sorten sind: Hallertauer mfr., Spalter, Northern Brewer; mittelspäte Sorten sind: Hallertauer Gold, Record, Hüller Bitterer und Hersbrucker. Spät reift der Brewers Gold.

Die Handpflücke erforderte noch 1954 bei einer Fläche von 5345 ha 70 000 Pflücker. Pflückmaschinen haben diese Arbeit übernommen. Diese bestehen aus Vorpflücker, Hauptpflücker, Nachpflücker und Reiniger. Letzterer arbeitet in einer Stufe mit einem regulierbaren Luftstrom um Blätter abzuscheiden, in der anderen Stufe werden in einem Bandreiniger Stengel und Rebenteile entfernt.

1.4.3.7 Trocknung

Sie bewirkt eine Erniedrigung des Wassergehalts von ca. 80% auf 10–11%. Dies muss sofort nach der Pflücke geschehen, um eine Qualitätsverschlechterung des Hopfens zu vermeiden. Die Leistung von Pflückmaschine und Hopfendarre müssen deshalb aufeinander abgestimmt sein.

Die Trocknung der einzelnen Hopfenbestandteile geht unterschiedlich schnell vor sich, die Doldenblätter und Stiele lassen sich rascher entwässern als die Stengel. Erschwerend ist, dass die Trocknungstemperaturen von 60 °C nicht überschritten werden, um eine Veränderung von Bitterstoffen, Hopfenölen und Polyphenolen zu vermeiden; hohe Luftgeschwindigkeiten sind erwünscht, der trockene Hopfen erreicht die Flattergrenze jedoch schon bei 0,4 m/s.

Hopfendarren können als Einhorden- oder Mehrhordendarren [7–9] ausgebildet sein. Bei letzteren wandert der Hopfen über Kiphorden mit fortschreitender Trocknung von oben nach unten. Die unterste Horde wird zum Entladen

aus der Darre gezogen (Auszughorde). Die Beheizung der Darren erfolgt über Lufterhitzer. Der Trocknungsvorgang z. B. bei einer Vierhordendarre dauert 6 Stunden, entsprechend 90 Minuten pro Horde.

Beim Trocknen tritt, bedingt durch die freiwerdenden großen Wasserdampf-mengen speziell in den oberen Horden ein hoher Verlust an Hopfenölen ein (um 30–40%) [205]. Diese Erkenntnis führte zur Entwicklung einer *Vortrockenstufe* in einer eigenen Horde, um in 45 Minuten bei 62 °C Lufttemperatur (unter der Horde gemessen) eine rasche Entwässerung zu bewirken. Anschließend wird der Hopfen auf eine normale Vierhordendarre verbracht und dort wie üblich behandelt. Bei dieser Verfahrensweise war nur ein Ölverlust von 12% gegeben [206]. Eine Übertrocknung des Hopfens z. B. auf Wassergehalte von unter 8% erbrachte Verluste an α -Säure und Hopfenölen; Biere die aus diesem Hopfen hergestellt worden waren, zeigten eine breite Bittere [207].

Bandtrockner bestehen aus drei übereinanderliegenden Bändern, die jeweils bestimmte Trocknungsparameter aufweisen. Auf dem obersten Band wird der feuchte Hopfen mit einer Luftgeschwindigkeit von 0,8 m/s (95 °C), auf dem mittleren Band mit 0,55 m/s und 75 °C und auf dem unteren Band mit 0,3 m/s und 60 °C getrocknet. Die Verweilzeit ist insgesamt zwei Stunden. Diese Anpassung an den Trocknungsfortschritt erbrachte keine Nachteile für die Hopfenqualität [208].

Es war früher üblich, beim Trocknen, häufiger jedoch bei der „Präparierung“ den Hopfen zu schwefeln. Dabei wurden pro 50 kg Hopfen 0,25–0,60 kg Schwefel verbrannt. Diese Maßnahme sollte einer besseren Konservierung des Hopfens dienen. Bei der Lagerung ging das SO₂ in Schwefelsäure bzw. in Sulfate über, die den Brauprozess nicht störten [209]. Es wurde die Alterung des Hopfens bei Kaltlagerung (0 °C) verlangsamt [210]. Bei einer Lagerung ohne künstliche Kühlung, aber jahreszeitlich bedingt zwischen 5 und 25 °C ergaben sich nach 8 Monaten keine Unterschiede zwischen geschwefelten und ungeschwefelten Hopfen, nach 25 Monaten war eine um ca. 10% geringere Alterung bei den geschwefelten Proben gegeben [211].

Das Schwefeln wurde manchmal auch angewendet, um eine durch unsachgemäße Behandlung beeinträchtigte Farbe des Hopfens zu verbessern und seinen Glanz zu erhöhen. Dies gelingt aber mit überreifen oder gealtertem Hopfen nicht.

Durch die heute wesentlich verbesserte Hopfenlagerung in Kühllhallen (s. Abschnitt 1.4.3.9) ist eine Schwefelung des Hopfens nicht mehr üblich.

1.4.3.8 Verpackung

Der Hopfen wird *gereutert*, um Zweige, Stiele und andere artfremde Beimengungen zu entfernen. Dies geschieht über grobe Siebe; bei sehr trockenen Hopfen besteht die Gefahr des Lupulinverlusts. Der Hopfen wird entweder in *Ballen* von je 100 kg lose gepresst verpackt, oder in Ballots von 100 oder 150 kg. Letztere können auch in Büchsen aus verzinktem Stahlblech eingebracht und in feuchteren Räumen, z. B. in Lagerkellerabteilungen gelagert werden.

Der Ballen ermöglicht bei kalter Lagerung (ca. 0 °C) eine gute Erhaltung der Werteeigenschaften des Hopfens (Bitterwert, Aroma) über 12–18 Monate hinweg. Er hat jedoch mit 1142 l/100 kg ein großes Volumen und bedarf großer Lagerräume.

Ballots sind platzsparend, da sie stets in die gleiche Form gepresst werden, erfordern sie für 100 oder 150 kg jeweils nur 362 l [212]. Durch die starke Pressung platzen jedoch die Lupulindrüsen; das Sekret tritt aus und verteilt sich auf den Hopfenblättern. Durch diese große Oberfläche kann eine raschere Oxidation – vor allem der Hopfenöle – erfolgen [213].

Der Hopfen wird bis zur Verarbeitung zu Hopfenprodukten in rechteckigen Ballen zu 60 kg auf ein Maß von 60 × 60 × 120 cm (432 l) mit Polypropylenfolie gepresst und in dieser in den Kühlhallen gelagert.

1.4.3.9 Lagerung

Der Hopfen lässt sich nur unter bestimmten Voraussetzungen so aufbewahren, dass seine weitgehenden Bestandteile über einen bestimmten Zeitraum erhalten bleiben. Eine Reihe von Umweltbedingungen wirkt schädlich auf ihn ein, so vor allem die Tätigkeit von Mikroorganismen, der umgebende Luftsauerstoff und die nach der Trocknung allmählich wieder einsetzende Wirkung von Enzymen. Luft, Wärme und Feuchtigkeit begünstigen diese Zersetzungs- und Oxidationserscheinungen. Auch das Licht übt einen schädigenden Einfluss aus, es bleicht die Dolde aus. Die Voraussetzungen für eine einwandfreie Lagerung sind deshalb:

Der Hopfen muss beim Einlagern trocken und möglichst frei von zersetzenden Mikroorganismen sein. Die Lagerung hat kalt und dunkel zu erfolgen. Eine Entfernung des Luftsauerstoffs ist wünschenswert.

Während Hopfenballots in Büchsen verpackt auch in leeren Lagerkellerabteilungen aufbewahrt werden können, sind für Ballen und ungeschützte Ballots besondere Hopfenkühlräume zweckmäßig. Diese sind gut isoliert und mit Kühlsystemen an Decken und Wänden versehen. Es ist dabei für einen einwandfreien Ablauf des beim Abtauen der Kühlsysteme anfallenden Kondenswassers zu sorgen. Die Hopfenballen – bzw. Ballons liegen auf Holz – oder Metallgitterrosten. Um die Temperatur von 0 °C möglichst gleichmäßig beibehalten zu können, wird vor dem eigentlichen Kühlraum ein Vorraum angeordnet, in dem die Tages- oder Wochenchargen an Hopfen gelagert und für die einzelnen Sude entnommen werden.

Ruhende Kühlung wird gegenüber Luftumlaufkühlung bevorzugt.

Eine weitgehende Ausschaltung des Luftsauerstoffs lässt sich durch eine Vakuumbehandlung von Ballohopfen erreichen; das durch einen leistungsfähigen Kompressor in einem Zylinder auf den Hopfen ausgeübte, fast absolute Vakuum wird durch Stickstoff wieder aufgehoben. Hierdurch gelingt es, die Verluste an α -Säuren während der Kaltlagerung um 70% gegenüber unbehandelten Hopfen zu verringern [214]. Es ließ sich jedoch durch dieses Verfahren das Hopfenölbild, z. B. von gröberen oder gealterten Hopfen nicht im erwarteten Maße korrigieren [215].

Eine deutlich bessere Erhaltung ihres Brauwertes erfahren die Hopfen in Form der Hopfenprodukte (s. Abschnitt 1.4.9).

Ein Problem ergab sich jedoch bei der Verarbeitung von Doldenhopfen zu Hopfenpellets oder Hopfenextrakt: Der Rohhopfen musste so lange gelagert werden, bis die jeweilige Charge dem Verarbeitungsprozess zugeführt werden konnte. Diese Lagerung erfolgte in Hallen, die im Winter naturgemäß kalt waren, sich aber von den Temperaturen im Spätsommer/Herbst erst abkühlen mussten, um dann im Frühjahr wieder eine Temperaturerhöhung zu erfahren. Es konnte also durchaus der Fall sein, dass bei frühzeitiger Erwärmung schon leicht gealterte Partien zur Verarbeitung kamen. Diese hatten bereits Verluste an α -Säuren und Hopfenaromastoffen erfahren.

Aus diesem Grund waren auch die Kapazitäten zur Verarbeitung zu Pellets oder Extrakt so groß ausgelegt, dass die jeweilige Erntemenge bis zum Eintritt der wärmeren Jahreszeit verarbeitet war.

Um diesem Problem zu begegnen, haben die großen Firmen eine Kaltlagerung des Hopfens eingeführt. Nach Ernte, Trocknung und Abwaage bzw. Siegelung werden die Hopfen in Rechteckballen verpackt (s. Abschnitt 1.4.3.8), die mit Polypropylenfolien geschützt werden. Die Kühlluft für eine Lagertemperatur von 2–3°C wird durch die Temperaturabsenkung entfeuchtet und mittels Membranen in ihrem Sauerstoffgehalt von 20 auf ca. 14% reduziert.

Es werden heute 95% der zur Verarbeitung gelangenden Hopfen auf diese Art gelagert.

1.4.4

Hopfensorten

Die Züchtung neuer Sorten muss den Anforderungen der Brauwirtschaft und der Landwirtschaft, d. h. der Hopfenpflanzer genügen. Die Züchtungsziele sind: feines Aroma (nicht nur bei Aromahopfen); hoher Bitterstoffgehalt (besonders bei Bitterhopfen); Toleranz bzw. Resistenz gegen Krankheiten und tierische Schädlinge; gute agrotechnische Eigenschaften (z. B. Reifetermin: früh-, mittel- oder spätreifend); gute pflücktechnische Eigenschaften (Zerblätterung, Anleiten); hoher Ertrag.

Die klassische Züchtung erfolgt durch Auslese und durch vegetative Fortpflanzung. Nur letztere führt über Kreuzungszüchtung zu neuen Sorten. Diese Methode erfordert eine Zeitspanne von 3–4 Jahren, um die verschiedenen Züchtungsziele in eine neue Sorte einzubringen und verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Bis zur Marktreife vergehen 8–12 Jahre.

Als zweihäusige Pflanze besitzt der Hopfen männliche und weibliche Pflanzen. Nur weibliche Pflanzen mit ihren Dolden werden systematisch angebaut. Männliche Pflanzen werden in getrennten Gärten außerhalb eines Hopfenanbaugebietes angebaut, um eben eine Befruchtung der weiblichen Blüten und damit die unerwünschte Bildung von Samen zu vermeiden. Eine Unterscheidung in männliche und weibliche Pflanzen ist aber, wie schon unter Abschnitt 1.4.2 erwähnt, nur zur Zeit der Blüte möglich. Wenn sich diese verspätet oder

wenn sie ganz ausbleibt, so können männliche und weibliche Sämlinge nicht unterschieden werden. Aufgrund dieser Problematik wurden DNS-Marker entwickelt, von denen schon vor der Blüte eine sichere Aussage über das Geschlecht des Sämlings getroffen werden kann.

Durch Kreuzungszüchtung bestehender Sorten z.B. mit Wildhopfen können bestimmte Eigenschaften in eine neue Sorte, z.B. die Resistenz gegen Echten Mehltau, eingebracht werden. Anhand einer DNS-Analyse lassen sich entsprechende Mehltau-Resistenzmarker über DNS-Bereiche in der Nähe von Resistenzgenen rasch feststellen und sicher Aussagen über das Vorhandensein oder Fehlen von Resistenzen treffen, d.h. ob eine Einkreuzung Erfolg hatte oder nicht [216].

Die neuen Zuchtsorten aus dem Hopfenforschungszentrum Hüll weisen Resistenzen gegen die drei hauptsächlichen Krankheiten auf: Welke, Peronospora und echten Mehltau.

Die Sorte kann bestimmt werden an der Form der Fehser, der Länge der Triebe, an der Farbe der Reben (Rot- oder Grünhopfen), an der Form der Blätter, der Blütenstände und schließlich an den Dolden, an der Form der Deckblätter und Spindeln. Bei verpackten Hopfen oder gar bei Hopfenprodukten erfolgt die Sortenbestimmung auf analytischem Wege über die Zusammensetzung der Bitterstoffe, wie α -Säuren, β -Säuren, Verhältnis der β -: α -Säuren, Anteil des Cohumulons und des Colupulons (Tab. 1.34, 1.36) und der Hopfenöle (Tab. 1.38). Auf diesem Wege können nicht alle Sorten identifiziert werden, es lassen sich jedoch hiermit ca. 8 verschiedene Sorten bzw. Sortengruppen unterscheiden. Schwierigkeiten ergeben sich bei Mischungen, vor allem bei geringen Beimengungen.

Eine sehr spezifische Analytik ist die Sortenbestimmung mittels Polymerase-Ketten-Reaktion (PCR). Der genetische Fingerabdruck ermöglicht es, ausgehend von Blättern, Dolden und Pellets, eine Sorte zu charakterisieren [217]. Diese Techniken können vor allem bei Sämlingen und Fehsern, also sehr frühzeitig zur Sortenidentifizierung eingesetzt werden. Die genetischen Daten werden nach Cluster- und Hauptkomponentenanalyse für alle möglichen Studien eingesetzt.

Der *Hallertauer Mittelfrühe* hat einen α -Säure-Gehalt im 5-/10-jährigen Mittel von 3,8/4,1%, das Aroma ist fein; er ist der typische „Aromahopfen“. Er liefert einen durchschnittlichen Ertrag von 1250 kg/ha. Er ist gegen Peronospora anfällig, ebenso gegen Welke. Dies führte dazu, dass er praktisch 25 Jahre lang nicht mehr angebaut wurde. Nunmehr ist wieder eine gewisse Menge im Anbau.

Der *Hersbrucker Späthopfen* ist Elsässer Ursprungs. Da er gegen Welke widerstandsfähiger ist als der Hallertauer, fand er in zunehmendem Maße in der Hallertau als Aromahopfen Eingang, doch zeigt er eine große Anfälligkeit gegen Mehltau. Sein α -Säuregehalt liegt im 5-/10-jährigen Mittel bei 2,8/3,2%; das Aroma ist harmonisch und mild. Der Ertrag liegt in der Hallertau bei 1700 kg/ha. Brauversuche lieferten sehr günstige Ergebnisse [218, 219].

Der *Spalter* ist ebenfalls mittelfrüh, von mittelstarkem, doch feinem Aroma und liefert bei Erträgen von 1200 kg/ha α -Säuregehalte im 5-/10-jährigen Mittel von 3,8/4,1%. Er ist ziemlich widerstandsfähig gegen die Welke. Er gehört mit dem Tettlinger und dem Saazer zum sog. „Saazer Formenkreis“.

Die Sorten „Schwetzingen“ und „Tettnanger“ werden als „Deutsche Frühhopfen“ bezeichnet. Sie gehören ebenfalls dem Saazer Formenkreis an; das Aroma ist mittelstark und sehr fein. Der α -Säuregehalt liegt im 5-/10-jährigen Mittel bei 3,7/4,1%, der Ertrag in Tettnang bei 1,4 t/ha.

Die *Perle*, eine Züchtung aus Hüll (Zulassung 1976), vereinte ursprünglich einen hohen α -Säuregehalt von 8–8,5% mit einem kräftig-feinen Aroma. Bei guter Welketoleranz gibt der Hopfen hohe Erträge von 1800 kg/ha. Versuchssude über mehrere Jahre hinweg zeigten die Eignung zur Verwendung als Aromahopfen und damit als Ersatz des Hallertauer Mittelfrühen auf [220, 221]. Sie folgte aber – wie auch die anderen Aromasorten – dem Trend der abnehmenden Bitterwerte, wodurch auch die α -Säure-Gehalte im 5-/10-jährigen Mittel bei 6,6/7,1% liegen. Die Resistenzeigenschaften der mittelspäten Sorte gegen Welke und Peronospora sind gut, gegen Echten Mehltau jedoch gering.

Die Hüller Zuchtsorte *Hallertauer Tradition* (Zulassung 1993) als Ersatz des Hallertauer Mittelfrühen zeichnet sich durch ein deutliches, sehr gutes Aroma aus. Die mittelfrühe Sorte hat α -Säure-Werte im 5-/10-jährigen Mittel von 5,7–6,1%, einen Ertrag von 1850 kg/ha und hat, wie alle Neuzüchtungen gute Resistenzeigenschaften [222, 223].

Die mittelspäte Hüller Sorte *Spalter Select* wurde ebenfalls 1993 zugelassen. Sie sollte die Sorte „Spalt“ ablösen bzw. ergänzen. Sie weist ein sehr gutes Aroma auf, hat einen α -Säuregehalt im 5-/10-jährigen Durchschnitt von 4,7/5,2%. Der Ertrag liegt bei 1900 kg/ha [222, 223].

Die Sorte *Saphir* (2002) ist mittelfrüh und entspricht in ihren α -Säurewerten eher der Sorte „Hallertauer Mittelfrüher“ von 3,2–4,1%. Sie weist ein sehr feines, blumiges Aroma auf und lieferte bei Probesuden sehr gute Ergebnisse, auch bezüglich der Abrundung der Bittere [224]. Der Ertrag liegt bei 1750 kg/ha. Die Widerstandsfähigkeit gegen die wichtigsten Krankheiten ist gut.

Die Hüller Sorte *Smaragd* (2005) ist mittelspät und verzeichnet α -Säurewerte von 4–6%. Das Aroma ist mehr fruchtig/würzig; auch hier waren die Ergebnisse der Probesude gut [225]. Der Ertrag liegt bei 1850 kg/ha. Die Sorte ist gegen Echten Mehltau empfindlich.

Die Hüller Sorte *Opal* (Zulassung 2001, Vertrieb seit 2004) soll höhere Bitterwerte vermitteln, was sich auch in α -Säuregehalten von 5–8% niederschlägt. Das Aroma ist gut, wie auch die Probesude bestätigten [225]. Der Ertrag der mittelfrühen Sorte liegt bei 1850 kg/ha. Die Krankheitsresistenz ist allgemein gut.

Die Bitterhopfen wurden erst Anfang der 1960er Jahre in Deutschland eingeführt. Von diesen ersten Sorten konnten sich „Northern Brewer“ und „Brewers Gold“ behaupten.

Northern Brewer ist ein früher Hopfen mit einem Durchschnittsertrag von 1600 kg/ha. Die α -Säurewerte sind gegenüber früher etwas rückläufig, doch erreichen sie im 5-/10-jährigen Mittel 8,4/9,1%. Das früher kräftige und derbe Aroma hat sich – standortbedingt – verbessert. Durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Welke führte er sich in den kritischen 1970er Jahren auf breiter Basis ein; gegen Peronospora und Echten Mehltau ist die Widerstandsfähigkeit jedoch gering.

Brewers Gold als spätreife Sorte erreichte hohe Erträge von über 2000 kg/ha, die α -Säuregehalte haben sich bei 4,5–6% eingependelt. Das Aroma ist nicht einheitlich; es ist meist sehr kräftig und grob. Die Sorte ist weniger welketolerant als Northern Brewer und ist sehr anfällig gegen Peronospora.

Von den Hochalphasorten wurde die Hüller Zuchtsorte *Magnum* 1993 zugelassen. Sie vermittelt als mittelspäte bis späte Sorte durch ihre sehr hohen α -Säurewerte (bis 16%) sehr hohe Bitterwerte. Die 5-/10-jährigen Mittelwerte an α -Säure liegen bei 13,5–14,0%. Bei mittlerem Aroma hat die Sorte eine gute Lagerstabilität. Sie zeigt eine gute/sehr gute Widerstandsfähigkeit gegen Welke, eine gute gegen Peronospora; sie ist jedoch anfälliger gegen Echten Mehltau. Der Durchschnittsertrag liegt bei 2000 kg/ha.

Die Sorte *Taurus* (ebenfalls aus Hüll) wurde 1995 zugelassen. Sie hat sehr hohe α -Säurewerte (bis 17%), die sich jedoch im 5-/10-jährigen Mittel auf 15,3/15,4% eingespielt haben. Das Aroma wird als mittel bewertet, die Lagerstabilität ist sehr gut. Die Widerstandsfähigkeit gegen Welke und Peronospora ist gut, gegen Echten Mehltau gering. Der Durchschnittsertrag beziffert sich auf 1850 kg/ha.

Zwei weitere Züchtungen sind die Sorten *Merkur* (zugelassen 2001) und *Herkules* (2005), beide von sehr hohen α -Säuregehalten, mittlerem Aroma, guter Lagerstabilität, guter Widerstandsfähigkeit gegen die drei hauptsächlichen Krankheiten und gutem Ertrag (2000–2300 kg/ha) [226].

Nugget ist eine der frühen Hochalphasorten, die 1982 in den USA zugelassen wurde. Sie fand in der Hallertau wegen ihres Ertrages (2200 kg/ha) Eingang; durch ihre hohe Krankheitsanfälligkeit und abnehmenden α -Säuregehalte von ursprünglich bis 13% auf nunmehr im 5-/10-jährigen Mittel 10,6–11,3% verliert die Sorte zunehmend an Bedeutung [227].

Die Eigenschaften einer Hopfensorte wie α -Säuregehalt, Zusammensetzung der Bittersäuren, Hopfenöle und der Polyphenole sowie die Resistenz bzw. Toleranz gegen pflanzliche und tierische Schädlinge sind genetisch festgelegt (s. auch oben). Es sind aber auch die Gegebenheiten eines Anbaugesbietes von Bedeutung, die über Klima und Bodenbeschaffenheit einen sehr starken Einfluss auf die Beschaffenheit der Hopfen und die Ausprägung der Sortenmerkmale ausüben. Es können sich auch Sorten in einem Anbaugesbiet anpassen, wie in der Vergangenheit der ursprüngliche Elsässer Hopfen in Hersbruck und in den 1970er Jahren der Hersbrucker Hopfen in der Hallertau, wo er den von der Welke befallenen Hallertauer Mittelfrühen ersetzte. Der Anbau der US-Sorte Nugget in der Hallertau oder der Hüller Sorte Perle in den USA zeigte, dass die Sorten wohl ihre Charakteristik behielten, aber doch das Anbaugesbiet in einigen analytischen Daten niveaubestimmend war (s. auch Abschnitt 1.4.7.7).

1.4.5

Die Hopfenanbaugesbiete

Die Welthopfenernte lag im Jahr 2005 bei 94.115 t, davon wurden in Deutschland 34466 t geerntet.

1.4.5.1 Die deutschen Anbaugebiete

Die *Hallertau* hat einer Anbaufläche von 17 160 ha und eine Ernte von 28 240 t, entsprechend rd. 3000 t α -Säure. Der Anteil der Aromahopfen lag dabei bei 55%, die mengenmäßig sich in folgender Reihe gruppierten: Perle, Tradition, Hallertauer mfr., Hersbrucker, Select und Saphir (als neue Sorte). Bei den „normalen“ Bitterhopfen dominiert Northern Brewer, bei den Hochalphasorten Magnum, im Abstand gefolgt von Taurus. Nugget macht nur mehr gut 5% dieser Kategorie aus, während die neuen Sorten Merkur und Herkules versprechende Zuwächse zeigen.

Das zweitgrößte Anbaugebiet stellt *Elbe/Saale* mit 1330 ha und knapp 2500 t Erntemenge dar. Es werden allerdings 90% Hochalpha- (hauptsächlich Magnum) und Bittersorten (Northern Brewer) angebaut.

Den dritten Platz nimmt *Tettnang* ein mit 1190 ha und 1700 t Aromahopfen, davon 60% der Sorte Tettnanger und 35% der Sorte Hallertauer.

Spalt ist auf 395 ha und knapp 600 t Erntemenge abgefallen. Der fast reine Aromahopfenanbau verteilt sich auf Select, Hallertauer und Spalter sowie kleinere Mengen der anderen gängigen Aromasorten.

Weiterhin werden in der *Rheinpfalz* kleine Mengen an Aromahopfen, in *Hochdorf* an Hochalphasorten gewonnen.

Die früheren Anbaugebiete Rottenburg/Herrenberg/Weilderstadt („RHW“, Württemberg) sowie Schwetzingen/Sandhausen (Baden) haben den Hopfenanbau eingestellt. Die früher doch bemerkenswerten Gebiete Hersbruck und Jura (einschließlich Kinding) werden der Hallertau zugeordnet.

Noch in den 1990er Jahren wurden die Sorte *Record* als Bitterhopfen sowie die Hüller Zuchtsorte *Hallertauer Gold* angebaut, die jedoch durch die Hoch- α -Sorten eine allmähliche Verdrängung erfuhren, so dass sie heute nicht mehr auf dem Markt sind [204].

1.4.5.2 Die Zertifizierung des Hopfens

Früher war für jedes Anbaugebiet eine bestimmte Sorte typisch. Wirtschaftliche und anbautechnische Überlegungen bewirkten die Einführung einer zweiten Sorte in Hersbruck, Spalt und Tettnang. Dies waren aber stets Aromahopfen. Mit dem Anbau von Bitterhopfen sagt das Anbaugebiet nicht mehr viel aus; es muss daher bei der Kennzeichnung nicht nur nach diesem, sondern auch nach der Sorte unterschieden werden. Diese Verordnung trat 1980 auf der Ebene der Europäischen Gemeinschaft in Kraft.

Dieses Hopfengesetz beinhaltet Folgendes: Die Anbaugebiete in der EU sind gesetzlich bestimmt. Nur der Hopfen, der dort erzeugt wird, kann amtlich gesiegelt werden. Jeder Sack bzw. Rechteckballen erhält eine 2. Bezeichnung „Deutscher Siegelhopfen“. Außerdem sind das Herkunftsland, das Anbaugebiet, der Jahrgang und die Sorte vermerkt. Gleichzeitig mit der Zertifizierung erfolgt eine Bemusterung der Hopfenpartien für die neutrale Qualitätsfeststellung. Weiterhin müssen die in der EU erzeugten Hopfen und die daraus hergestellten Hopfenprodukte sowie die aus Drittlandshopfen produzierten einem stren-

gen und lückenlosen Bezeichnungs- und Zertifizierungsverfahren unterworfen werden. Hopfenprodukte können auch Mischungen aus verschiedenen Sorten bzw. Anbaugebieten sein, wenn eine exakte Deklaration der Prozentanteile gegeben ist. Ferner müssen Chargen-Nummer, Verarbeitungsstätte sowie das Nettogewicht vermerkt sein. Damit ergibt sich ein Schutz gegen Qualitäts- und Sortenverfälschungen, wie auch eine vollständige Rückverfolgbarkeit der Hopfenprodukte bis zum Pflanzler.

1.4.5.3 Anbaugebiete weltweit

Tschechien baut 7830 t Hopfen an; 70% davon kommen aus Saaz, der Rest aus Auscha und Tirschitz. Die Saazer Hopfen haben niedrige α -Säuregehalte von 2,5–4%, wie auch die vergleichbaren deutschen Sorten. Neuere bzw. neue Sorten in Tschechien sind die Aromahopfen Sládek (6,8% α -Säure), Premiant (8,5% α -Säure) und Bor (6,8% α -Säure) sowie die Hochalphasorten Agnus (9,6% α -Säure) und eine kleine Menge Magnum.

Polen hat in der EU die drittgrößte Anbaufläche mit knapp 2300 ha und einer Erntemenge von 3413 t, die sich zu 36% auf Aromahopfen (Hauptsorte Lubelski, 3,9% α -Säure), zu 49% auf Bitterhopfen (Hauptsorte Marynka, 7,4% α -Säure) und zu 15% auf die Hochalphasorte Magnum verteilt.

Slowenien baut auf 1500 ha 2540 t Hopfen an, davon fast nur Aromahopfen, lediglich zu 3% die Hochalphasorte Magnum. Die Aromahopfen verteilen sich zu 2/3 auf die Sorte Aurora (8,5% α -Säure), 15% Steirer Golding (4% α -Säure) und Celeia sowie Bobek.

England hat seine Anbauflächen in den letzten 20 Jahren deutlich verringert; so sank die Erntemenge von 10000 t auf nur mehr knapp 1600 t. Sie verteilt sich auf 65% Aromahopfen und 35% Hochalphasorten. Erstere umfassen hauptsächlich Golding (5,6% α -Säure) und Fuggles (5,1% α -Säure), gefolgt von First Gold (8,5% α -Säure); von den letzteren ist Target (11,0% α -Säure) die Hauptsorte.

Frankreich hat im Anbaugebiet Elsass fast ausschließlich Aromahopfen zu verzeichnen. Hier wird die alte Sorte Strisselspalter (2,0–2,5% α -Säure) langsam und in geringem Umfang durch Hallertauer Tradition ersetzt. Die Provenienz „Nord“, die nur ca. 3% der Fläche ausmacht, hat wohl etwas mehr Hochalphasorten, spielt aber nur eine geringe Rolle.

Spanien hat eine Anbaufläche von 685 ha, auf der fast ausschließlich die Hochalphasorte Nugget (11% α -Säure) und kleine Mengen an Magnum und Columbus angebaut wird.

Die *Slowakei* trägt zum Hopfenanbau in der EU 420 t bei, wobei die Hauptmenge Saazer ist sowie 15% Premiant.

Die *Ukraine* baute 2005 auf 1460 ha 1470 t Hopfen an, von denen 60% Aroma- und 40% Bitterhopfen sind.

In *Russland* werden auf 420 ha 260 t Hopfen, je zur Hälfte Aroma- und Bittersorten angebaut.

Die *USA* bauen in den drei Anbaugebieten insgesamt 25000 t an. Am bedeutendsten ist Washington (Yakima), im weiten Abstand gefolgt von Oregon (Wil-

lamette) und Idaho (Boise). Der Anteil der Aromahopfen macht dabei rund 30% aus, wobei die Sorte Willamette (4,3% α -Säure) dominiert, gefolgt von Cascade (5,6% α -Säure), während die Sorten Sterling, Mount Hood, Golding und Perle weniger stark in Erscheinung treten. Von den Bitterhopfen konnte sich die Sorte Cluster (6,5% α -Säuregehalt) mit knapp 400 t jährlich behaupten. Die Hochalphasorten „CTZ“ (Columbus/Tomahawk/Zeus) machen dabei den Löwenanteil aus, gefolgt von Galena und Nugget, wobei alle diese Sorten bei ca. 12% α -Säure liegen.

China baute 2005 auf 1656 ha 4272 t Hopfen an. In den beiden Anbaugebieten Xinjiang und Gansu machten Aromahopfen ca. 11%, Bitterhopfen 11% und Hochalphasorten ca. 78% aus.

Südafrika verzeichnete 2005 eine Erntemenge von 937 t, doch wurde wegen Vermarktungsproblemen anschließend rund 15% der Fläche stillgelegt. Die Hauptsorte ist die Superalphasorte Southern Star (14,5% α -Säure), gefolgt von Southern Promise (11,5% α -Säure) und Outeniqua (13,7% α -Säure).

Australien betreibt Hopfenanbau in Tasmanien und Victoria. In den letzten 20 Jahren wurde die Anbaufläche zurückgenommen, die Hopfenmenge hat sich so auf rd. 1000 t halbiert. Es werden nur Bitter- (1/3) und Hochalphasorten (2/3) angebaut. Während die bekannte Sorte Pride of Ringwood (8,8% α -Säure) in Tasmanien noch stark vertreten ist, dominieren Super Pride (12,7% α -Säure) und Topaz (16,7% α -Säure) in Victoria.

Neuseeland baute 2006 auf 350 ha knapp 700 t Hopfen an, davon 63% Aromahopfen (bedeutendste Sorte Hallertauer Aroma ca. 7% α -Säure) und 37% Hochalphasorten (Pacific Gem 13–14% α -Säure).

Die Hopfen aus Australien und Neuseeland waren früher im angelsächsischen Raum gern akzeptiert, da sie jeweils in der Hälfte eines „Hopfenjahres“ (Lagerfähigkeit) wieder zur Verfügung standen. Heute hat sich diese Auffassung durch die haltbaren Hopfenprodukte abgeschwächt.

Die Anbauflächen und folglich die Erntemengen sind als Folge von Nachfrageschwankungen, aber auch durch den Witterungsverlauf während der Wachstumsperiode größeren Bewegungen unterworfen. Wohl steigt der Welt-Bierausstoß jährlich weiter an, doch sind die α -Säuregaben vor allem in den Wachstumsländern gefallen.

In etlichen klassischen Hopfenanbauländern – mit Ausnahme Deutschlands und der USA – ist die Anbaufläche stark zurückgenommen worden. Dafür sind in Russland, der Ukraine und vor allem in China steigende Anbauflächen gegeben.

Neue Hopfensorten werden eingeführt und ältere zurückgedrängt, so dass es sich bei den Angaben in diesem Buch nur um eine, d.h. für die Jahre 2004–2006 gültige Angabe handeln kann. Hier wird der Brauer immer wieder auf die Hopfenberichte der großen Firmen angewiesen sein, um den jeweils gültigen Stand zu erfahren.

1.4.6

Krankheiten des Hopfens

Der Hopfen kann während seines Wachstums von pflanzlichen und tierischen Schädlingen befallen werden, die die Ernte eines Hopfengartens und benachbarter Gebiete ganz oder teilweise vernichten oder unbrauchbar machen können [228].

1.4.6.1 Peronospora

Die Peronospora, auch als Rotrost oder falscher Mehltau bezeichnet, wird durch einen Schimmelpilz (*Pseudoperonospora humuli*) hervorgerufen, der sich in den Bodentrieben, in den Blättern, den Seitentrieben und an den Dolden entwickelt. Der Pilzüberzug bewirkt ein Absterben der Triebe und Blätter, ein Verkümmern der Blütenstände, die damit nicht zur Ausbildung kommen und abfallen. Bei Spätbefall sind die Dolden rotbraun gescheckt oder ganz rotbraun gefärbt.

Die Bekämpfung dieses Pilzes geschieht am wirksamsten durch die Züchtung und den Anbau toleranter Sorten, wie beispielsweise die Hüller Züchtungen. Befallene Pflanzenteile müssen entfernt werden. Die chemische Bekämpfung sieht vor, der Infektion beim Auftreten der ersten kranken Triebe, dann in wöchentlichem Abstand durch Spritzungen zu begegnen, ebenso beim beginnenden Anflug bei der Vollblüte und bei der Ausdoldung. Hierfür finden Kupferspritzmittel (Wirkungssubstanz Kupferhydroxid), schwefelhaltige Kupferspritzmittel und organische Wirkstoffe Verwendung. Besondere Vorsicht ist bei feuchter Witterung geboten, da sich die Nässe zwischen den Adern der Blätter sammelt und damit das Pilzwachstum fördert.

Frühbefallene Pflanzen erbringen keine braufähige Ware, Spätbefall bewirkt eine Qualitätsminderung des Hopfens, die bis zum fertigen Bier z. B. durch einen kratzigen Geschmack feststellbar ist.

1.4.6.2 Echter Mehltau

Der echte Mehltau wird durch einen kryptogamen Parasiten (*Spacrotheca humuli Burr*) hervorgerufen. Die Oberfläche der Blätter wird von einem weißen Pilzbelag überzogen, ebenso werden Seitentriebe und Blüte befallen. Letztere sind völlig zerstört, es ist keine Ausdoldung mehr möglich. Ein Spätbefall zur Zeit der Ausdoldung führt zu Missbildungen an den Dolden, die sich rötlichbraun verfärben.

Der Erreger, der am besten bei feuchter Witterung gedeiht (England, Belgien) wird chemisch mit schwefelhaltigen Mitteln, aber auch mit kupfer-schwefelhaltigen Produkten, wie z. B. für Peronospora üblich, bekämpft.

1.4.6.3 Botrytis

Botrytis cinerea Pers tritt teilweise zusammen mit der Gallmücke auf; sie befällt die Dolden mit Pilzfäden, die dann eine rotbraune Färbung hervorrufen. Die

Doldenspitzen werden auch bei Gallmückenbefall rot und sterben ab; vielfach siedelt sich anschließend *Botrytis* an.

Die Bekämpfung erfolgt vorbeugend zum Zeitpunkt der Blüte mit wirksamen Fungiziden.

1.4.6.4 Die Welke

Sie wird durch die Pilze *Verticillium alboatrum* und *Verticillium dahliae* hervorgerufen. Die Pilze dringen in die basalen Teile der Pflanze, besonders in die Sommerwurzeln ein und unterbinden durch Verstopfung der Gefäße die Wasserzufuhr, so dass die befallenen Pflanzen verwelken. Auch die vom Pilz abgeschiedenen Toxine spielen eine Rolle.

Die welkebefallenen Pflanzen werden meist erst Mitte Juni bemerkt; bis zur Ernte erkranken noch laufend weitere Pflanzen. Sie sterben meist völlig ab.

Mit Pflanzenresten wird der Pilz in den Boden zurückgebracht, wo er ein überwinterrungsfähiges Dauermycel bildet.

Das Auftreten der Welke ist von der Bodenbeschaffenheit abhängig; Böden die ein gutes Wasserhaltevermögen haben sind anfälliger als sandige Böden; hohe Bodentemperaturen im April bis Juni bedingen einen geringeren Befall.

Die Bekämpfung ist mehr auf indirekte Mittel angewiesen: den Anbau von welketoleranten Sorten, eine sachgemäße Düngung (Überdüngung mit Stickstoff ist zu vermeiden, ebenso späte Salpetergaben oder Mineralstoffdüngung direkt auf den Stock), Bodenbearbeitung und Unkrautbekämpfung (Unkräuter können die Krankheit übertragen), keine Kompostierung welkekranker Reben, Verwendung gesunden Fehsermaterials.

1.4.6.5 Die Fusariumwelke

Sie zeigt ein ähnliches Krankheitsbild wie die Welke. Sie wird durch Bodenverdichtung und stauende Nässe gefördert.

1.4.6.6 Die Hopfenblattlaus

Die Hopfenblattlaus ist sehr weit verbreiteter tierischer Schädling. Triebe und Blätter verkümmern durch die Saugtätigkeit der nur an der Unterseite befindlichen Läuse. Die Pflanzen bleiben in der Entwicklung zurück und bringen nur einen spärlichen Doldenertrag. Im Gefolge der Hopfenblattlaus treten die Rußtaupilze auf, die sich von den zuckerhaltigen Ausscheidungsprodukten der Läuse ernähren.

Die Pilze rufen die „Schwärze“ an Blättern, Trieben, Blüten und Dolden hervor. Es sind große Ertragseinbußen (bis 75%) und qualitative Nachteile bei den Dolden zu beobachten. Die Bekämpfung der Blattlaus erfolgt mit chemischen Mitteln (organische Phosphorverbindungen, Insektizide, Carbamate und chlorierte Kohlenwasserstoffe).

1.4.6.7 Die Hopfenspinmilbe

Die auch Rote Spinne genannte Hopfenspinmilbe tritt schon ca. Mitte Mai auf; auch in der Folgezeit begünstigt eine warme, trockene Witterung ihr Auftreten. Leichte bis mittelschwere Böden sind anfällig. Der entstehende Schaden wird als Kupferbrand bezeichnet: Die Blätter vertrocknen durch die Saugtätigkeit der Milben und verfärben sich kupferbraun. Die Dolden schließen sich nicht mehr, sie verfärben sich kupferrot. Der Schaden schreitet so rasch voran, dass eine vorzeitige Ernte erforderlich wird. Der Befall äußert sich in einem Ertragsrückgang und in einer deutlichen Qualitätsverschlechterung der Hopfen.

Die Bekämpfung der gegen Mittel auf Phosphorsäureesterbasis resistent gewordenen Schädlinge erfordert Kontaktpräparate, deren Wirkung genau zu kontrollieren ist.

Weitere Schädlinge sind der Liebstöckelrüssler, der Hopfen-, Mais- und Hirsezünsler, der Hopfenwurzelspinner, der Erdfloh, die Gallmücke, die Engerlinge und Larven des Maikäfers, der Drahtwurm, der Kartoffelbohrer, der Schattenwickler, die Erdraupe u. a. m. Die Bekämpfung erfolgt z. T. mit den bekannten Insektiziden, die teilweise auch systemisch wirken, d. h. sie dringen in die Pflanzengefäße ein und werden von dort von den Insekten aufgenommen.

1.4.6.8 Die Kräuselkrankheit

Sie wird durch Zinkmangel hervorgerufen: Die Blätter sind gelblich verfärbt, verformt und werden brüchig. Mit Hilfe von zinkhaltigen, organischen Peronosporabekämpfungsmitteln können die Auswirkungen der Krankheit abgeschwächt werden.

1.4.6.9 Doldensterben

Das Doldensterben, bei dem die Dolden kurz vor der Reife rotbraun und flattrig werden, stellt eine physiologische Störung dar. Sie ist auf ungünstige Wachstumsgegebenheiten zurückzuführen; es kommt dann als Zeichen der Schwäche zu einer *Cladosporium*-Infektion.

Die Betrachtung der geschilderten Bekämpfungsmaßnahmen macht deutlich, welches Maß an Fleiß, Sachkenntnis und Kosten erforderlich ist, um eine gesunde Hopfenpflanze bis zur Ernte zu führen.

Die angegebenen Mittel zur Bekämpfung von Hopfenkrankheiten oder Schädlingsbefall können nur einer groben Orientierung dienen. Sie müssen in den Hopfen bauenden Ländern sowie in den Ländern, in welchen der Hopfen bzw. das Hopfenprodukt eingesetzt werden soll, zugelassen sein. Bei der Zulassung wird die Wirksamkeit und Unbedenklichkeit für das Erntegut überprüft.

Der ordnungsgemäße Pflanzenschutz muss aus ökologischen und ökonomischen Gründen jeweils nach Bedarf erfolgen. Die richtigen Präparate und der optimale Einsatzzeitpunkt werden von den Beratungsstellen ermittelt. Für jedes Produkt gibt es Angaben, welche Zeitspanne zwischen der letzten Spritzung und der Hopfenernte mindestens eingehalten werden muss. Ein „Frühwarndienst“

ermittelt z. B. das Auftreten von Pollenflug und empfiehlt dann die Spritzung. Zusätzlich zum „chemischen“ Pflanzenschutz kann die „biologische“ Schädlingsbekämpfung durch Ansiedlung von tierischen Nützlingen getätigt werden. Ein entscheidender Faktor ist die Resistenz oder (mindestens) die Toleranz der Hopfensorten gegen die geschilderten Krankheiten. Naturgemäß spielen auch Klima, Bodenbeschaffenheit und Düngung eine Rolle.

Neben den Pestizidrückständen in Hopfen interessiert der Verbleib von Pestiziden in Hopfenprodukten. Untersuchungen an deutschen Hopfen haben gezeigt, dass die in der Höchstmengen-Verordnung festgelegten Toleranzwerte bei Kupfer nicht erreicht werden, bei allen anderen Mitteln weit darunter liegen, z. T. nicht mehr nachweisbar sind [202].

1.4.7

Chemische Zusammensetzung des Hopfens

Die grobe Zusammensetzung des Hopfens ist durchschnittlich die in Tab. 1.33 gezeigte.

Tab. 1.33 Zusammensetzung des Hopfens

Wassergehalt	10–11%
Gesamtharze	10–25%
Hopfenöle	0,4–2,0%
Lipide und Wachse	3%
Eiweiß	12–22%
Polyphenole	4–14%
Kohlenhydrate	2–44%
Mineralstoffe	7–10%
Cellulose	10–17%

Diese Werte weichen je nach Hopfensorte, Anbaugesbiet, Erntezeitpunkt, Trocknung und Lagerung des Hopfens mehr oder weniger stark ab.

1.4.7.1 Wassergehalt

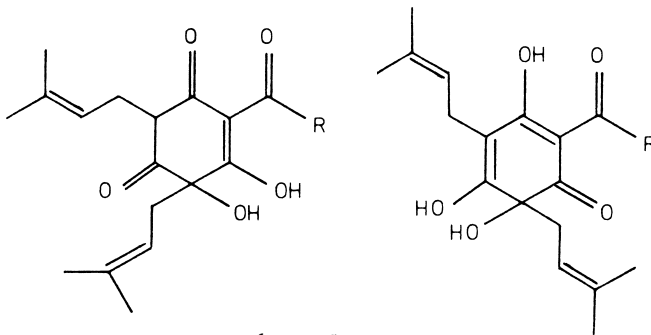
Der Wassergehalt des verpackten Hopfens soll, um der guten Lagerfähigkeit willen, bei 10–11% liegen. Zu niedrige Wassergehalte fördern ein Zerblättern der Hopfen; es treten Lupulinverluste auf. Eine Feuchtigkeit über 12% beschränkt die Lagerfähigkeit des Hopfens; er wird leicht warm und verliert an Qualität wegen des vermehrten Wachstums von Mikroorganismen und der Gefahr der Oxidation und Polymerisation der Bitterharze und des Hopfenöls.

Der frisch gedarrte Hopfen hat einen sehr ungleichen Wassergehalt innerhalb ein und derselben Dolde. Die Blätter außen und der Stiel sind sehr trocken, die Blätter innen und vor allem die Spindel ist feuchter. Dies kann bei einem durchschnittlich zu hohen Wassergehalt Mikroorganismenwachstum begünstigen.

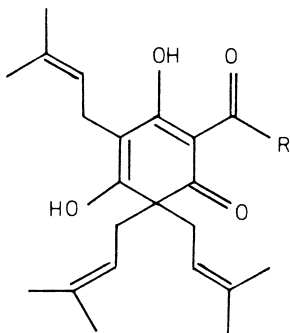
Hopfenpulver haben verschiedentlich sehr niedrige Wassergehalte von 3–7%.

1.4.7.2 Hopfenbitterstoffe

Diese sind in einer Menge von 10–30% vornehmlich in den Lupulindrüsen enthalten. Sie wurden früher nach Wöllmer fraktioniert bestimmt. Ihre Gesamtmenge, die sog. „Gesamtharze“ sind extrahierbar mit Äther und löslich in kaltem Methanol. Sie bestehen aus einer Vielzahl von Produkten. Ihre weitere Fraktionierung mittels Hexan-Extraktion umfasst die „Gesamtweichharze“; der unlösliche Rückstand sind die Hartharze [229, 230]. Durch Fällung als Bleisalz in Methanol werden die α -Säuren (Humulone) erhalten. Der Rest sind β -Säuren (Lupulone) und unspezifische Weichharze. Diese lassen sich bestimmen nach der Analyse der β -Säuren durch den Differenzwert.



(1) Humulon (α -Säure)



(2) Lupulon (β -Säure)

Die Analyse wird heutzutage in dieser Form nicht mehr durchgeführt. Aus Gründen, die später (Abschnitt 1.4.7.3) dargelegt werden, interessieren nur mehr die α -Säuren, die nach der konduktometrischen Methode mittels Bleiacetat (KW) ermittelt werden [231]. Mittels HPLC lassen sich α -Säuren und β -Säuren exakt bestimmen.

Die α -Säuren [232–234] bestehen aus fünf Homologen, die sich in ihren Seitenketten (R) am C-2-Atom unterscheiden [235, 236].

Das Humulon ist kristallisierbar; sein Schmelzpunkt liegt bei rund 65 °C. Nach den pK-Werten von 5,5 (Humulon), 4,7 (Cohumulon) [237] und 5,7 (Adhumulon)

sind die α -Säuren nur schwach dissoziiert. Demzufolge ist die Löslichkeit in Wasser oder Würze nur gering: bei Kochtemperatur lösen sich bei pH 5,9 nur 480 mg/l, bei pH 5,2 nur 84 mg/l [232]. Der pH-Abfall während der Gärung bewirkt unter pH 4,8–5,0 ein Unlöslichwerden der α -Säuren, wodurch diese an den sich bildenden Oberflächen der Kohlensäure und der Hefe abgeschieden werden. Wenngleich das Cohumulon eine bessere Löslichkeit aufweist als die beiden anderen Homologen, so wirkt sich doch ein niederer oder höherer Gehalt desselben nicht auf die Bitterstoffausbeute eines Hopfens aus. Die α -Säuren werden während des Würzekochens in ihre Isomerisierungsprodukte, die Iso- α -Säuren übergeführt, die in Bier beständig sind und die die Bittere des Bieres zum überwiegenden Teil bestimmen. Diese Isohumulone haben einen pK-Wert von ca. 3,4; ihre Löslichkeit beträgt bei pH 5,0 rund 2000 mg/l [238].

Die Menge der α -Säuren ist abhängig von Sorte, Provenienz, Jahrgang, vom Zeitpunkt der Ernte, von der Behandlungsweise und vom Alter des Hopfens. Sie schwankt mit Werten von 2–18% in weiten Grenzen. Auch der Anteil der einzelnen Humulon-Analoga variiert. Er ist ein genetisches Merkmal der einzelnen Hopfensorten, wird aber auch von anderen Faktoren beeinflusst (s. Abschnitt 1.4.7.5).

Durch Oxidation gehen die α -Säuren über in ihre Weichharze, die nicht definiert sind und die einen geringeren Bitterwert haben.

Die β -Säuren [232, 233, 239, 240] bestehen ebenfalls aus 5 Homologen. Im Gegensatz zu den α -Säuren sind sie nicht löslich. Sie haben damit keinen Bitterwert. Erst ihre Oxidationsprodukte sind in Würze und Bier beständig. β -Säuren sind kristallisierbar; ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 92 °C.

Der Gehalt an β -Säuren der verschiedenen Hopfensorten und Provenienzen liegt, in Abhängigkeit von den oben genannten Faktoren bei 3–5%; die Verteilung der Homologen ist dadurch gekennzeichnet, dass das Colupulon einen um 50–70% höheren Anteil aufweist als das Cohumulon des entsprechenden Hopfens [241].

Mittels hochauflösender HPLC und DAD (Dioden Array Detector) gelang es neben den bekannten Homologen der α -Säure noch fünf weitere Humulone und neben den β -Säuren zwei weitere Lupulone zu erfassen. Diese „Nebenbittersäuren“, die bei den α -Säuren 3–5% deren Menge ausmachen, waren dazu gedacht, mit zur verfeinerten Sortenabstimmung herangezogen zu werden. Manche Sorten wie z. B. Perle und Northern Brewer, Nugget und Magnum, aber auch Select und Tradition unterschieden sich bei den „Neben- α -Säuren“ stärker als z. B. nur bei Cohumulon [242].

Die Weichharze umfassen sowohl die Oxidationsprodukte der β als auch der α -Säuren. Ihre Menge liegt im frischen Hopfen bei 4–6%. Sie werden meist nicht für sich ermittelt, sondern bilden zusammen mit den β -Säuren den β -Anteil. Dieser beträgt 8–10%.

Die Weichharze frischen Hopfens beinhalten geringe Mengen an 6-Deoxy-Humulonen [243, 244], die Zwischenprodukte der Biosynthese der α - und β -Säuren darstellen.

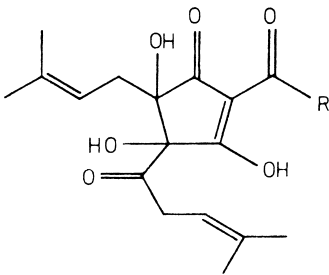
Es ist noch nicht ganz geklärt, ob bei der Biogenese der Bitterstoffe zunächst die β -Säuren gebildet werden und aus diesen über das Desoxyhumulon die

α -Säuren entstehen oder ob der Biosyntheseweg über das Desoxyhumulon als gemeinsamer Vorstufe der α - und β -Säuren verläuft. Da der Quotient β -Säuren: α -Säuren während der Reifungsphase abnimmt, ist zu vermuten, dass zuerst die β -Säuren gebildet werden und dann erst die α -Säuren. Untersuchungen über die Lupulindrüsen von Hopfenblättern bestätigten diese Annahme [282].

Die Abnahme des Quotienten β : α lässt sich anhand der mittelspäten Sorte „Smaragd“ im Jahr 2006 sehr gut darstellen [245]:

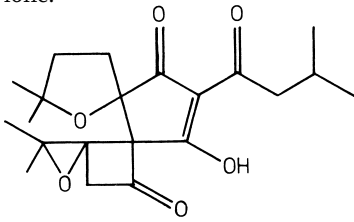
Datum	16. 8.	22. 8.	29. 8.	5. 9.
Verhältnis β : α -Säure	2,57	1,52	1,20	0,85

Ein Oxidationsprodukt der α -Säuren ist das *Humulinon* (3), das allerdings nur durch starke Oxidationsmittel im alkalischen Milieu gebildet wird [246, 247].

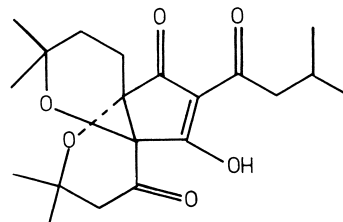


(3) Humulinon

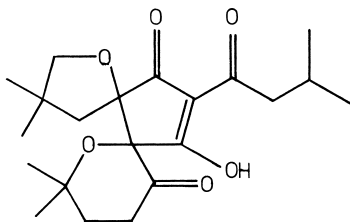
Andere Oxidationsprodukte sind Strukturen, von denen einige in den Formeln (3–6) dargestellt sind; sie haben weniger Bittere als Isohumulon, zeigen aber eine gute Löslichkeit in Wasser [248]. Die Bittere ist etwa 1/3 derjenigen der Isohumulone.



(4)

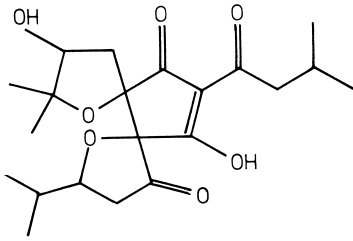


(5)

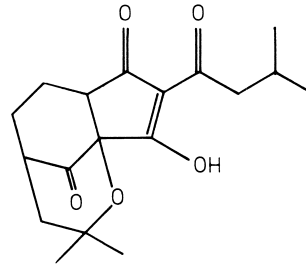


(6)

(4–6) Oxidationsprodukte der α -Säuren (Abeo-Isohumulone), s. auch (7) und (8)

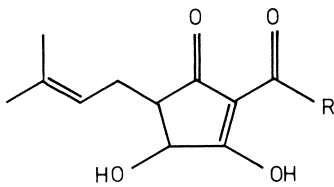


(7) Abeo-Isohumulon I



(8) Abeo-Isohumulon II

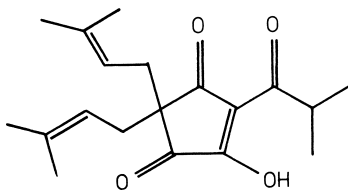
In stark oxidierten Hopfen kommen die nicht bitteren *Humulinsäuren* (9) vor, die aber im Bier nur in Spuren nachzuweisen sind [249].



(9) Humulinsäuren

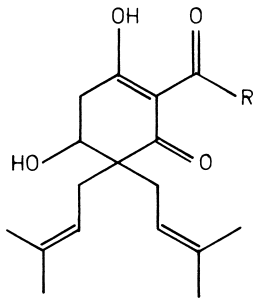
Bei der Oxidation der α -Säuren, z. B. während der Lagerung oder während des Würzekochens treten eine Reihe von Spaltprodukten auf [250, 251], die für sich keinen typischen Hopfengeruch entwickeln, die aber alle zusammen das Bieraroma beeinflussen können. Einige dieser Substanzen kommen auch im Hopfenöl vor [252].

Die Oxidationsprodukte der β -Säuren sind weitergehend definiert als die der α -Säuren. Das *Hulupon* (10) ist auch als δ -Säure bekannt [253]. Es hat einen pK-Wert von 2,5 [254] und ist gut in Würze und Bier löslich, dem es einen kräftig bitteren Geschmack verleiht. Es kommt im frischen Hopfen nur in einer Menge von 0,5% vor; im gealterten Hopfen erreicht es 3–4% [255].

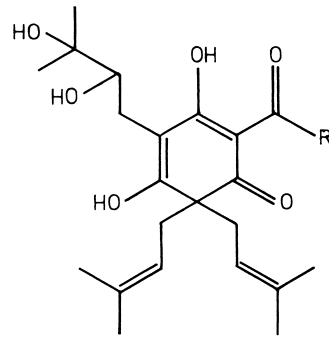


(10) Hulupon

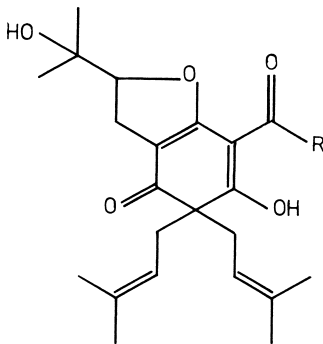
Andere Produkte der Oxidation der β -Säuren sind die *Lupdeps* (11), *Lupdole* (12), *Lupoxe* (13) und *Lupdoxe* (14) [256–258]. Sie haben eine gute Löslichkeit in Würze und Bier und erreichen etwa 1/3–1/2 der Bittere der Iso- α -Säuren.



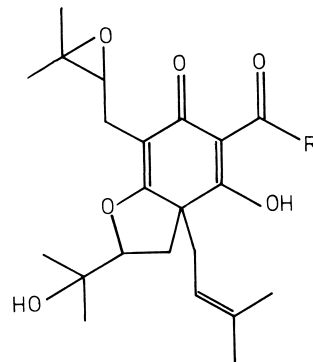
(11) Lupdepin



(12) Lupdoloside



(13) Lupoxone



(14) Lupoxone

Die *Hartharze* (γ -Harze) die bei der Hexanextraktion als unlöslich anfallen, lassen sich weiter unterscheiden in die von der α -Säure abstammenden δ -Harze, die eine Bittere von 12–22% der Iso- α -Säure haben [259], in die Hulumulone, die praktisch keinen Bitterwert verzeichnet sowie in die Abeo-Isolumulone. Diese letzteren haben nur eine schwache Bitterkraft; sie kommen im Hopfen in Mengen von 0,5–1,15% [260], im Bier höchstens von 6 mg/l vor. Es werden ihnen schaumpositive Eigenschaften zugeschrieben [261].

Das ε -Harz, das sich von den β -Säuren ableitet ist wasserunlöslich [262].

1.4.7.3 Der Bitterwert des Hopfens

Er errechnet sich nach Wöllmer aus der α -Säure und den anderen bitternden Bestandteilen. Wöllmer hat aufgrund von Kochversuchen mit den einzelnen Fraktionen deren Bittergeschmack bestimmt [263]. Er fand, dass die α -Säure etwa neunmal so bitter war wie der β -Anteil (also β -Säure und Weichharze) und dass die Hartharze fast keine Bitterkraft entwickelten. Aufgrund dieser Beobachtung führte er die folgende Formel ein:

$$\text{Bitterwert} = a + \beta/9 .$$

Die vorausgegangene Beschreibung der einzelnen Bittersäuren und der Weichharze bestätigt die Richtigkeit der seinerzeitigen Beobachtungen: Wenn die α -Säure (als Iso- α -Säure) einen Bitterindex von 100% ergibt, die β -Säure aufgrund ihrer Unlöslichkeit den Wert 0, so haben die α - und β -Weichharze im Durchschnitt 33% des Bitterwerts der α -Säure.

Unter der Annahme, dass im frischen Hopfen der β -Anteil nur 1/3 Weichharz enthält, lässt sich die Formel auch rechnerisch erklären [264, 265].

$$\text{Bitterwert} = a + \beta/3 \times 3 = a + \beta/9 .$$

Die Formel hat aber nur bei frischem Hopfen Geltung, wenn der Hartharzgehalt nicht über 15% des Gesamtharzes ausmacht [207]. Bei der Alterung des Hopfens nimmt der α -Säuregehalt ab. Dies ist analytisch leicht bestimmbar. Es nimmt aber auch der β -Säuregehalt ab, der im Volumen des β -Anteils nicht eigens für sich ermittelt wird. So verschiebt sich also das Verhältnis von der β -Säure zu den Weichharzen, wodurch der bitternde Anteil zunimmt. Dies lässt sich aber schlecht berechnen, da die entstehenden Oxidationsprodukte einen niedrigeren pK-Wert, d. h. eine bessere Löslichkeit in Würze und Bier haben.

Wie die Tab. 1.34 zeigt, liegt der β -Anteil der meisten kontinentalen Aroma- und Bitterhopfen bei 7,2–8,6%. Es macht also der Wert $\beta/9$ etwa 0,9–1,0% aus; die Differenz ist wohl vernachlässigbar. Infolge der relativen Konstanz des β -Anteils kann bei der Bitterwertermittlung und der Bestimmung der Hopfengabe mit dem α -Säuregehalt des frischen Hopfens allein gerechnet werden.

Wenn auch diese Analyse heutzutage nicht mehr durchgeführt wird, so sind doch beispielhaft die Daten nach der Wöllmer Analyse von Hallertauer Mittelfrühem, Hallertauer Northern Brewer und Perle in Tab. 1.34 dargestellt.

Nachdem nun die bei der Alterung entstehenden Produkte durch den Übergang der nichtbitternden β -Säuren zu den bitternden Weichharzen einen Ausgleich des Verlusts an Bitterwirkung der α -Säure ergeben und die Produkte zu-

Tab. 1.34 Bitterstoffgehalte (nach Wöllmer) einiger Hopfensorten [220, 267]

Sorte	Hallertauer Mf.	Northern Brewer	Perle
Gesamtharz %	17,4	21,3	20,6
α -Säure %	5,6	10,6	8,2
β -Anteil %	9,4	8,2	9,1
Hartharz %	2,4	2,5	3,3
in % des Gesamtharzes			
α -Säure	32,2	49,8	39,8
β -Anteil	54,0	38,5	44,2
Hartharz	13,8	11,7	16,0
α -Säure: β -Anteil	1:1,68	1:0,77	1:1,12

nehmend „bierlöslicher“ werden [268], ist es gerechtfertigt mit dem α -Säuregehalt des frischen Hopfens so lange zu rechnen, bis dieser um ca. 25% abgenommen hat. Erst dann sind Korrekturen anzubringen [269].

In diesem Falle, bzw. wenn eine Brauerei gezwungen ist bereits gealterten Hopfen aufzukaufen, empfiehlt sich die Bestimmung des Universellen Bitterwertes [270].

Die vorstehend geschilderte Vereinfachung, den Hopfen allein nach dem α -Säuregehalt zu bewerten, hat die Wöllmer-Analyse entbehrlich werden lassen. Es fehlen aber Daten über den β -Anteil bzw. die Weichharze und die Hartharze. In Forschungslaboratorien könnte aber bei Kenntnis der mittels HPLC bestimmten α - und β -Säuren die Wöllmer-Analyse in Weich- und Hartharze weiter unterscheiden.

Einen Hinweis auf Weichharze gibt bereits der Faktor „ α -Säuren nach Konduktometer: α -Säuren nach HPLC“. Er ist bei Aromahopfen höher als bei Bittersorten wie Tab. 1.35 zeigt.

Tab. 1.35 Verhältnis α -Säure nach Konduktometer und nach HPLC [271]

Sorte:	Haller-tauer	Hers-brucker	Tradition	Select	Saphir	Smaragd	Perle
α -KW: α -HPLC	1,16	1,18	1,12	1,18	1,30	1,17	1,17
Sorte:	Tett-nanger	Northern Brewer	Magnum	Taurus	Merkur	Herkules	Nugget
α -KW: α -HPLC	1,15	1,15	1,09	1,08	1,06	1,09	1,09

Es wurde bei den Sorten mit höherem Faktor eine bessere Geschmacksqualität gefunden. Hiermit wird die Bedeutung der Weichharze wieder bestätigt (s. auch Abschnitt 1.4.9.6).

1.4.7.4 Die bakteriostatische Wirkung der Hopfenbitterstoffe

Die Bittersäuren und Weichharze haben auch eine technologische Bedeutung wegen ihrer hemmenden Wirkung auf verschiedene Mikroorganismen. Die Hopfenbitterstoffe sind ganz allgemein toxisch gegen grampositive Bakterien und zwar umso mehr, je tiefer Würze- und Bier-pH sind [272]. Auch die zur Biologischen Säuerung verwendeten Milchsäurebakterien des Malzes sind empfindlich gegen Hopfenbitterstoffe (s. Abschnitt 1.3.10).

Untersuchungen zeigten, dass α -Säuren um den Faktor 3–4 antimikrobiell wirksamer sind als Iso- α -Säuren [273].

Auch gewisse pathogene Keime unterliegen der bakteriostatischen Kraft des Hopfens wie z. B. die Erreger der Tuberkulose [274].

Der Versuch, die bakteriostatische Kraft der Hopfenbitterstoffe in einer Formel auszudrücken hat kaum eine praktische Bedeutung erlangt [275]. Sie hängt

logischerweise vom pH des Milieus, von der Art der Organismen und vom Grad ihrer Entwicklung ab.

1.4.7.5 Die Bitterstoffgehalte verschiedener Hopfen

Wie schon erwähnt hängen die Bitterstoffgehalte von Hopfen von einer Reihe von Gegebenheiten ab: Genetische Einflüsse bestimmen die Höhe des α -Säuregehalts, der β -Fraktion, den Quotienten zwischen beiden (β -Anteil: α -Säure) sowie das Verhältnis der Homologen der α -Säure und als Folge auch der Homologen der β -Säure [267, 276, 277].

Je nach der absoluten Höhe des α -Säuregehalts oder seinem Anteil am Gesamtharz wird unterschieden zwischen Bitterhopfen und Aromasorten. Einen Überblick gibt Tab. 1.34 für Sortimente aus den frühen 1980er Jahren. Tabelle 1.36 gibt

Tab. 1.36 Bitterstoffgehalte verschiedener Hopfensorten*

Sorte	α -Säuren	β -Säuren	β/α	Cohumulon	Adhumulon	n-Humulon	Columulon	Adlumulon	n-Lumulon	Xanthohumul
Aromahopfen										
Hallertauer Mittelfrüher	4,3	3,9	0,91	19,9	12,7	67,4	39,4	12,2	48,4	0,30
Hallertauer Tradition	6,1	5,2	0,86	25,9	15,4	58,7	45,9	13,4	40,7	0,40
Hersbrucker Spät	3,2	4,8	1,50	20,7	18,2	61,1	36,6	16,0	47,4	0,20
Opal	6,5	4,5	0,69	13,3	13,8	72,4	29,6	10,4	63,0	0,40
Perle	7,1	3,6	0,50	32,8	15,6	51,6	51,4	13,8	34,8	0,45
Saphir	3,6	5,6	1,55	11,8	9,1	79,1	42,7	12,2	45,1	0,35
Smaragd	5,0	4,6	0,92	14,0	11,5	74,5	29,8	13,1	57,1	0,25
Spalter	4,1	3,7	0,91	24,8	13,0	62,2	42,6	12,2	45,2	0,30
Spalter Select	5,2	4,0	0,77	22,1	14,1	63,8	41,5	13,5	45,0	0,40
Tettnanger	4,1	3,7	0,91	26,0	14,0	60,0	44,0	13,1	42,9	0,35
Bitterhopfen										
Halltauer Magnum	14,0	6,1	0,44	19,9	12,0	68,1	38,2	10,1	51,7	0,45
Hallertauer Merkur	12,4	6,2	0,50	15,7	10,7	73,6	39,2	11,6	49,2	0,30
Hallertauer Taurus	15,4	5,4	0,35	19,2	13,4	67,4	40,5	12,8	46,7	0,95
Herkules	14,5	4,7	0,32	30,4	13,2	56,4	51,6	12,4	36,0	0,70
Northern Brewer	9,1	4,6	0,50	27,4	10,5	62,1	48,1	12,1	39,8	0,60
Nugget	11,3	4,3	0,38	24,3	15,3	60,4	48,8	16,6	34,6	0,60

α -, β -Säuren; Xanthohumul in % lfr.; Analoga in % der α - bzw. β -Säuren

* Mitteilung LFL Institut für Hopfenforschung Hüll 2007

dagegen einen Überblick über die heute verfügbaren Aroma-, Bitter- und Hoch- α -Sorten [202].

Es zeigt sich aus Tab. 1.34, dass die Bitterhopfen einen etwas höheren Gesamtharzanteil haben, vor allem einen höheren α -Säuregehalt, der bei den „Hoch- α -Sorten“ mehr als das Dreifache der Aromahopfen erreicht. Das Verhältnis von α -Säuren: β -Anteil liegt bei Aromahopfen bei 1:1.6, bei Bitterhopfen bei 1:1 und darunter. Die Aromasorte Perle reiht sich von diesem Merkmal (aber auch hinsichtlich des Cohumulonanteils von 30%) nicht in die „Aromagruppe“ ein.

Die moderne Analytik (mit der aufwändigeren HPLC) gibt die Menge der α -Säuren und ihrer Homologen an. In die Bewertung von Hopfensorten geht nunmehr das Verhältnis von β : α -Säuren ein, das bei Aromahopfen zwischen 0,8–1,5 und bei Bittersorten zwischen 0,35 und 0,5 liegt.

Die Gehalte an Humulon, Cohumulon und Adhumulon sind ebenfalls sortentypisch (Tab. 1.36), aber auch die Anteile der entsprechenden Homologen des Lupulons.

Die herkömmlichen Aromasorten wie Hallertauer, Hersbrucker, Spalter und Tettninger liegen bei Anteilen von Cohumulon von 20–26% [278], die Sorten Select und Tradition bei 22–26% und die Neuzüchtungen Saphir, Opal und Smaragd bei 12–14%. Bei den Bitterhopfen war Brewers Gold mit 47% klassisch am höchsten [281], während Northern Brewer mit 27% im Mittelfeld liegt und die Neuzüchtungen Merkur, Taurus und Magnum mit 16–20% so niedrig sind wie Aromahopfen. Der Colupulonanteil ist schwieriger zuzuordnen; er liegt grob bei Bittersorten etwas höher als bei Aromahopfen.

Dies wurde durch Versuche mit Hopfen unterschiedlichen Cohumulon-Anteils bestätigt. Biere aus Hopfen mit 45% Cohumulon hatten eine höhere Bittere als solche mit Hopfen mit nur 20%. Es zeigten aber letztere Biere bessere Schaumeigenschaften [280].

Die Bitterstoffmenge aber auch der α -Säuregehalt hängen vom *Reifestadium* des Hopfens ab. Eine zu frühe Pflücke kann Verluste an beiden Merkmalen von bis zu 20% erbringen; eine verspätete Ernte über den Normalzeitpunkt hinaus verringerte die α -Säure um ca. 10%. Der Cohumulonanteil, der zum günstigsten Zeitpunkt einen Maximalwert von fast 25% erreichte, fiel nach beiden Seiten auf unter 20% ab [281].

Bei Jahrgängen mit ungünstiger Witterung, wie z.B. 2006 nahm der α -Säuregehalt aller Sorten tendenziell mit späterem Erntezeitpunkt zu [282].

Es waren aber insgesamt die Cohumulonwerte sortentypisch sehr stabil [281, 204].

Während der Vegetationszeit spielen viele Momente eine Rolle für die Ausbildung der Bittersubstanzen: die Düngung, die Niederschläge, die Sonnenscheindauer. Gerade während der letzten Jahre waren erhebliche Schwankungen der α -Säuregehalte zu beobachten (Tab. 1.37) [245].

Die Witterungsverhältnisse wirken sich in Europa etwa im gleichen Sinne aus; 2003 und 2006 zeigten deutliche Einbrüche der α -Säuregehalte.

Die Trocknung des Hopfens übt über die Parameter Temperatur, Luftgeschwindigkeit und Trocknungszeit bzw. Ausmaß des Trocknens einen Einfluss

Tab. 1.37 α -Säurewerte in verschiedenen Jahren [245]

Jahrgang	2004	2005	2006
Aromasorten			
Ha Hallertauer	4,3	4,4	2,4
Ha Hersbrucker	3,0	3,5	2,2
Ha Saphir	3,4	4,1	3,2
Ha Perle	6,4	7,8	6,2
Ha Select	4,9	5,2	4,3
Ha Tradition	6,3	6,3	4,8
Tettnanger Tettnanger	4,7	4,5	2,2
Tettnanger Hallertauer	5,0	4,8	2,6
Spalter Spalter	4,4	4,3	2,8
Bitterhopfen			
Ha Northern Brewer	9,8	9,8	6,4
Ha Magnum	14,8	13,8	12,8
Ha Nugget	10,6	11,3	10,2
Ha Taurus	16,5	16,2	15,1
Ha Merkur	13,5	13,3	10,3
Elbe-Saale Magnum	14,0	14,4	12,4

aus. Es zeigte sich, dass bei Trocknungstemperaturen von 60 °C Luftgeschwindigkeit und Verweildauer praktisch keine Rolle spielten, während bei 75 °C und niedrigem Luftdurchsatz (0,12 statt 0,25 m/s) eine deutliche Verringerung des α -Säuregehalts und ein Anstieg des Hartharzanteils eintrat [283]. Kontinuierliche Trockner hatten bei angepasster Temperaturführung und hoher Luftgeschwindigkeit keinen Einfluss auf den α -Säuregehalt [284, 285]. Es stieg lediglich der Hartharzgehalt etwas an [286].

Das *Schwefeln* des Hopfens ruft keine Erniedrigung des α -Säuregehalts hervor, wie eine frühere Arbeit vermittelte [287]. Es hat aber einen eindeutig positiven Einfluss auf eine 22-monatige Lagerung, was sich besonders in einer geringeren Zunahme der Hartharze äußerte [288].

Während der *Lagerung* des Hopfens, die durch Zeit, Temperatur, Feuchtigkeit, Atmosphäre, Schwefeln und Art der Verpackung definiert ist, oxidieren die Bittersäuren zu Weich- und Hartharzen. Der Gesamtharzgehalt bleibt dagegen über einen längeren Zeitraum unbeeinflusst. Die Veränderungen des α -Säuregehalts während der Lagerung des Hopfens zeigt Abb. 1.15 [289].

Mit diesen Daten wird die allgemeine Auffassung bestätigt [290], dass der α -Säuregehalt während einer einjährigen Lagerung bei 0 °C um etwa 15% abnimmt. Eine Verringerung dieses Verlusts wird durch die Evakuierung des Hopfens und seine Imprägnierung mit Stickstoff erreicht. Dies geht ebenfalls aus Abb. 1.15 hervor [291].

Diese Ergebnisse wurden durch ausgedehnte Lagerversuche bestätigt, die bei einer 9-monatigen Lagerung den stärksten Einfluss der Atmosphäre (N₂ gegen Luft) auf den Verlust an α -Säuren fanden, gefolgt von der Temperatur (0 °C/

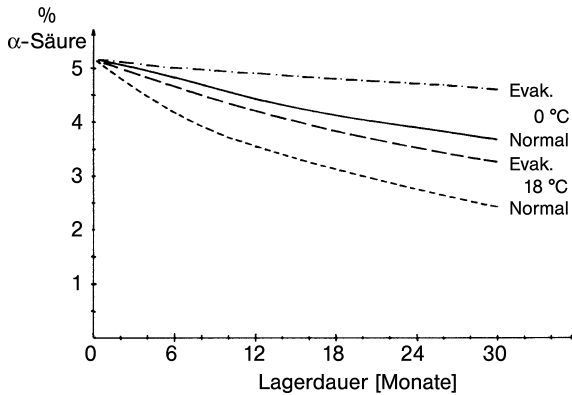


Abb. 1.15 Abnahme der α -Säuren während der Lagerzeit von Hopfen bei 0° und 18 °C mit und ohne Evakuierung

20 °C), dem Wassergehalt und schließlich der Schwefelung. Die Doldenhopfen waren dabei in laminierte Plastikfolien verpackt, die zum Schutz gegen eine Beschädigung in Plastikbehälter eingebracht wurden [292].

Die Erkenntnis, dass α - und β -Säuren während der Lagerung im selben Ausmaß abnehmen [293], bewirkte die Einführung eines „Hopfen-Lager-Index“.

Der Hopfen-Lager-Index, häufig auch als „Hop Storage Index“ (HSI) bezeichnet, ist der Absorptionsquotient einer alkalischen Methanollösung bei 275 und 325 nm. Oxidationsprodukte haben ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 255–280 nm. Während Humulone und Lupulone bei 325 bzw. 355 nm ihr Maximum und bei 275 nm ihr Absorptionsmaximum aufweisen. Aus dem HSI lässt sich somit der α -Säureverlust ablesen [294]:

$$\text{HSI} = A_{275}/A_{325} \quad 0,2\text{--}2,0$$

Die Einteilung ist wie folgt:

- <0,35 frischer Hopfen
- <0,40 Durchschnittswert für Hopfenprodukte, normal gelagert
- <0,50 etwas gealtert, Brauwert bereits gemindert
- <0,60 stärker gealtert, Verwendung zur 1. Gabe, aber erst nach Kochbeginn
- >0,60 für Brauzwecke nicht mehr zu empfehlen.

Die Alterung des Hopfens ist auch eine Funktion der Sorte: Von den älteren deutschen Hopfen alterte Brewers Gold rascher als Hersbrucker [294], während die neuen Hoch- α -Sorten Magnum, Taurus, Herkules eine bessere Lagerstabilität zeigen als die feinen Aromahopfen Saphir, Smaragd und Opal, die wiederum von Hallertauer und Perle übertroffen werden. Eine geringere Lagerstabilität verzeichnen Hersbrucker und Select [295].

1.4.7.6 Die Hopfenöle

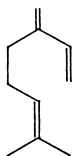
Sie werden hauptsächlich während der späten Stadien der Reife gebildet, wenn die Hauptmenge der Bittersubstanzen synthetisiert ist. Hopfen enthält 0,4–2,0% Hopfenöl, das zum überwiegenden Teil in den Lupulindrüsen zu finden ist. Sie lassen sich unterteilen in 75% Terpenkohlenwasserstoffe und etwa 25% Oxyverbindungen. Es sind derzeit die Formeln von dreihundert derartigen Verbindungen bekannt [296].

Hopfenöle sind in Wasser und Bierwürze schwer löslich. Sie sind jedoch wasserdampflich und gehen zum Großteil beim Koch-Prozess und mit der Entfernung der Ausscheidungsprodukte Heiß- und Kühltrub verloren. Auch bei der Gärung treten Verluste ein [297, 298].

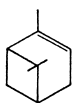
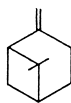
Weiterhin liegen die Geschmacksschwellenwerte der bekanntesten Hopfenölkomponenten sehr niedrig [299], deren Ermittlung aber durch die weitaus größeren Mengen an geschmacksintensiven Produkten des Hefestoffwechsels und der Maillard-Reaktion erschwert wird. Da die hauptsächlich vorhandenen Hopfenöle wie Myrcen, Caryophyllen und Humulen früher nicht im Bier nachzuweisen waren, wurde angenommen, dass diese während des Würzekochens entweichen oder durch Oxidation und Polymerisation in schwererflüchtige höhermolekulare, polare Verbindungen überführt werden. Es werden gerade die Kohlenwasserstoffe, aber auch Ester und längerkettige Fettsäuren von der Hefe absorbiert; sie sind im Hefeöl nachweisbar. Die Hefe scheidet bei der Gärung polare Terpen- und Sesquiterpenalkohole, Ketone und Epoxide aus, die dann im Bier nachweisbar sind [300]. Damit ist die Bedeutung der Hopfenöle für den Biergeschmack erneut angesprochen.

Von den *Terpenkohlenwasserstoffen* sind eine Reihe von Monoterpenen und Sesquiterpenen bekannt.

Zu den Monoterpenen gehören als wichtigste Verbindungen Myrcen (15) sowie α - (16) und β -Pinen (17).



(15) Myrcen

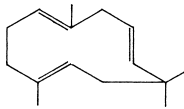
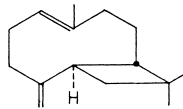
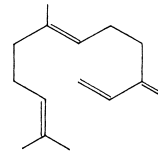
(16) α -Pinen(17) β -Pinen

Sie sind trotz eines Siedepunktes von über 100 °C (wasserdampf-)flüchtig und leicht oxidierbar, sie werden als die Urheber eines scharfen, stechenden Hopfenaromas betrachtet.

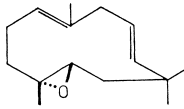
Durch Oxidation werden sie in ihre Epoxide übergeführt, die durch ihre Polarität wasserlöslich sind und so in die Würze bzw. ins Bier gelangen.

Sesquiterpene sind α -Humulen (18), β -Caryophyllen (19), β -Farnesen (20) und eine Gruppe von weiteren, die als „Posthumulene“ bezeichnet werden. Mit Hilfe der Kombination Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie konnten in jüngster Zeit die als „Posthumulene“ bezeichneten Substanzen weiter qualitativ

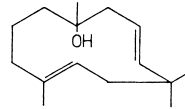
differenziert werden. Es handelt sich hierbei vor allem um Muurolene, Selinene, Germacrene, Cadinene.

(18) α -Humulene(19) β -Caryophyllen(20) β -Farnesen

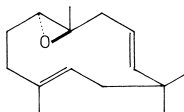
Auch die Sesquiterpene gehen bei der Oxidation in Epoxide und Alkohole über. Einige der identifizierten sauerstoffhaltigen Verbindungen, die sich vom Humulene ableiten zeigen die folgenden Formeln [301]:



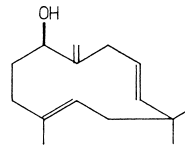
(21) Humuleneepoxid I



(22) Humulol



(23) Humuleneepoxid II



(24) Humulol II

Sie konnten unter anderem in teilweise beträchtlichen Mengen in hopfenaromatischen Bieren nachgewiesen werden. Es handelt sich aber hier um Umwandlungsprodukte, die im frischen Hopfen teilweise nur in Spuren vorliegen; sie werden während der Trocknung, der Lagerung und beim Würzekochen gebildet [301]. Während die Hefe das unveränderte lipophile Terpen aufnimmt, gelangen die entsprechenden Alkohole und die Epoxide ins Bier [301–304].

Die Hopfenaromastoffe lassen sich wie folgt einteilen:

Terpenkohlenwasserstoffe

- Monoterpene: Myrcen, β -Oximen, Limonen, β -Cymen, α -Pinen, β -Pinen, Sabinen
- Sesquiterpene: Farnesen, Hermaesen, α -Humulene, β -Selinene, β -Caryophyllen, Aromadendren

Sauerstoff-Fraktion

- Alkohole: Terpenalkohole: Geraniol, Linalool (geruchsaktive (R)-Form), Nerol, α -Terpineol; Sesquiterpenalkohole: Humulenol, Eudesmol, Neurolidol, Ladiol; aliphatische und aromatische Alkohole: 2-Methyl-3-Buten-2-ol, Benzylalkohol
- Aldehyde: Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd
- Ketone: Humuladienon [305], 2-Decanon
- Ester: 4-Decensäure-Methylester [53], Isobutylisobutyrat, 2-Methyl-butylisobutyrat
- Ether: Hopfenether, Karahanaether [301]
- Säuren: Methylbuttersäure
- Epoxide: Humulenepoxide I und II

Schwefelkomponenten

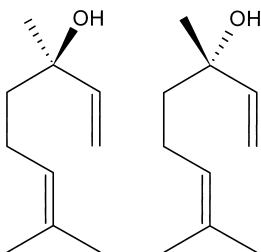
- Methanthiol, Dimethylsulfid, Dimethyltrisulfid, Methional, S-Methylhexanthioat [306], 4,5-Epithiocaryphyllen, 1,2- sowie 4,5-Epithiohumulen [307]

Oxidationsprodukte der Hopfenbittersäuren

- 4,4-Dimethyl-2-buten-1,4-olid

Es zeigte sich aber, dass diese Substanzen aufgrund ihrer hohen Geschmacksschwellenwerte nicht am Hopfenaroma teilhaben [308]. Sie können als Indikatorensubstanzen bei der Bewertung technologischer Verfahren gelten.

Mittels Aromaextraktverdünnungsanalyse wurde Linalool in der (R)-Form als Leitsubstanz für das Aroma im Bier gefunden [309]. Die Formeln (25) und (26) zeigen (R)-Form und (S)-Form des Linalools. Die Geschmacksschwelle liegt bei 15 ppb, wobei aber auch die Biermatrix eine Rolle spielt.

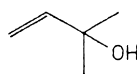


(25) (R)-Linalool (26) (S)-Linalool

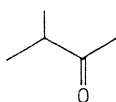
Wenn auch die in [309, 310] gewonnenen Ergebnisse eindeutig sind, so erklären sie die unterschiedliche Ausprägung bzw. die Charakteristik des Hopfenaromas der verschiedenen Sorten nicht ganz. Hier scheinen noch Hopfenölkomponenten, die wohl unter der Geschmacksschwelle liegen, aber durch additive Effekte beitragen, einen Einfluss auszuüben.

Die Aroma-Eindrücke („blumig“, „fruchtig“) nach Intensität und Charakteristik sind in Abb. 5.30 dargestellt. Sie zeigen das starke Aroma der Sorten Saphir, Select und Smaragd auf sowie die mehr „blumige“ Richtung der Sorten Tradition, Saazer und Steierer Golding, während Hersbrucker, Tettnanger und Kent Golding mehr auf der „fruchtigen“ Seite liegen [311].

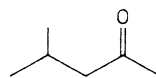
Alle diese Substanzen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von Sorte und Anbaugesamt, erfahren aber bei der Trocknung und Lagerung eine deutliche Veränderung, ebenso weiter beim Brauprozess [307, 312]. Zu den flüchtigen Aromakomponenten des Hopfens zählen auch Substanzen, die die Oxidationsprodukte der Bittersäuren darstellen [313, 314]. Sie wurden auch im Bier nachgewiesen [251]. Es ist jedoch nicht erwiesen, ob und wie sie zum Hopfencharakter des Bieres beitragen. Ein typisches Zerfallsprodukt des Isohumulons stellt z. B. das 4,4-Dimethyl-2-buten-4-olid dar. Einen Überblick über Spaltprodukte der Iso- α -Säuren und Humulinsäuren geben die folgenden Formeln (27–30) [252].



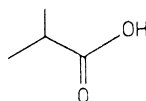
(27)



(28)



(29)



(30)

Diese chirale Verbindung liegt überwiegend in der geruchsaktiven (R)-Form vor (92–94%).

Die Menge und Zusammensetzung der Hopfenöle hängt von der Hopfensorte ab; letztere ist genetisch verankert. Darüber hinaus beeinflussen die Anbaugesamt, das Klima, der Reifezustand und die Behandlung des Hopfens Ölgehalt und Ölzusammensetzung.

Die Untersuchung der Hopfenöle zum Zweck der Sortenidentifizierung bedient sich nun nicht des gesamten Spektrums der erwähnten Verbindungen, sondern einiger weniger typischer Terpene, Sesquiterpene z. B. β -Farnesen und Oxidationsprodukte. Einen Überblick über Hopfen, die in Deutschland angebaut werden, gibt Tab. 1.38.

Die Aromahopfen lassen sich durch ihren Gehalt an Farnesen (Saazer Formkreis) α - und β -Selinen gut unterscheiden. Allen ist ein relativ niedriger Anteil an Myrcen eigen.

Im Vergleich hierzu zeigen die Bitterhopfen wesentlich höhere Myrcengehalte von über 30% sowie viel 2-Methylbutylisobutyrat (Tab. 1.38).

Hierdurch wird nach Tab. 1.39 eine Einteilung der Hopfensorten in Gruppen [315] möglich.

Tab. 1.38 Durchschnittliche Hopfenölzusammensetzung [202]

Sorte	Gesamt- öl	Myrcen	2-Methyl- butyliso- butyrat	Decanon	Linalool	β -Caryo- phyllen	Aroma- dendren len	Humu- len	Farnesen	β -Selinen	α -Selinen	Cadinen	Selinadien
Aromahopfen													
Hallertauer Mittelfrüher	0,9	23,5	0,48	0,22	0,80	12,8	<0,2	47,9	<1	1,10	1,20	2,14	<0,2
Hallertauer Tradition	0,7	26,4	0,93	0,29	0,90	13,2	<0,2	42,8	<1	0,85	0,93	1,64	<0,2
Hersbrucker Spät	0,7	23,2	0,12	0,13	0,70	10,5	3,03	24,8	<1	5,27	5,28	1,64	6,40
Opal	1,0	29,8	0,57	0,39	1,20	12,9	<0,2	39,8	<1	0,53	0,57	2,07	2,10
Perle	0,8	29,6	1,11	0,24	0,40	14,8	<0,2	42,1	<1	0,41	0,47	3,89	<0,2
Saphir	1,1	28,7	0,61	0,55	1,00	12,5	0,73	27,4	<1	3,42	3,31	1,27	2,44
Smaragd	0,6	27,6	0,11	0,28	1,20	11,5	<0,2	39,5	<1	0,54	0,63	1,75	2,39
Spalter	0,7	28,9	0,06	0,45	0,70	11,6	<0,2	25,9	15,0	0,69	0,73	1,04	<0,2
Spalter Select	0,7	29,7	0,04	0,48	1,20	9,51	1,23	15,8	19,5	3,23	3,35	0,95	2,67
Tettnanger	0,7	26,6	0,02	0,38	0,60	9,23	<0,2	23,5	17,8	0,74	0,78	1,34	<0,2
Bitterhopfen													
Hallertauer Magnum	2,0	36,8	1,74	0,20	0,40	10,7	<0,2	36,7	<1	0,53	0,47	2,59	<0,2
Hallertauer Merkur	1,6	30,6	1,76	0,21	0,80	12,9	<0,2	42,5	<1	0,52	0,60	3,51	<0,2
Hallertauer Taurus	1,2	38,4	1,88	0,22	1,20	8,54	<0,2	27,5	<1	6,78	6,84	2,24	<0,2
Herkules	1,9	40,4	3,37	0,38	0,50	9,23	<0,2	36,9	<1	0,52	0,46	2,21	<0,2
Northern Brewer	1,2	35,9	2,06	0,36	0,50	15,0	<0,2	42,4	<1	0,53	0,56	3,01	<0,2
Nugget	1,1	34,9	1,23	0,20	0,70	16,3	<0,2	33,7	<1	1,48	1,54	3,65	<0,2

Gesamtöl in ml/100 g Hopfen lfr., Einzelkomponenten in % des Gesamtöls

Tab. 1.39 Charakterisierung von Sorten des Welthopfensortiments anhand der wichtigsten ÖlkompONENTEN [202]

Hopfen-typen	Hopfsorten	Myrcen	2-Methyl-butyloxy-	β -Caryo-phyllen	Humulen	Farnesen	α -Selinene	β -Selinene
A	Hall. Mittelfrüher Hall. Tradition Opal Perle Smaragd	25	0,65	13	42	<1	0,70	0,75
B	Saazer Formenkreis Saazer Spalter Tettnanger	25	0,04	10	25	15	0,70	0,80
C	Spalter Select	30	0,04	10	16	20	3,20	3,30
D	Aurora Cascade Fuggle Golding	30	1,20	10	22	5	0,50	0,50
E	Hersbrucker Spät Hüller Bitterer Saphir Strisselspalter	25	0,37	12	26	<1	4,40	4,30
F	Brewers Gold Hall. Magnum Hall. Merkur Herkules Northern Brewer Nugget Wye Target	35	2,00	12	38	<1	0,70	0,70
G	Hall. Taurus	38	1,90	9	28	<1	6,78	6,84
H	Australische Hopfen Comet Pride of Ringwood	35	0,40	10	2	<1	6,00	6,00

ÖlkompONENTEN in % des Gesamtöls

Interessant ist auch die Verwandtschaft zwischen Fuggles, Golding und Cascade, ebenso von Hersbrucker Spät, Strisselspalter und Saphir. Nachdem der Hersbrucker Spät vom Elsässer Strisselspalter abstammt, ist es bedeutsam zu sehen, dass selbst der jahrzehntelange Anbau eines Hopfens in einem anderen Gebiet keine bedeutenden Veränderungen des Hopfenölspektrums erbringt. Wenn auch Schwankungen je nach Bodenbeschaffenheit [316] und Witterung [317] immer wieder feststellbar sind, so spielt doch der Zeitpunkt der Ernte

Tab. 1.40 Ölgehalte grüner Hopfen und prozentuale Verluste während der Trocknung (Hallertauer Mittelfrüher) [205]

	Grüner Hopfen mg/100 g TrS	Verluste bei °C			
		55	70	85	Praxisdarre
Myrcen	1151	42	54	64	40
β -Caryophyllen	207	16	52	61	26
Humulen	519	21	49	56	25
Posthumulen 1	4	40	64	64	51
Posthumulen 2	11	23	42	45	30
Posthumulen 3	14	18	47	52	28
Posthumulen 4	7	8	34	36	22
2-Undecanon	19	28	39	51	32
4-Decensäure-Methyl- ester	5	30	41	53	30
4,8-Dodecadiensäure- Methylester	10	31	42	56	31
Linalool	24	17	45	56	25
Gesamtöl	1800	39	44	50	39

bzw. das dort vorliegende Reifestadium eine dominierende Rolle [318]. Der Gesamtölgehalt nimmt vom Stadium des Doldenschlusses zur Vollreife deutlich zu. Es dauert also die Synthese der Hopfenöle länger als die der Bitterstoffe. Doch auch bei Abwarten einer extremen Überreife tritt noch bei einigen Sorten ein Anstieg des Ölgehalts ein, der durch Myrcen bedingt ist, während die Sesquiterpene (mit Ausnahme von Farnesen) deutlich abnehmen. Eine Mehrung zeigen auch Linalool und 2-Methylbutylisobutyrat. Es kann also das geschilderte typische Verhältnis der Hopfenöle verschiedener Sorten durch den Reifezustand erheblich verschoben werden.

Das Hopfentrocknen hat einen starken Einfluss auf den Gehalt an Hopfenölen: Es treten Verluste ein, die einmal auf die Wasserdampflichkeit der Hopfenöle, zum anderen auf deren Oxidation zurückzuführen sind. Die Veränderungen während des Trocknens zeigt Tab. 1.40.

Die bei einer Luftgeschwindigkeit von 0,35 m/s getrockneten Hopfen zeigten große Verluste an Myrcen und mit höheren Trocknungstemperaturen z. B. ab 70 °C auch an Sesquiterpenen. Auch die sauerstoffhaltigen Verbindungen nahmen beträchtlich ab. Wie Tab. 1.41 vermittelt, nimmt Isopren praktisch um die Hälfte ab; die Ergebnisse bei höheren Trocknungstemperaturen deuten auf eine Neubildung hin [205]. Die beiden Ester verhalten sich ähnlich; die Abnahme wird mit höheren Trocknungstemperaturen geringer. Auch hier dürfte eine Neubildung eintreten. Aceton, 2-Methyl-3-buten-2-ol, Isobutyryl- und Isovaleraldehyd nahmen bei 55 °C und bei der Praxisdarre ab, ab 70 °C überwog jedoch die Neubildung durch den thermischen Abbau der Hopfenbitterstoffe [319].

Tab. 1.41 Prozentuale Veränderung leichtflüchtiger Substanzen (Hallertauer Mittelfrüher)

Darren bei °C	55	70	85	56 Praxis
Isopren	-59	-36	+14	-48
Aceton	-76	+110	+170	-65
Isobutyraldehyd	>	»	»	>
Isovaleraldehyd	-42	+125	+150	-51
2-Methyl-3-buten-2-ol	-75	+275	+425	-35
α -Pinen	-40	-50	-47	-21
Isobutylisobutytrat	-44	-25	-22	-20
β -Pinen	-45	-50	-56	-42
2-Methylbutylisobutytrat	-50	-	-41	-39

> Anstieg, » starker Anstieg

Diese Veränderungen haben sicher einen Einfluss auf die Bierqualität. Diese flüchtigen Substanzen wurden auch in der Würze gefunden [320]. Aus derart getrockneten Hopfen hergestellte Biere zeigten einen „Zerfall“ der Bittere bei höheren Trocknungstemperaturen als 55 °C [318, 321]. In ähnlicher Weise wirkten sich niedrige Luftgeschwindigkeiten aus [321].

Die einzelnen Hopfensorten verhalten sich bei der Trocknung unterschiedlich. Die myrcenreichen Hopfen wie Northem Brewer und Brewers Gold haben höhere Einbußen, vor allem an Myrcen, zu verzeichnen [319, 286]. Eine kontinuierliche Trocknung unter den in Abschnitt 1.4.3.7 geschilderten Bedingungen ergab trotz der hohen Anfangstemperaturen keine Nachteile bei Hallertauer und Hersbrucker, wohl aber bei Northem Brewer und Brewers Gold [286]. Eine Übertrocknung des Hopfens wirkte sich dergestalt aus, dass die in Tab. 1.41 dargestellten Bewegungen noch ausgeprägter verliefen: Abnahmen der Terpenkohlenwasserstoffe, selbst der Sesquiterpene um 60% und deutliche Zunahme der leichtflüchtigen Substanzen, vor allem der Spaltprodukte der Hopfenbittersäuren. Dieses Beispiel zeigt, dass die Trocknung ein „forcierter“ Lagerprozess ist, d. h. die dort zu beschreibenden Veränderungen vollziehen sich in der kurzen Trocknungszeit von 50–180 Minuten [207].

Bei der Lagerung des Hopfens treten Veränderungen auf in Abhängigkeit von der Lagerzeit, der Temperatur und der umgebenden Atmosphäre. Einen Überblick über das Verhalten von Pulverhopfen während einer Lagerung von 120 Tagen bei verschiedenen Temperaturen gibt Tab. 1.42.

Die Terpene nahmen umso stärker ab je höher die Lagertemperatur war, wobei die Sesquiterpene weniger verloren als die Monoterpene (Myrcen, α - und β -Pinen). Auffallend ist, dass bei diesen Substanzen die Evakuierung über die Temperatur dominierte. Dies bestätigt andere Untersuchungen über α -Säureverluste bei unterschiedlichen Bedingungen. Die leichtflüchtigen Substanzen erfuhren folgende Veränderungen: Isopren und Aceton, die durch Spaltung von Bitterstoffen und Terpenen entstehen, nahmen stets zu und zwar in Abhängigkeit von der

Tab. 1.42 Die Veränderung von flüchtigen Substanzen während der Lagerung des Hopfens (Prozentuale Restmengen) [215]

Temperatur	-18 °C		+6 °C		20–24 °C	
	evakuiert	unbehand.	evakuiert	unbehand.	evakuiert	unbehand.
α -Säure	100	90	100	82	92	66
Myrcen	92	69	64	36	58	4
Farnesen	87	58	66	25	39	–
β -Caryophyllen	99	77	89	70	76	35
Humulen	100	78	95	72	78	38
Isopren	382	1950	662	436	717	211
Aceton	153	855	280	711	821	181
Isopropylmethylketon	94	147	148	310	219	59
2-Methyl-3-buten-2-ol	110	452	123	392	167	183
α -Pinen	97	79	99	55	49	–
Isobutylmethylketon	82	253	122	564	240	502
Isobutylisobutytrat	85	75	83	69	59	15
β -Pinen	95	87	82	52	58	4
Methylbutylisobutytrat	115	101	100	103	102	41

Temperatur. Bei den nichtevakuierten Proben dominierten Verdunstungsvorgänge, bei Isopren auch Oxidations- und Polymerisationserscheinungen.

2-Methyl-3-buten-2-ol ist ebenfalls ein Abbauprodukt der Hopfenbitterstoffe. Es ist schwer flüchtig; seine Abnahme im nichtevakuierten Zustand dürfte auf Oxidationen zurückzuführen sein. Die beiden Ketone nahmen als Zersetzungsprodukte der Bittersäuren zu. Die Ester verhielten sich gegensätzlich. Isobutylisobutytrat nahm ab, ähnlich wie die Monoterpene; das 2-Methylbutylisobutytrat erwies sich als relativ stabil. Einen Einblick vermittelt nochmals die Abb. 1.16.

Es zeigen die in Tab. 1.42 zitierten Ergebnisse, dass selbst evakuierte Hopfenpulver einer kalten Lagerung von deutlich unter 6 °C bedürfen.

Die Alterung der Hopfen ist auch von der Seite der Hopfenöle aus sortenbedingt [322]. Dies zeigten Vergleiche zwischen Saazer und Steiermärker Golding, wobei ersterer weit geringere Veränderungen zeigte als der oben zitierte steirische Hopfen.

Schwefeln übt keinen eindeutig positiven Effekt auf die Erhaltung der Hopfenöle während der Lagerung aus [323]. Die Veränderung einiger vom Humulen abstammender sauerstoffhaltiger Sesquiterpene während der Lagerung von Spalter Hopfen zeigt Tab. 1.43.

Im frischen Hopfen kommen auch freie Fettsäuren in einer Menge von 0,8–3,3% der Hopfenöle vor. Ihr Anteil steigt während einer dreijährigen Lagerung bis auf 20% an. Die entstehenden 2-Methylpropionsäure und die Isovaleriansäuren vermitteln einen intensiv käsigen Geruch. Nachdem diese Säuren Spaltprodukte der Acryl-Seitenketten der Hopfenbitterstoffe darstellen, die ihrerseits wiederum für das bittere Prinzip von Isohumulon und Isocohumulon verantwortlich sind, geht mit der Bildung von Fettsäuren auch ein Verlust an Bittere einher. Das Ver-

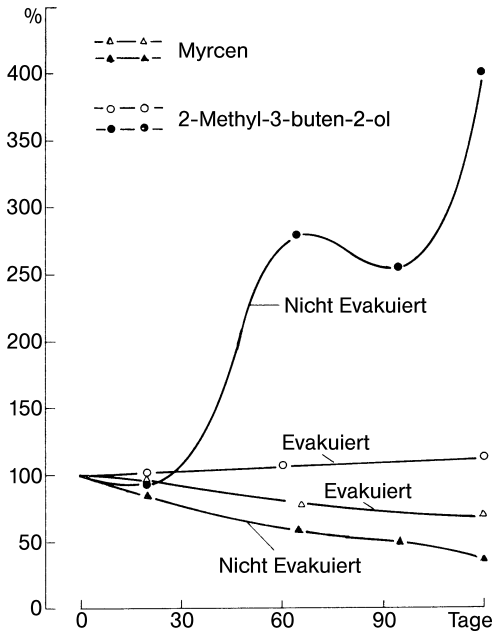


Abb. 1.16 Die Veränderung von Myrcen und 2-Methyl-3-buten-2-ol während der Lagerung von Hopfen

Tab. 1.43 Veränderung von Humulen und einiger seiner Oxidationsprodukte (ppm) [301]

	1974	1977
Humulen	6520	185
Humulenepoxide	56	330
Humulol	10	90
Humulenol II	5	290

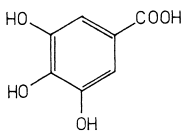
hältnis von Isovalerian – zu Isobuttersäure ermöglicht eine Differenzierung von Aroma- und Bitterhopfen. Der Quotient ist bei Bittersorten wie Northern Brewer und Brewer's Gold 0,7 bzw. 1,3, bei Aromasorten wie Spalter 10,4. Eine Erklärung ist aus der Biosynthese von Humulon und Cohumulon abzuleiten [324].

1.4.7.7 Polyphenole

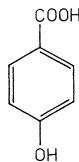
Sie machen 4–14% der Hopfentrockensubstanz aus. Sie kommen hauptsächlich in den Deck- und Vorblättern sowie im Lupulin vor, doch nur wenig in den Spindeln und Stengeln [325]. Den Polyphenolen des Hopfens wurden eiweißfällende Eigenschaften zugeschrieben wobei die des Hopfens eine stärkere Wirkung entfalten sollten als die des Malzes [326]. Neuere Forschungsergebnisse weisen noch auf eine andersartige Funktion der Polyphenole hin (s. Abschnitt 5.4) [327]. Sie be-

einflussen ferner den Biergeschmack indem sie die Vollmundigkeit erhöhen und den Bieren einen gewissen „Kern“ verleihen; sie tragen auch zu einer Verstärkung der Bittere bei, was bei niedermolekularen Polyphenolen positiv sein kann [328–330]. Oxidierte, höhermolekulare Gruppen rufen jedoch einen breiten, harten Biergeschmack hervor; sie vermögen auch die Farbe der Würze und des Bieres zu beeinträchtigen [329, 330]. Aufgrund ihrer Fähigkeit selbst Sauerstoff aufzunehmen und damit von anderen Bierinhaltsstoffen fernzuhalten, werden ihnen auch reduzierende Eigenschaften zugeschrieben. Im oxidierten Zustand können sie die Oxidation von Fettsäuren und Alkoholen zu Aldehyden katalysieren; sie fördern damit direkt und indirekt das Aufkommen eines Alterungsgeschmacks im Bier [331, 332]. Die Eiweißfällung, d. h. die Reaktion zwischen „Gerbstoffen“ und Eiweiß lässt sich durch die reduzierenden Eigenschaften der Polyphenole erklären [327] sie ist mit dem Ende des Würzekochens nicht abgeschlossen: die Fällungen laufen weiter, sie werden durch alle Veränderungen des Zustandes der Flüssigkeit begünstigt: Abkühlung, Oxidation, pH-Abfall und die Bildung von Oberflächen. So findet eine stete, weitere Ausscheidung von Verbindungen aus Eiweiß und Gerbstoff statt; selbst im filtrierten Bier führt sie nach kürzerer oder längerer Zeit zum Auftreten von Trübungen [333].

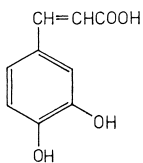
Hopfenpolyphenole bestehen zu etwa 20% aus hydrolysierbaren und zu 80% aus kondensierbaren Verbindungen. Zu den ersteren zählen die Glycoside von monomeren Phenolen wie Gallussäure, p-Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure, p-Cumarsäure und Ferulasäure. Protocatechusäure ist ebenso vertreten wie Kaffeesäure. Diese sind auch in freier Form anzutreffen [334].



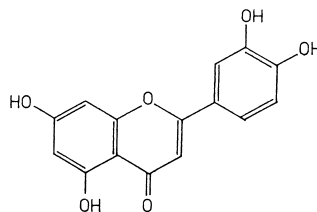
(31) Gallussäure



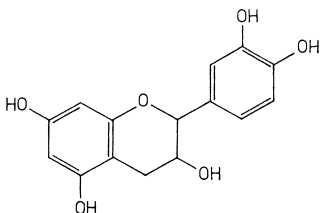
(32) p-Hydroxybenzoesäure



(33) Kaffeesäure

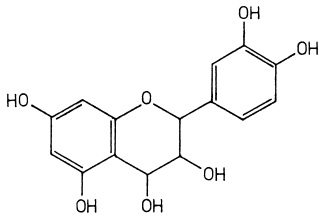


(34) Flavon

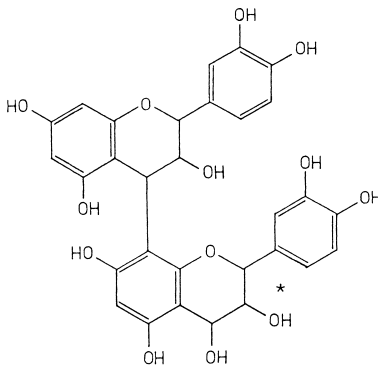


(35) Flavan-3-ol (D-(+)-Catechin)

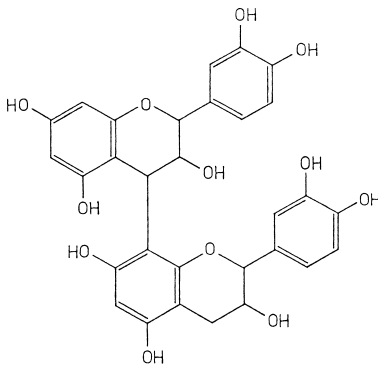
Zur Gruppe der kondensierbaren Gerbstoffe gehören die monomeren Polyphenole wie Flavone (1.34), die Catechine (1.35) und Anthocyanogene (1.36), die ebenfalls frei oder als Glycoside vorkommen [335]. Der Zucker ist hier am 3. C-Atom des zentralen γ -Pyronrings gebunden. Die Anthocyanogene werden auch bzw. richtiger als Flavan-3,4-diole bezeichnet. Sie reagieren mit einem anderen Flavan-3,4-diol oder mit Catechin zu einem Biflavan [155, 156].



(36) Flavan-3,4-diol Leucocyanidin



(37) Biflavan mit einer aktiven OH-Gruppe



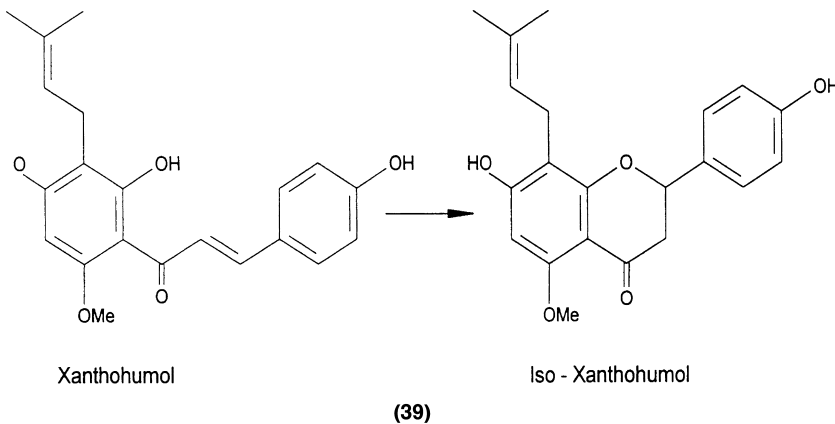
(38) Biflavan ohne aktive OH-Gruppe

Diese Verbindung kann an verschiedenen Stellen des Moleküls stattfinden. Es sind auch Triflavane und höhere Polymerisationsprodukte im Hopfen feststell-

bar [336, 337]. Diese polymeren Polyphenole sollen ein stärkeres Gerbvermögen als Mono- und Biflavane haben [338]. Durch weitere Oxidation und Polymerisation können die dunkelgefärbten, adstringierend schmeckenden „Phlobaphene“ entstehen, die mit steigendem Polymerisationsgrad immer weniger löslich werden.

Im Gegensatz zu Gerste und Malz enthalten die Polyphenole des Hopfens einen weit größeren Anteil an Anthocyanogenen. Auch die Gruppe der Tannoide, „aktive“ Polyphenole mittleren Molekulargewichts (600–3000 Dalton), ist stärker vertreten [339].

Zu den Hopfenpolyphenolen zählt auch eine weitere Substanz, das Prenyl-Flavonoid Xanthohumol, das in einer Menge von 0,2–1,1% vorkommt. Es ist in den Lupulindrüsen, zusammen mit den α -Säuren, den Hopfenölen und anderen unspezifischen Harzen zu finden.



Es weist ein beachtliches pharmakologisches Potenzial auf, z. B. eine krebsvorbeugende Aktivität, die von verschiedenen Forschergruppen aus dem medizinischen Bereich untersucht und bestätigt wurde [340]. Es ist jedoch schwierig, das Xanthohumol beim Würzekochprozess zu erhalten, wobei es aufgrund seines hydrophoben Charakters schlecht löslich ist, leicht mit dem Trub ausfällt und zudem wie die α -Säure einer Isomerisierung unterliegt. Das beim Kochen gebildete Iso-Xanthohumol ist zwar besser löslich, hat aber geringere biologische Effekte zu verzeichnen [341]. Möglichkeiten Xanthohumol anzureichern bzw. seine Fällung einzuschränken werden später aufgeführt.

Bitterhopfen enthalten mehr Xanthohumol als Aromahopfen, doch bewirkt die notwendige höhere Gabe der letzteren einen gewissen Ausgleich (Tab. 1.36, 1.46). Das Verhältnis Xanthohumol α -Säuren liegt sogar bei den Hochalpha-Sorten Magnum, Taurus und Herkules ungünstiger [282].

Die Menge und Zusammensetzung der Polyphenole hängt von der Hopfensorte und ihrer Herkunft, vor allem aber auch vom Lagerzustand des Hopfens ab. Der sich aus dem Quotienten Gesamtpolyphenole: Anthocyanogene errechnende Polymerisationsindex (P.I.) kann einen gewissen Anhaltspunkt über die Ver-

Tab. 1.44 Durchschnittlicher Polyphenolgehalt und Polymerisationsindex von Hopfen verschiedener Jahrgänge (a. TrS)

Jahrgang	1972	1973	1974
Hallertauer Mittelfrüher			
Polyphenole %	7,4	7,0	7,2
Anthocyanogene %	5,4	5,6	4,9
P.I.	1,37	1,25	1,47
Hallertauer Nordbrauer			
Polyphenole %	6,7	6,3	6,2
Anthocyanogene %	4,7	4,7	4,0
P.I.	1,43	1,34	1,55
Tettnanger			
Polyphenole %	7,5	7,6	7,5
Anthocyanogene %	5,9	6,1	5,6
P.I.	1,27	1,25	1,34

änderungen bei der Aufbereitung und Lagerung des Hopfens geben [342]. Einen Überblick über die Polyphenol- und Anthocyanogengehalte verschiedener Sorten und Jahrgänge gibt Tab. 1.44.

Positive Eigenschaften in gesundheitlicher Hinsicht vermitteln auch die Flavonoide Quercetin und Kämpferol, [siehe (34)], die im Hopfen in Form von Glycosiden vorkommen. Quercetin hat dabei eines der stärksten antioxidativen Potenziale. Es kommt in höheren Mengen im Hopfen vor als Kämpferol, wobei letzteres größere Streubreiten aufweist. Das Verhältnis Quercetin zu Kämpferol ist sortenabhängig genetisch festgelegt [343].

Es haben, wie auch weiterführende Untersuchungen zeigten, die Aromahopfen nicht nur einen höheren Polyphenolgehalt, sondern auch einen niedrigeren, d. h. günstigeren Polymerisationsindex [342, 344]. Es spielt aber auch der Jahrgang eine Rolle, der z. B. 1974 in der Hallertau ungünstigere Werte lieferte als in anderen Jahren [345]. Der Saazer Hopfen zeichnet sich durch die höchsten Polyphenolgehalte aus, dies wurde auch bei der Bestimmung der Tannoide erhärtet [339, 346].

Die Tannoid- und Xanthomulolgehalte einer Reihe von Hopfen-Sorten zeigen Tab. 1.45 und 1.46.

Untersuchungen von sieben Substanzgruppen aus Aroma- und Bitterhopfen – auch aus unterschiedlichen Anbauorten – zeigten deutliche Einflüsse, wobei sich der Jahrgang hinsichtlich des Niveaus auswirkte. Es handelte sich bei den phenolischen Substanzen um:

Hydroxybenzoesäuren, Hydroxyzimtsäuren, Flavanole, Procyanidine, Quercetinflavonoide, Kämpferolflavonoide und sonstige Flavonoide. Es wurden 40 Einzelkomponenten zugeordnet. Die Summe der niedermolekularen Polyphenole zeigte für die Erntejahre 1996, 1997 und 1998: Alle Sorten hatten 1998 nur 65–85% der Mengen wie 1997, bei gleicher Reihenfolge; Saazer Hopfen hatte

Tab. 1.45 Tannoiidgehalte verschiedener Hopfen [339]

Sorte/Herkunft	Tannoiidgehalt %
Hallertauer Mittelfrüher	5,1
Spalter	5,5
Tettnanger	5,6
Saazer	6,7
Northern Brewer	5,0
Brewers Gold	4,3

Tab. 1.46 Xanthomulolgehalte verschiedener Sorten (Ernte 2006)

	Hall. mfr.	Tradi- tion	Saphir	Opal	Perle	Select	Smaragd	Hersbr. spät
Xanthohumul %	0,22	0,35	0,25	0,32	0,38	0,25	0,35	0,20
α -Säuren %	3,0	4,2	2,5	4,0	5,3	3,8	5,7	2,2
Verhältnis X/ α -Säuren	0,073	0,083	0,10	0,08	0,072	0,066	0,061	0,091

	Northern Brewer	Merkur	Magnum	Taurus	Herkules	Nugget	Zeus
Xanthohumul %	0,50	0,36	0,43	0,70	0,67	0,80	1,0
α -Säuren %	6,0	8,3	14,5	15,2	14,6	10,4	12,0
Verhältnis X/ α -Säuren	0,083	0,043	0,030	0,046	0,046	0,076	0,083

Tab. 1.47 Summe der quantifizierten niedermolekularen Polyphenole (mg/100 g lfr.)

Jahrgang	USA				Hallertau			
	1996	1997	1998	Ø	1996	1997	1998	Ø
Perle	835	860	735	810	954	960	974	973
Nugget	555	561	530	549	872	702	651	742

dabei den ca. 1,5fachen Gehalt wie Hallertauer Hersbrucker; die neueren Sorten wie Hallertauer Select und Hallertauer Tradition lagen dabei im mittleren Bereich wie die klassischen Aromahopfen. Bitterhopfen waren dagegen im Gehalt an niedermolekularen Polyphenolen deutlich niedriger.

Eine Untersuchung von zwei Anbauorten (USA und Hallertau) ergab anhand der Sorten Perle und Nugget über drei Erntejahre folgende Durchschnittswerte (Tab. 1.47).

Tab. 1.48 Einfluss der Hopfenlagerung (TrS)

	Polyphenole %		Anthocyan. %		P.I.	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Lagerung 15 Monate bei 0°C						
Hall. Hersbrucker	6,8	6,4	5,2	4,4	1,31	1,45
Hall. Mittelfrüher	7,0	6,5	5,6	4,6	1,25	1,41
Hall. Mittelfrüher	6,2	6,0	5,1	4,2	1,22	1,43
Tettninger	7,6	7,2	6,1	5,2	1,25	1,38
Lagerung 15 Monate bei 37°C						
Tettninger	7,2	3,0	5,8	1,3	1,24	2,31

Es hatten demnach beide Sorten in allen drei Erntejahren im Anbaugebiet Hallertau ein höheres Niveau an niedermolekularen Polyphenolen als im Anbaugebiet der USA. Naturgemäß unterschieden sich auch die beiden Sorten in Menge und Zusammensetzung der Polyphenole [347].

Die *Lagerung* hat naturgemäß einen Einfluss nicht nur auf die Veränderung der Bitterstoffe und Hopfenöle sondern auch der Polyphenole (Tab. 1.48) [345].

Es nehmen bei der Lagerung die Polyphenole ab, mehr noch aber die Anthocyanogene. Dies wird besonders bei der warmen Lagerung deutlich. Hier kann eine Inertgas-Atmosphäre sehr positive Auswirkungen zeigen. Dies ist bei den Hopfenpulvern und Hopfenextrakten verwirklicht (s. Abschnitt 1.4.9.2).

Die Oxidation der Hopfenpolyphenole kann enzymatisch bedingt sein. Hopfen enthält Oxidasensysteme, die unter Sauerstoffeinfluss ihre Wirkung entfalten können. Weiterhin kann eine Autoxidation stattfinden, die z. B. bei der Herstellung von Gerbstoffauszügen bei der Hopfenextraktion eintritt. Hier nimmt vor allem der Tannoidegehalt ab [348].

Es ist eine Frage, ob nun oxidierte bzw. höher polymerisierte Polyphenole eine bessere Eiweißfällung ermöglichen als niedermolekulare. Die ältere Literatur bejahte dies, indem sie den oxidierten Polyphenolen, vor allem deren letzter Polymerisationsstufe den „Phlobaphenen“ eine besonders starke Wirkung zuschrieb [349]. Neuere Untersuchungen zeigten jedoch, dass nur ein bestimmter Grad der Oxidation bzw. Polymerisation der Polyphenole die Eiweißausscheidung fördert; dies ist z. B. bei den sogenannten Tannoiden der Fall. Höhermolekulare Polyphenole als diese sind weniger reaktionsfreudig, die Eiweißfällung wird geringer und es bleiben mehr dieser färbenden, breit bitter schmeckenden Substanzen in der Würze und im Bier, dessen Stabilität sie beeinträchtigen (s. Abschnitt 5.5.2). Es verzeichnen somit Biere, die mit alten Hopfen hergestellt wurden eine dunklere, meist ins Rötliche spielende Farbe [350]. Dieselbe Erscheinung resultiert bei der Verwendung von Hydrogencarbonatwässern. Diese geben im Gegensatz zu Wässern mit negativer Restalkalität eine dunklere Farbe, die hier gelöst oder in ihrer Polymerisation begünstigten Polyphenole führen auch zu einem derben, breiten Geschmack. Bei niedrigem Würze-pH

bewirken die Indikatoreigenschaften der Gerbstoffe eine hellere Farbe, die beim pH-Sturz während der Gärung besonders deutlich zum Ausdruck kommt.

1.4.7.8 Eiweißgehalt

Der Eiweißgehalt des Hopfens liegt im Mittel bei 18%. In Salzlösungen wie auch in Würze ist davon etwa die Hälfte löslich. Umgerechnet auf Stickstoff enthält der Hopfen ca. 2,8%, wovon ca. 1,4% in die Würze übergeführt werden.

Einen Einblick in die Mengen an löslichem Stickstoff und die Aufteilung auf die einzelnen Fraktionen gibt Tab. 1.49. Nach diesen Ergebnissen bringt eine Hopfengabe von z. B. 200 g/hl rund 3,0 mg salzlöslichen Stickstoff in 100 ml Würze ein.

Es ist also die beim Würzekochen festgestellte Bewegung der Stickstoffsubstanzen (etwa durch Eiweißkoagulation) um diesen Betrag größer (s. Abschnitt 5.4.1). Doch haben diese, mit dem Hopfen zugesetzten Eiweißkörper ein niedrigeres Molekulargewicht als die beim Kochen ausgeschiedenen. Der hochmolekulare Anteil des Hopfeneiweißes beträgt nur 2% und fällt damit nicht ins Gewicht. Der freie Aminostickstoff erhöht den Gehalt der Würze um 0,7 mg/100 ml [351].

Tab. 1.49 Stickstoffzusammensetzung einiger Doldenhopfen (mg/100 g TrS)

Sorte	Brewers Gold	Hall. mfr.	Steirer
Gesamt-N	3200	2800	3100
lösl. N mg (in 0,5% NaCl)	1650	1100	1500
FAN (n. TNBS-Meth.)	–	267	360
F 2600–12000	9,7	8,9	8,5
12000–60000	6,0	5,2	5,2
F über 60000	13,3	7,9	10,2
hochmol. N üb. 2600	29,0	21,0	26,9

1.4.7.9 Sonstige Inhaltsstoffe

Neben den erwähnten Inhaltssubstanzen enthält der Hopfen 10–17% *Cellulose*, die kaum eine technologische Wirkung ausübt.

Der Gehalt an *Hopfenwachsen* und *Lipiden* liegt bei etwa 3%. Die Wachse sind ein Gemisch aus langkettigen Alkoholen, Säuren, Estern und Kohlenwasserstoffen. Auch mittelkettige und höhere freie Fettsäuren sind im Hopfen feststellbar, deren Menge während der Lagerung zunimmt (s. Abschnitt 1.4.7.6). Die Bedeutung der Wachse für den Brauprozess ist gering; die Fettsäuren aus gealtertem Hopfen können negative Wirkungen in Hinblick auf die Geschmacksstabilität des Bieres entwickeln (s. Bd. III).

Selbst der frische Hopfen enthält eine nicht zu vernachlässigende Menge an höheren Fettsäuren wie Tab. 1.50 zeigt [352].

Tab. 1.50 Höhere Fettsäuren in Hopfen mg/g α -Säure [352]

	C ₁₆	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
Fettsäuren	4,0	1,5	1,5	3,5	2,5

Diese Mengen gehen beim Hopfenkochen in die Würze über, sie werden nur zum Teil wieder ausgeschieden (s. Abschnitt 5.6.1).

Zu den Kohlenhydraten zählt das Pectin, das in einer Menge von 12–14% vorkommen kann. Es handelt sich um Kolloide, die aus Galacturonsäureketten bestehen, deren Carboxylgruppen teilweise mit Methanol verestert sind. Sie wirken als Schutzkolloide, indem sie die Eiweißfällung erschweren können [353]. Durch ihr Molekulargewicht und ihre Viskosität tragen sie sicher auch zur Vollmundigkeit des Bieres bei.

Des Weiteren sind 2–4% Hexosen und kleine Mengen an Di-, Tri- und Oligosacchariden vorhanden.

Der *Mineralstoffgehalt des Hopfens* [354] umfasst je nach Düngung, Klima und Bodenbeschaffenheit:

Kalium	12–44%
Calcium	13–24%
Magnesium	4,7–7,0%
Phosphate	10–21%
Sulfate	3,0–5,5%
Silikate	11–25%
Nitrate	0,5–1,2% [355]

Außerdem kommen noch wechselnde Mengen an Schwermetallen vor, die entweder aus dem Boden stammen oder die als Rückstände oder Umsetzungsprodukte von Spritzmitteln zu betrachten sind. Der Nitratgehalt des Hopfens ist insofern bedeutungsvoll, als 200 g Hopfen pro hl etwa 20 mg NO₃, in die Würze einbringen können [355]. Ein Teil des Sulfatgehalts stammt vom Schwefeln des Hopfens (s. Abschnitt 1.4.3.7). Die Menge des freien SO₂ beträgt 0,1–0,2% [356].

Von den Spritzmittelrückständen erfahren derzeit die Dithiocarbarnate (EBDC) besondere Beachtung insofern, als ihr Restgehalt entweder gesetzlich geregelt ist (z. B. in den USA 60 ppm Zineb) oder sich aufgrund von Einkaufsverträgen auf einem möglichst niedrigen Niveau (derzeit bei 25 ppm Zineb) einspielte.

Die Bezeichnung „Zineb“ gibt dabei eines der möglichen Dithiocarbonat-Präparate (z. B. Zineb, Maneb, Propineb) wieder, die Wirkstoffwerte werden auf dieses umgerechnet [357].

1.4.8

Beurteilung des Hopfens

Zur Bewertung von Handelsmustern aber auch von Zuchststämmen wird der Hopfen – trotz aller Fortschritte der einschlägigen Analytik – einer Handbonitierung unterzogen. Es geben die äußeren Merkmale, wie Aussehen, Farbe, Doldenwuchs, Lupulingehalt und Aroma einen sehr guten Anhaltspunkt über die Beschaffenheit eines Hopfens, wenngleich hier noch keine sichere Aussage über den Bitterstoffgehalt getätigt werden kann. Es werden die wertgebenden und die wertmindernden Eigenschaften jeweils nach Punkten dargestellt.

1.4.8.1 Wertgebende Eigenschaften

Die *Pflücke* soll gut und gleichmäßig sein: Die Dolden sollen einzeln sein und Stiele von 1–2 cm Länge aufweisen. Zerblätterte Dolden, Sträußchen etc. sind unerwünscht (1–5 Punkte).

Die *Trockenheit* ist von Bedeutung: Zu trockener Hopfen zerblättert leicht, die Spindel bricht. Zu feuchter Hopfen hat eine feuchte, zähe Spindel, „sackreife“ Ware hat nicht mehr als 12% Wassergehalt (1–5 Punkte).

Farbe und Glanz: Die Farbe soll gelblichgrün sein, eine zu grüne Farbe deutet auf zu frühe Pflücke hin; sachgemäß getrocknete und behandelte Hopfen weisen einen seidigen Glanz auf. Fehlt dieser, so kann der Hopfen vor oder bei der Trocknung gelitten haben oder er wurde zu feucht gesackt. Hiermit geht dann auch eine Verfärbung des Hopfens einher. Roter oder brauner Hopfen deutet auf Schädlingsbefall hin. Hier sind häufig auch Missbildungen der Dolden gegeben. Windschlag hat nur braune Blattspitzen (s. Abschnitt 1.4.3.2). Fehlfarben durch Behandlungsfehler lassen sich durch Schwefeln etwas aufbessern (1–15 Punkte).

Zapfenwuchs: Die Dolden sollen von gleichmäßiger Größe und Form sowie geschlossen sein: Kleine oder große brausche Dolden sind unerwünscht. Die verschiedenen Krankheiten können sich in verkümmerten oder verformten Dolden äußern (1–15 Punkte).

Das *Lupulin* wird zunächst nach der Menge beurteilt, die durch Aufbrechen einer Reihe von Dolden ermittelt wird. Es ist hierbei nach den einzelnen Hopfensorten zu unterscheiden, Aromahopfen haben naturgemäß weniger Lupulin als Bitterhopfen (1–15 Punkte). Die Beschaffenheit des Lupulins berücksichtigt die Farbe desselben: sie soll je nach Sorte zitronengelb (Hallertauer Mittelfrüher) bis goldgelb (Northern Brewer) sein. Unsachgemäße Behandlung, zu starke Trocknung verfärben das Lupulin, ebenso die Alterung (1–15 Punkte).

Das *Aroma* ist charakteristisch für die einzelnen Sorten. Es soll typisch, kräftig doch nicht stechend und aufdringlich sein. Zu frühe Pflücke gibt nur schwaches, zu späte Pflücke oftmals ein fremdartiges Aroma. Manche Hopfen weisen ein apfelartiges, zwiebeliges oder ein Aroma nach schwarzen Johannisbeeren auf. Alter oder unsachgemäß gelagerter Hopfen kann ein mehr oder weniger käsiges Aroma entwickeln (1–30 Punkte). Ein Beispiel gibt die in Tab. 1.51 angeführte Aromabewertung.

Tab. 1.51 Aromabeurteilung verschiedener Sorten [227]

Sorte	Hall. mfr.	Tradition	Select	Perle	Saphir	Smaragd	Opal
Aromapunkte	26	26	26	24	27	26	26
Sorte	Magnum	Taurus	Merkur	Hersbrucker			
Aromapunkte	22	23	22	23			

Tab. 1.52 Bonitierung des Hopfens

Positive Eigenschaften	Punkte	Negative Eigenschaften	Punkte
Pflücke	1–5	Befall durch Schädlinge	0–15
Trockenheitszustand	1–5	Mängel durch fehlerhafte	
Farbe und Glanz	1–15	Behandlung	0–15
Zapfenwuchs	1–15		
Lupulinmenge	1–15		
Farbe und Beschaffenheit	1–15		
Aroma	1–30		

1.4.8.2 Wertmindernde Eigenschaften

Befall durch Krankheiten und Schädlinge: Hier werden die in Abschnitt 1.4.6 geschilderten Erscheinungen gewertet, nicht dagegen die durch Windschlag eingetretene Verfärbung der Dolden (0–15 Punkte).

Mangel durch *fehlerhafte Behandlung:* wie verfärbtes Lupulin durch zu hohe Trocknungstemperaturen. Fehlfarben durch Warmwerden des Hopfens, zu starke Zerblätterung, Spritzflecken und Fremdgeruch (0–15 Punkte).

1.4.8.3 Bonitierung nach Punkten

Es ergibt sich die in Tab. 1.52 dargestellte Aufstellung.

Die endgültige Punktzahl wird erreicht, indem die negativen von den positiven Punkten abgezogen werden.

Es ist zweckmäßig, den Wassergehalt analytisch zu ermitteln, ebenso den α -Säuregehalt, die beide als objektive Größen in die Bewertung des Hopfens mit eingehen.

1.4.9

Hopfenprodukte

Mehr als 95% der Hopfen werden heutzutage in Form von Hopfenprodukten verwendet. Die Gründe, die zu dieser Entwicklung führten, sind bessere Aus-

nutzung der Bitterstoffe bzw. der dosierten α -Säuren, bessere Lagerstabilität, bessere Homogenität und leichtere Handhabung. Die Hopfenprodukte umfassen: Hopfenpulver/-pellets, Hopfenextrakte, isomerisierte Produkte, sonstige Hopfenprodukte.

1.4.9.1 „Normale“ Hopfenpellets

Die „normalen“ Hopfenpellets weisen mit Ausnahme einer zusätzlichen Reinigung (Reutern, Entfernung von Metallteilen) und einem zweiten Trocknungsprozess die Zusammensetzung des ursprünglichen Doldenhopfens auf. Im Gegensatz zu früher zielt die Trocknung nur mehr auf einen Wassergehalt von 8–10% hin, was in Hopfendarren oder in Bandtrocknern bei Temperaturen von 50–60 °C und entsprechend hohen Luftgeschwindigkeiten (s. Abschnitt 1.4.3.7) abläuft. Die frühere Auffassung, dass der Hopfen für die damaligen „Hopfenpulver“ auf ca. 4% getrocknet werden solle [289], um die Lagerfähigkeit zu verbessern und die Vermahlung einfacher zu gestalten, hat sich in Hinblick auf die allgemein übliche Pelletisierung als entbehrlich erwiesen. Wassergehalte unter 8% rufen dort nämlich durch die verstärkte Reibung einen Temperaturanstieg hervor. Die Stabilität der Pellets leidet selbst bei Wassergehalten von 10% nicht. Die Vermahlung erfolgt in Hammermühlen. Der durch Schläger zerkleinerte Hopfen wird durch ein Sieb bestimmter Kalibrierung (1–5 mm) passiert, je nach der gewünschten Teilchengröße. Anschließend ist eine Homogenisierung des Pulvers erforderlich: einmal um die Entmischung während des Mahlvorgangs auszugleichen, zum anderen um die Hopfenpartien selbst möglichst gleichmäßig zu vermengen. Da die Größe eines Mischbehälters auf ca. 20 m³ beschränkt ist, werden mehrere in Form eines Karussells angeordnet.

Das homogenisierte Pulver wird nun der Pelletierung zugeführt.

Beim Pelletieren wird das Pulver in der Pelletiermaschine mittels Druckrollen durch Lochmatrizen gepresst, wobei entsprechend hohe Drücke entstehen. Diese führen ihrerseits in Verbindung mit der auftretenden Reibungsenergie, besonders aber durch die Kompression des eingeschlossenen Gases (Luft, Luft + CO₂ oder N₂) zu einer Erwärmung des Mahlgutes auf bis zu 65 °C, die aber nur von außen bzw. an der Oberfläche der Pellets gemessen wurden, die aber in Wirklichkeit überschritten werden dürften [358].

Die Temperaturerhöhung ist abhängig von Durchmesser und Länge des Presskanals, wobei sich Pelletdurchmesser von 5–6 mm als günstig erwiesen haben, vom Material der Matrize (polierte Presskanäle) und von der Harzmenge des Hopfens. Bitterstoffreiche Hopfen liefern niedrigere Temperaturen als bitterstoffärmere; ein höherer Hartharzgehalt wirkt sich ebenfalls temperaturerhöhend aus [359]. Eine Kühlung ist möglich durch kühlbare Matrizen mit Doppelmantel oder durch Zugabe von 2–10 Gew.% an Kohlensäureschnee oder flüssigem Stickstoff.

In der Praxis wird die Pellet-Temperatur dadurch auf 55 °C beschränkt, dass die Pressung nur bis zu einem Raumgewicht von 550 kg/m³ erfolgt. Hier können auch Verluste an α -Säuren und einigen typischen Hopfenölkomponenten

gering gehalten werden [359, 360]. Anschließend werden die Pellets auf Raumtemperatur abgekühlt.

Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, dass die α -Säure und einige typische Hopfenölkomponenten bei Temperaturen bis 65°C nur geringfügig verändert werden, bei $45\text{--}50^\circ\text{C}$ war jedoch eine bessere Produktschonung möglich [359].

Die Pellets werden nun in Beutel abgefüllt. Hierbei handelt es sich um Aluminium-Polyethylen-Folien mit Sauerstoffbarriere. Am Ende des Füllvorgangs erfolgt die Anwendung eines Vakuums, um den umgebenden Sauerstoff zu entfernen. Je nach Verpackungsart bleibt das Vakuum bestehen oder es wird mit Stickstoff, seltener CO_2 , wieder aufgehoben, z. B. bei Büchsen (für 90er Pellets selten) oder Beuteln. Es finden auch größere Behälter, sog. „Zewathener“ und andere Anwendung. Die „harten“ Packungen werden in Kartons verpackt und zum Schutz gegen Beschädigung der Folie durch mechanische Beanspruchung auch durch Gefache abgesichert.

1.4.9.2 Angereicherte Hopfenpellets

Diese erfordern einige zusätzliche Verfahrensschritte: Nach dem Trocknen wird der Hopfen auf -30° bis -40°C abgekühlt. Die Lupulindrüsen werden hierdurch hart und beim Mahlen nicht zerstört. Dies erleichtert die Trennung von Lupulin und Blättern. Der Mahlvorgang erfolgt in Schneidemühlen. Das Pulver wird nun mit Hilfe von Plansichtern, Vibrationssieben oder Trommelsieben in eine feine und eine grobe Fraktion unterteilt. Die erstere enthält das Lupulin. Die weiteren Vorgänge entsprechen den vorgeschilderten. Die Abb. 1.17 zeigt die Siebanalysen von normalen und angereicherten Pulvern. Hier wird der Effekt der Tiefkühlung ersichtlich. Durch das anschließende Sieben steht dann ein Hopfenpulver mit einer größten Korngröße von $250\ \mu\text{m}$ zur Verfügung, die durch die Größe der Lupulindrüsen bedingt ist. Die grobe Fraktion enthält lupulinfreie Blattreste und zerleinerte Stiele. Um zu große Verluste zu vermeiden, hat sich eine Trennung in ca. 50% feines und ca. 50% grobes Material

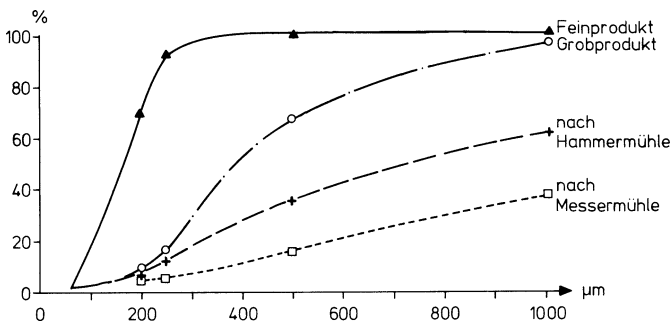


Abb. 1.17 Siebanalysen von Hopfenpulvern (nach Hammermühle: „normales“ Pulver; Feinprodukt: angereichertes Pulver nach Messermühle und Sichtung; Grobprodukt: Abfall nach Sichtung)

durchgesetzt. Entsprechend der „Ausbeute“ werden die Pellets im Handel unterschieden in Typ 45, 75 und 90; Letztere sind lediglich gereinigt, getrocknet und von größeren Teilen wie Stengeln etc. befreit [361–366].

Meist dient das Mischungsverhältnis dazu, Produkte mit einem bestimmten Gehalt an α -Säuren darzustellen. Die sehr niedrigen α -Säuregehalte mancher Erntejahre haben bei Aromahopfen (Hersbrucker, Hallertauer mfr. Spalter) eine noch weitere Konzentrierung des Hopfenpulvers bzw. der Pellets initiiert. Dies gelang bei Aromahopfen bis zu einem „Typ 25“, bei Bitterhopfen (z. B. Northern Brewer) bis zu einem Typ 35. Es treten hierbei jedoch größere α -Säureverluste ein [367].

Die Pellets Typ 75 sind nicht länger von Interesse.

1.4.9.3 Bentonitpellets

Sie stellen eine weitere Entwicklung dar: Normales Hopfenpulver wird mit ca. 20% Bentonit, einem Natriumsilikat, das zur Würze- und Bierstabilisierung zugelassen ist, vermengt, homogenisiert und zu Pellets gepresst. Durch den oben geschilderten Vorgang des Fressens werden die Hopfenharze auf eine gegenüber dem üblichen Hopfenpulver noch wesentlich vergrößerte Oberfläche aufgebracht. Dieser „Löschblatteffekt“ begünstigt die rasche Lösung der Hopfenbitterstoffe in der Würze und damit auch das rasche Einsetzen der Isomerisierung. Außerdem übt der Bentonit eine die Eiweißfällung beim Würzekochen verstärkende Wirkung aus [368]. Durch die Konzentrierung der Hopfenpellets z. B. von P 90 auf P 45 ergibt sich logischerweise eine Verdoppelung des Bitterstoff- und Hopfenölgehalts, eine Verringerung der Polyphenole um 40–50% [369], des Nitratgehalts um 40% [370], der Schwermetalle um ca. 50% und der Reste von Pflanzenschutzmitteln um 50% [371].

Die Bentonitpellets stellen wohl eine interessante Entwicklung dar, sie wurden jedoch kaum verwendet. Eine gewisse Weiterentwicklung, die aber vom Biersteuergesetz nicht akzeptiert ist, sind die „stabilisierten Pellets“ (s. Abschnitt 1.4.9.8).

Die **Zusammensetzung von Hopfenpellets** zeigt Tab. 1.53.

Die *einzelnen Verfahrensschritte* wie Nachtrocknung, Vermahlung oder „Konzentrierung“ erbringen keine Veränderung der Harzzusammensetzung. Die angereicherten Pellets enthalten die doppelte α -Säuremenge sowie die doppelte

Tab. 1.53 Zusammensetzung von Hopfenpellets im Vergleich zu Originalhopfen

	Dolden	Normale Hopfenpellets	Bentonitpellets	Dolden	Angereicherte Hopfenpellets
Wassergehalt %	11,5	9,6	8,9	11,9	6,3
Gesamtharz %	13,3	13,5	11,5	14,7	29,3
α -Säure %	7,1	7,1	6,1	7,8	15,9
β -Anteil %	4,6	4,7	3,9	5,1	10,2
Hartharz %	1,6	1,7	1,5	1,8	3,2

Menge an Gesamtharz. Dementsprechend können die klassischen Bitterhopfen α -Säuregehalte von ca. 15% erreichen. Bei geringeren α -Säuregehalten der Ursprungshopfen, z. B. bei Saazer oder schwachen Jahrgängen anderer Anbaugebiete ist es mit vertretbaren Verlusten an Lupulin nicht möglich die oftmals geforderten „10% α -Säure“ zu erreichen. Hier müssten dann α -Säurewerte akzeptiert werden, die eben das Doppelte des Ursprungshopfens betragen. Die Bentonitpellets haben um den Silikatanteil (20%) niedrigere α -Säuregehalte. Dennoch sind die resultierenden Bierbitterwerte gleich [372].

Bei der Herstellung von Pulver/Pellets treten, wie Tab. 1.53 erkennen lässt, keine Veränderungen der Bitterstoffe ein. Nur bei unsachgemäßer Trocknung oder unzulässig hohen Temperaturen beim Pellettieren sind α -Säureverluste feststellbar [359].

Die Hopfenöle zeigen nur geringe Abweichungen durch das Mahlen. Die erwünschten Verluste durch Evakuieren halten sich – entgegen der Erwartung – ebenfalls in engen Grenzen. Damit kann von einer „Qualitätsverbesserung“ eines Bitterhopfens eigentlich nicht die Rede sein (Tab. 1.54).

Durch mehrfaches langandauerndes (30, 15, 5 Minuten) Evakuieren und „Spülen“ gelang es allerdings bis zu 67% des Myrcens und 44% des Isoprens sowie adäquate Mengen anderer leichtflüchtiger Substanzen aus amerikanischen Hopfen zu entfernen [215]. Doch ist diese Handhabung sicher für den

Tab. 1.54 Verluste an Hopfenölen durch Mahlen und Evakuieren (%) [215]

	Mahlen	Evakuieren	Insgesamt
Isopren	8	11	19
Aceton	5	8	13
2-Methyl-3-buten-2-ol	0	4	4
α -Pinen	1	9	10
Isobutylisobutyrat	5	9	14
β -Pinen	3	7	10
Myrcen	3	7	10
2-Methylbutylisobutyrat	4	15	19

Tab. 1.55 Veränderung der Polyphenole bei der Herstellung von Pellets Typ 75 (Hall. mfr. Ernte 1972)

	%-Polyphenole	% Anthocyanog.	P.I.
Doldenhopfen			
vor Trocknen	6,3	5,3	1,21
nach Trocknen	6,5	5,1	1,27
Pulver Typ 75	7,0	5,7	1,22
Pellets Typ 75	7,3	5,8	1,26
Treber	6,3	5,0	1,26

Praxisbetrieb zu umständlich. Es kommt also dem Evakuieren vornehmlich die Schaffung einer Inertgasatmosphäre durch Entfernung des Sauerstoffs bis auf ca. 1 Volumen-% zu.

Die *Polyphenole* verändern sich bei der Herstellung von Pellets Typ 75 wie in Tab. 1.55 angegeben.

Die Zunahme der phenolischen Verbindungen durch das Mahlen mag durch die leichtere Extrahierbarkeit des Pulvers erklärbar sein.

Beim Trocknen und beim Pellettieren tritt eine geringfügige Erhöhung ein. Diese Bewegung ist jedoch zu vernachlässigen. Auffallend ist, dass die „Konzentrierung“ keinen Verlust an Polyphenolen bewirkt [344, 345].

Die *Stickstoffsubstanzen* erfahren durch das Mahlen praktisch keine Veränderung, wohl aber die Zusammensetzung derselben durch die Abscheidung des größeren Materials (Tab. 1.56).

Es bleiben somit im konzentrierten Pulver im Verhältnis zur α -Säure weniger lösliche Stickstoffsubstanzen.

Die *Ausnützung* der α -Säuren oder Bitterstoffe ist bei Pulvern durch die raschere Extraktion der Bittersubstanzen um 10–15% höher als bei Doldenhopfen [373]. Bei Bentonitpellets ergaben sich über diese Ersparnis hieraus weitere 20%, die durch die zusätzlichen Oberflächen des Silikats gefördert werden. Bei den üblichen Würzetrennverfahren, die eine Aufbewahrung der heißen Würze bei ca. 95 °C nach Kochende vorsehen, treten noch weitere, thermisch bedingte Ersparnisse ein (s. Abschnitte 5.5.1 und 8.1.5).

Die *Lagerfähigkeit der Hopfenpellets* ist unter der Voraussetzung einwandfreier Abfüllung und Verpackung z. B. in Inertgasatmosphäre nach voraufgegangener

Tab. 1.56 Stickstoffsubstanzen in gemahlene und konzentrierte Hopfen in mg/100 g Trs [351]

	Normalpellets	Pellets Typ 45
Gesamt-N	3100	2300
lösl. N	1400	800
FAN (TNBS-Methode)	400	270

Tab. 1.57 Abnahme von α -Säure und Bitterwert in % der Ausgangsgehalte [374]

Lagerzeit in Monaten bei 40 °C	α -Säureverlust %		Bitterwertverlust %	
	Doldenhopfen-Pellets		Doldenhopfen-Pellets	
1	42	4	36	3
2	49	6,5	41	5,5
3	52	8	44,5	7
4	53	9	46	8
5	55	11	47	10
6	59	15	48,5	14

Evakuierung, wesentlich besser als bei den entsprechenden Doldenhopfen. Dies zeigt Tab. 1.57.

Die Pellets waren auf einen Wassergehalt von 8–9% getrocknet auf Dosen abgefüllt, evakuiert und mit Stickstoff begast worden. Die Doldenhopfen waren portionsweise in Folien gepresst, doch nicht evakuiert.

Das *Verpackungsmaterial* übt einen großen Einfluss aus, doch sind Mehrschichtfolien, wenn unverletzt, durchaus der teureren und platzaufwändigeren Dosenverpackung gleichwertig. Es zeigt jedoch Tab. 1.58, dass die Lagertemperatur möglichst bei 0 °C gehalten werden soll, vor allem, wenn eine mehrjährige Lagerung angestrebt wird.

Auch eine weitergehende Zerkleinerung des Hopfens, insbesondere die Zerkrümmung der Lupulindrüsen begünstigt die Alterung eines Pulvers bzw. der Pellets [359].

Die mit Verpackung in Folien wie in Dosen gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass bei 20 °C jährlich etwa 7% an α -Säure verloren gehen. Bei defekten Verpackungen liegt der Verlust wesentlich höher. Nicht selten sind deshalb in der Praxis Hopfenpulver mit einem α -Säurewert von 0 anzutreffen.

Die *Hopfenöle* (Mono- und Sesquiterpene) erfahren bei der Lagerung eine Abnahme, die primär vom Grad der Evakuierung bzw. von der Inertgasatmosphäre, sekundär von der Lagertemperatur abhängt. Die leichtflüchtigen Substanzen,

Tab. 1.58 Lagerversuche mit angereichertem Hopfenpulver [359]

Temperatur	0 °C		10 °C		20 °C	
	α -Säure	HH in % GH	α -Säure	HH* in % GH**	α -Säure	HH in % GH
Ausgangswerte %	9,6	13,1	9,6	13,1	9,6	13,1
12 Monate	9,6	13,1	9,2	14,0	9,0	15,2
24 Monate	9,3	13,5	9,0	14,5	8,4	17,5
36 Monate	9,5	12,7	8,6	14,5	7,6	17,9

* Hartharz, ** Gesamtharz

Tab. 1.59 Veränderung der Polyphenole und des Polymerisationsindex bei der Lagerung von Hopfenpulver [344, 345]

	% Polyphenole		% Anthocyanogene		P.I.	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende	Beginn	Ende
Ernte 1971						
Lagerung 3 Jahre 0 °C	7,4	7,0	5,2	4,6	1,42	1,52
Ernte 1973						
Lagerung 6 Mon. 25 °C	6,7	6,5	4,6	4,4	1,46	1,48

wie Spaltprodukte der Bittersäuren nehmen zu, ab einer bestimmten Temperatur bzw. im nicht evakuierten Zustand treten Verdunstungseffekte auf. Wie Tab. 1.42 zeigt, sollte die Lagertemperatur selbst von evakuierten Produkten unter 7 °C liegen [215].

Die *Polyphenole* erfahren bei Lagerung unter Inertgas nur eine geringfügige Veränderung (Tab. 1.59).

Schlussfolgerung Hopfenpellets müssen kalt, d. h. bei 1–5 °C gelagert werden, wobei eine längere Bevorratung die niedrigere Temperatur erfordert. Bei unkontrollierten Temperaturen, z. B. bei Transporten in wärmere, überseeische Länder können Veränderungen eintreten. Selbst in inerter Atmosphäre können bei höheren Temperaturen leichtflüchtige Substanzen mit hohem Partialdruck entstehen. Sie bewirken einen Druckanstieg, der sogar zur Zerstörung einer Folie führen kann. Pellets werden aufgrund der größeren Oberfläche des Pulvers rascher oxidiert als Doldenhopfen [375].

1.4.9.4 Hopfenextrakte

Das Ziel der Hopfenextraktion ist, die Wertbestandteile des Hopfens wie Bitterstoffe und Aromasubstanzen mit bestimmten Lösungsmitteln zu extrahieren und von cellulosehaltigem Material zu trennen. In der Vergangenheit wurden hierfür verschiedene Lösungsmittel verwendet, über die in den letzten beiden Ausgaben dieses Buches ausführlich berichtet wurde. Heutzutage finden fast ausschließlich die „biereigenen“ Lösungsmittel Kohlendioxid und Ethanol Verwendung. Beide unterscheiden sich insofern, als Ethanol mit Wasser mischbar ist und damit einen polaren Charakter aufweist, während die Polarität von Kohlendioxid je nach seinen Anwendungszuständen nach Druck und Temperatur variiert.

Ethanolextrakt Doldenhopfen werden mit einer 90%igen Ethanol-Wassermischung in einer Nassschrotmühle zerkleinert. Das Gemisch wird dann in einen kontinuierlichen Gegenstrom-Extrakteur gepumpt. Im Gegenstrom wird das Ethanol durch die Hopfenschicht geführt, wodurch es sich mit den Hopfeninhaltsstoffen anreichert. Die so gewonnene „Miscella“ enthält Bitterstoffe, Hopfenöle sowie polare Bestandteile. Durch den Wassergehalt des Hopfens wird der verwendete 90%ige Alkohol etwas verdünnt. Die Hopfenrückstände (Hopfentreber) enthalten noch Ethanol, das zurückgewonnen werden muss. Die Miscella wird nun in einem mehrstufigen Vakuum-Fallstromverdampfer vom Lösungsmittel getrennt. Die Fallstromverdampfer ermöglichen niedrige Verdampfungstemperaturen bei gleichzeitiger Energieersparnis. Der Rohextrakt enthält die Bittersäuren, die Hopfenöle sowie Harze und wasserlösliche Komponenten wie Polyphenole, Salze, Eiweißstoffe und Kohlenhydrate. Durch eine Separierung wird in Reinharz- und Heißwasserextrakt getrennt. Das abgedampfte Ethanol erfährt in einer anschließenden Rektifizierkolonne eine Verringerung seines Wassergehaltes, so dass es wieder zur Extraktionsanlage zurückgeführt werden

kann. Auch der Alkoholgehalt der Hopfentreber wird zurückgewonnen, einmal durch Abdampfen, dann aber durch Anreicherung in der Rektifizierkolonne.

Der Extrakt wird mittels einer Dampfbehandlung von Ethanolresten befreit; dabei werden auch Myrcen und leichtflüchtige Hopfenölkomponenten entfernt.

Nachdem der Ethanolauszug neben den Bitterstoffen auch Polyphenole enthält, verändert sich durch die Reduzierung des Alkoholgehalts das Lösungsverhalten von Bitterstoffen und Gerbstoffen; letztere können durch einen weiteren Schritt zur Abtrennung gelangen. Hierdurch entsteht entweder ein „gerbstoffarmes“ Produkt, das aber auch durch Zumischung der Polyphenolkomponente „standardisiert“ werden kann [406].

Wie die Analysen in Tab. 1.61 zeigen, enthält der Ethanolextrakt – wohl durch eine gewisse thermische Belastung – schon einen Iso- α -Säuregehalt von 0,8–1,5%, der durch die globalen Bitterstoffanalysen, so z. B. auch durch die konduktometrische α -Säurebestimmung nur zur Hälfte erfasst wird. Es bedarf also der übliche „Konduktometerwert“ (KW) einer Korrektur um die Hälfte des mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) ermittelten Iso- α -Säuregehalts. Diese als „Konduktometerbitterwert“ (KBW) bezeichnete Größe errechnet sich also wie folgt:

$$\text{KBW} = \text{KW} + \frac{\text{Iso-}\alpha\text{-Säure}}{2}$$

Sie hat in der Praxis bei der Dosierung dieses Extrakts Eingang gefunden.

Bei der Herstellung des Ethanolextrakts werden mit Hilfe der verbesserten Technologie (Abdampfen des Extraktionsmittels im Vakuum) deutlich höhere Wiederfindungsraten des Hopfenöls erzielt, als dies ursprünglich der Fall [303] war. Dies zeigen die Werte in Tab. 1.60.

Die Extraktion von Pflanzenschutzmittelresten ist gering, ebenso von Nitrat wie die spätere Tab. 1.65 zeigt.

Eine Bitterstoff-Bilanzierung von 10 Verarbeitungen ist in Tab. 1.61 aufgeführt.

Ethanolextrakte zeigen kaum eine Verschiebung der einzelnen Harzfraktionen. Es werden aber 1–3% (vol.) der α -Säuren zu unbekanntenen Komponenten umgewandelt [377].

Ein Polyphenolgehalt ist hier durch den Wassereinschluss bei Ethanolextraktion gegeben; er kann aber durch besondere Maßnahmen verringert werden.

Tab. 1.60 Durchschnittliche Wiederfindungsrate von Hopfenölen in Reinharz-Extrakt [376]

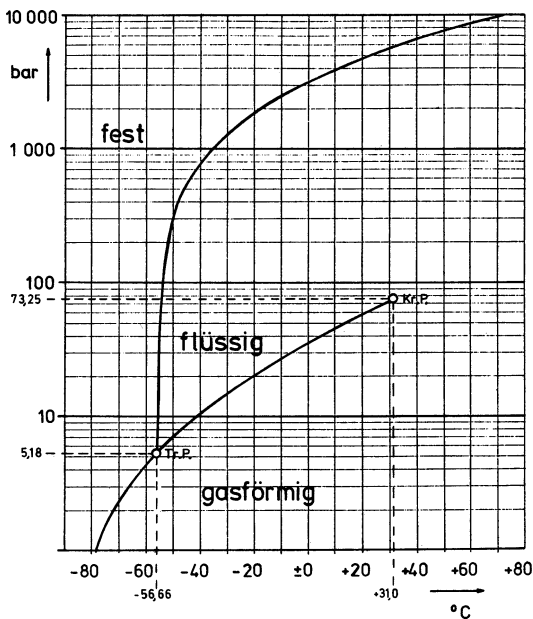
Wiederfindung in % des Rohhopsens	
Gesamtöl	79
Myrcen	48
Humulen	90
Caryophyllen	90

Tab. 1.61 Bitterstoffbilanz von Rohhopfen zu Ethanolextrakt [376]

	Rohhopfen	Reinharzextrakt
Gesamtharz %	17,0	90,9
KW/KBW %	6,8	35,8
α - + Iso- α -Säure %	6,2	32,6
Iso- α -Säure %	–	0,8
Anteil Cohumulon %	32,2	29,8
β -Säure %	4,2	23,7
Anteil Colupulon %	50,0	48,9
Gesamtweichharz %	14,7	79,2
Hartharz %	2,3	11,2

Die Polyphenole weisen jedoch eine günstigere Zusammensetzung auf als die in Tab. 1.67 dargestellten. Sie tragen zum antiradikalischen Potenzial bei [378, 379].

Kohlensäureextrakt Kohlensäure wird in anderen Bereichen zur Extraktion von flüchtigen Substanzen aus Naturprodukten verwendet. Kohlensäure ist nach Abb. 1.18 bei den verschiedenen Temperaturen und Drücken entweder gasförmig (unterhalb der Linie, die durch den Tripel-Punkt zum Kritischen Punkt führt) oder flüssig (oberhalb der Linie, jedoch erst jenseits des Tripel-Punkts).

Abb. 1.18 Druck- und Temperaturdiagramm für CO₂ [380]

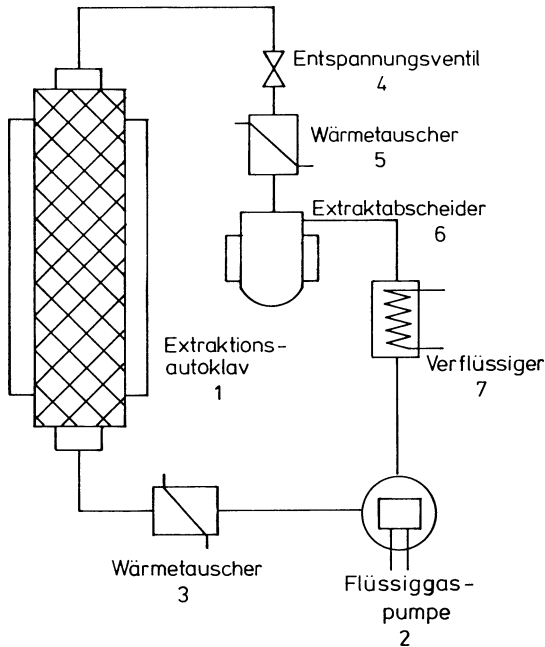


Abb. 1.19 Schema einer Anlage zur CO₂-Extraktion [380]

Oberhalb des Kritischen Punkts sind „überkritische“ Verhältnisse gegeben; die Kohlensäure liegt dort in einem fluiden (flüssig-gasförmigen) Zustand vor. Die Extraktion kann nun entweder mit flüssigem Kohlendioxid unterkritisch oder mit fluidem CO₂ überkritisch erfolgen [380].

Bei der Flüssig-Extraktion wird z. B. bei Raumtemperatur (20 °C) und einem Druck von ca. 70 bar gearbeitet. Die flüssige Kohlensäure nimmt aus einer Schicht Pellethopfen die Bitterstoffe und Hopfenöle auf. In einem Verdampfer wird bei 40–50 °C die Kohlensäure entfernt und der Extrakt abgeschieden. Das abgedampfte CO₂ wird anschließend wieder verflüssigt und kann dann zu weiterer Extraktion Verwendung finden (Abb. 1.19).

Dieser Prozess kann chargenweise geführt werden oder durch die Anwendung mehrerer Extraktoren, die nacheinander mit Hopfen beschickt werden.

Bei der CO₂-Extraktion im unterkritischen Bereich, die 2–5 Stunden dauert, fallen verschiedene Fraktionen an: Zuerst wird das Hopfenöl extrahiert, dann die β -Säuren und schließlich die α -Säuren. Demnach unterscheiden sich die einzelnen Extrakte in ihrer Zusammensetzung wie in Tab. 1.62 wiedergegeben.

Es gelingt damit eine ausgesprochene „Aromafraktion“ zu gewinnen und diese u. U. als letzte Hopfengabe oder zur Aromatisierung des Lagerkellerbieres zuzugeben. Auch die zweite Fraktion enthält noch Hopfenöle, doch macht hier bereits der Anteil der α -Säuren rund 50% aus. Die dritte Fraktion besteht zu 85% aus α -Säuren. Nach dieser Aufstellung können rund 95% der α -Säuren

Tab. 1.62 Fraktionierung der Hopfenkomponenten während der CO₂-Extraktion

Fraktion gewonnene Menge (g)	„Öle“ 3,0	„beta“ 6,7	„alpha“ 8,3	„Gesamt“
Zeit Stunden	0–1	1–2,5	2,5–5,5	
Ölgehalt %	16,6	4,1	–	20,7
β -Säuren %	52,0	34,4	9,3	95,7
α -Säuren %	10,1	38,1	56,8	94,9

Tab. 1.63 Analyse von CO₂-Extrakt und Pellets aus ein- und demselben Ursprungshopfen [382]

	Hallertauer Pellets	Northern Brewer CO ₂ -Extrakt	Hallertauer Pellets	Mittelfrüher CO ₂ -Extrakt
Analysen nach MEBAK				
Gesamtharz lfttr. %	19,4	90,0	14,9	90,6
α -Säuren %	8,6	44,8	4,4	30,6
β -Anteil %	8,5	44,4	8,8	57,6
Hartharze %	2,3	0,8	1,7	2,4
in % des Gesamtharzes				
α -Säuren	44,3	49,8	29,5	33,8
β -Anteil	43,8	49,3	59,1	63,6
Hartharze	11,9	0,9	11,4	2,6
Analysen nach HPLC				
α -Spuren lfttr. %	7,9	44,2	3,9	30,4
davon → Cohumulon %	29,4	26,0	20,9	20,3
n-Humulon %	53,5	54,7	57,6	58,3
Adhumulon %	17,1	19,3	21,5	21,4
β -Säuren lfttr. %	4,2	24,8	6,1	40,1
davon → Colupulon %	48,1	45,9	38,3	39,8
n-Lupulon %	51,9	54,1	61,7	60,2
Adlupulon %				

gewonnen werden. Die α -Säureausbeute der verschiedenen Hopfen ist jedoch nicht gleich; so schwankte die α -Säureausbeute bei englischen Hopfen zwischen 81 und 100%, Es mussten demnach die Extraktionszeiten variiert werden [381].

Die CO₂-Extrakte sind sehr rein. Sie enthalten keinen oder nur einen sehr geringen Hartharzteil und praktisch keine Polyphenole. Bei Abkühlung auf 4 °C fallen die α - und β -Säuren in Kristallform aus.

Die sehr lange Extraktionszeit im unterkritischen Bereich kann durch Anwendung höherer Drücke in entscheidender Weise verkürzt werden, da die Löslichkeit der Hopfenextraktbestandteile zunimmt. Es ist möglich im überkritischen Bereich mit 150 Minuten Extraktionszeit auszukommen [383].

Die fluide Extraktion im überkritischen Bereich erfolgt nach demselben Grundsatz bei Temperaturen von 40–60 °C. Flüssiges Kohlendioxid von 60–70 bar wird von einem Puffertank mittels Pumpe auf den Extraktionsdruck von 200–300 bar gebracht. Wie auch beim flüssigen CO₂-Extrakt wird der Hopfen in Form von Pellets verwendet. Die Kohlensäure löst Bitter- und Aromasubstanzen. Das Gemisch wird durch Absenken des Druckes auf 60–80 bar entspannt. Im Separationstank erfolgt dann die Trennung der beiden Phasen: des Hopfenextrakts und des Kohlendioxids, das über einen Kondensator wieder verflüssigt und dem Prozess erneut zugeführt wird.

Vergleichende Analysen zwischen Pellets und dem hieraus gewonnen überkritischen CO₂-Extrakt zeigt Tab. 1.63 [382].

Diese Ergebnisse geben die unter ganz bestimmten Temperaturen und Drücken im überkritischen Bereich vorliegenden Werte wieder.

Andere Untersuchungen haben gezeigt, dass bei höheren Temperaturen und Drücken ein etwas höherer Gehalt an nicht bitternden Substanzen und Hartharzen gelöst wird. Dies äußert sich auch in einem Wechsel der Farbe des CO₂-Extrakts von goldgelb zu grünlichen Tönen und schließlich bei stärkerer Lösung von Chlorophyll zu einer intensiv grünen Färbung [380].

Die Hopfenöle werden, entsprechend dem Aromaspektrum des Ausgangshopfens zu 90% gewonnen. Hierbei haben sich Temperaturen von ca. 40 °C und Drücke von über 150 bar als am günstigsten erwiesen [303, 383]. Polyphenole werden nicht extrahiert.

Derartige überkritische Extrakte können vom flüssigen CO₂-Extrakt kaum unterschieden werden. Einen Vergleich der beiden Extraktformen zeigt Tab. 1.64.

Es sind keine Polyphenole nachweisbar, auch Nitrat ist im CO₂-Extrakt nicht zu finden [384].

Ein Vergleich zwischen CO₂-Extrakt und Ethanol-Extrakt ist in Tab. 1.65 dargestellt:

Der Wassergehalt des Ethanol-Extrakts bewirkt die Lösung von (Hart-)Harzen, einer geringen Menge an Polyphenolen sowie etwas Nitrat, was sich aber auf den Nitratgehalt des späteren Bieres kaum auswirken dürfte. Während auch etwa 10% der polaren Pflanzenschutzmittel nur im Ethanol-Extrakt zu finden sind, werden die apolaren von beiden Extraktionsmitteln vollständig in das Produkt überführt.

Die Lagerfähigkeit des CO₂-Extrakts ist sehr gut [386]. Einen Vergleich zu Pellets und CO₂-Extrakt zeigt Tab. 1.66.

Tab. 1.64 Vergleich von überkritischem und flüssigem CO₂-Extrakt (Hersbrucker) [385]

	Überkritischer Extrakt	Flüssig-Extrakt
Gesamtharz %	95,8	96,1
Hartharzgehalt %	3,1	2,4
Hopfen Lager-Index	0,28	0,27
Polare Bittersubstanzen (HPLC)	4,2	3,9

Tab. 1.65 Vergleich von überkritischem CO₂-Extrakt und Ethanol-Extrakt [385]

	CO ₂	Ethanol
Gesamtharz %	94	92
α -Säuren HPLC %	50	42
Iso- α -Säuren HPLC %	0	1
Hartharze anteilig %	2	10
Hopfenöl ml/100 g	7	5
Polyphenole %	0	0,5
NO ₃ mg/100 g	0	50–60
Pflanzenschutzmittel		
in % d. Ausgangshopfens		
polar %	0	10
apolar %	-100	-100

Tab. 1.66 Lagerversuche mit Pellets und CO₂-Extrakt; Dauer 1 Jahr, Hallertauer Northern Brewer [382]**Prozentuale Veränderung von 0° zu 40°C-Lagerung**

	Pellets*	CO ₂ -Extrakt
Analysen nach MEBAK:		
Gesamtharz	-3,2	0
α -Säure	-49	0
β -Anteil	+47	0
Hartharze	+12	0
Analysen nach HPLC:		
α -Säure	-82	0

* unter Vakuum verpackt

Die Lagerfähigkeit der CO₂-Extrakte ist sehr gut [385, 387, 388].

Einen Vergleich zu Pellets zeigt Tab. 1.66. Im Vergleich dazu sind Ethanol-Extrakte nur wenig empfindlicher, vorausgesetzt die Abtrennung der wasserlöslichen polaren Substanzen wurde sachgemäß durchgeführt.

Dabei spielt keine Rolle, aus welchen Hopfensorten und -provenienzen die Extrakte gewonnen wurden. Ein gewisser Wassergehalt des Harzextraktes von z. B. 10% übt keinen Einfluss auf dieses Ergebnis aus. Diese Aussage betrifft nicht nur die Bitterstoffe, sondern auch die Hopfenaromasubstanzen [388].

Dagegen bewirkt ein Zusatz von Heißwasserextrakt (s. Abschnitt 1.4.9.5) als standardisierende Maßnahme eine deutliche Abnahme der α -Säure [389] und eine Veränderung der Polyphenole, wie auch wieder die Zuführung von Schwermetallen, Nitraten und unvermeidlichen Resten von Pflanzenschutzmitteln. Dies würde einen der großen Vorteile der Hopfenextraktion abschwächen.

1.4.9.5 Heißwasserextrakt

Die Heißwasserextraktion bewirkt die Auslaugung der Hopfentreber aus der CO₂-oder Ethanolextraktion bei Temperaturen um 80 °C. Anschließend wird das Wasser in mehreren Verdampfungsstufen ausgetrieben. Der Wasserextrakt enthält alle wesentlichen Substanzen wie Polyphenole, Stickstoffverbindungen, Mineralstoffe und Kohlenhydrate, aber auch bei der CO₂-Extraktion nicht gelöste Bitterstoffe sowie Reste von Pflanzenschutzmitteln und Nitrat. Diese Gewinnungsmethode ist also kein Vorteil für ein schadstofffreies Hopfenprodukt, wie es heute allgemein verlangt wird.

Der Polyphenolgehalt löst sich bei höheren Extraktionstemperaturen völlig, der Anthocyanogengehalt steigt mit höheren Extraktionstemperaturen, offenbar durch die Schwächung von Oxidasensystemen. Durch diese Behandlung verschiebt sich der Polymerisationsindex (Tab. 1.67).

Der Eiweißgehalt des Wasserextrakts beinhaltet praktisch nur lösliche Stickstoffsubstanzen. Ihre Menge liegt um 50–100% über der des Ausgangshopfens (bezogen auf 100 g TrS); die einzelnen Fraktionen verschieben sich entsprechend [351].

Der Heißwasserextrakt wurde dem Reinharzextrakt zugemischt, um eine „Standardisierung“, meist nach dem α -Säuregehalt zu bewirken. Während der reine Harzextrakt sehr gut lagerfähig ist, so beschleunigte doch die Wasserextraktkomponente die Alterung, wie vorstehend schon erwähnt. Der konduktometrische α -Säuregehalt nahm bei einer forcierten Alterung von 17 Wochen bei 40 °C um 20% ab [389]. Die Hopfenöle veränderten sich bei einer Lagerung von 8 Wochen bei 40 °C nicht; es erfuhren jedoch die leichtflüchtigen Substanzen wie Isopren, Aceton und 2-Methyl-3-buten-2-ol eine Mehrung [390].

Die Polyphenole von Standardextrakten nahmen bei einer Lagerung von 30 bzw. 18 Monaten bei 8 °C sowie von 12 Monaten bei 25 °C nach Tab. 1.68 wie folgt ab.

Die Polyphenole geben also einen wesentlich stärkeren Ausschlag als andere Bestandteile des Hopfens. Dies geht aber parallel zu den Veränderungen der Bitterstoffe in den Standardextrakten.

Standardextrakte entmischen sich bei der Lagerung. Wenn der Heißwasseranteil mit verwendet werden soll, dann ist es geraten, beide Komponenten ge-

Tab. 1.67 Veränderung der Polyphenolgehalte bei der Hopfenextraktion [238]

Probe	Polyphenole %	Anthocyanogene %	P.I.
Doldenhopfen	6,2	4,6	1,35
Treber nach Bitterstoff-Extraktion	7,5	5,6	1,34
Auszug			
vor 1. Eindampfung	6,6	3,8	1,74
nach 2. Eindampfung	6,8	3,2	2,13
fertiger Wasserextrakt	6,5	2,0	2,24
Standard-Extrakt	3,0	1,3	2,40

Tab. 1.68 Polyphenole und Lagerbedingungen [345]

	Polyphenole %		Anthocyanogene %		P.I.	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende	Beginn	Ende
Northern Brewer 1972 30 Mon., 8 °C	3,0	2,7	1,3	1,0	2,31	2,70
Northern Brewer 1973 18 Mon., 8 °C	4,1	3,9	2,0	1,7	2,07	2,29
Northern Brewer 1971 12 Mon., 25 °C	3,0	2,7	1,1	0,3	2,73	8,15
Yakima 1971 12 Mon., 25 °C	3,8	3,2	1,3	0,3	2,92	10,1

trennt zu lagern und auch möglicherweise differenziert einzusetzen bzw. ganz auf den Wasserextraktanteil zu verzichten. Eine aus verschiedenen Gründen als notwendig erachtete Polyphenolkomponente könnte durch eine gezielte Zugabe von Hopfenpulver eingebracht werden.

1.4.9.6 Xanthohumol-Extrakt

Der Xanthohumol-Extrakt findet Verwendung zur Herstellung xanthohumolanreicherer Biere. Seine Herstellung erfolgt nach verschiedenen Methoden: Es werden die Hopfentreber einer CO₂-Extraktion einer weiteren Extraktion unterworfen, z. B. mit Ethanol, um so die vom CO₂ nicht erfassten Harze und auch Xanthohumol zu gewinnen. Eine andere Möglichkeit ist es, die Rückstände der Ethanol-Extraktion mit CO₂ zu extrahieren. Auch eine doppelte CO₂-Extraktion wird durchgeführt. Die Eigenschaften der hier erzielten Produkte sind in Tab. 1.69 aufgeführt.

Der Extrakt mit 2% XN enthält 20% Gesamtharz. Bei den bestehenden α - und Iso- α -Säuregehalten sind hier überwiegend Weich- und Hartharze gegeben.

Tab. 1.69 XN-reiche Hopfenprodukte [387]

Produkt	XN-Gehalt %	IX-Gehalt %	α -Säuren %	Iso- α -Säuren %	Extraktionsmethode
2% XN Extrakt	2	0,3	0,8	1,4	Ethanol + CO ₂ *
30% XN Extrakt	30	1,8	3,76	1,84	CO ₂ /CO ₂
80% XN Extrakt	80	<0,1	0,3	0,29	Ethanol + CO ₂ -Extraktion, Fällung in Ethanol/Wasser

* Trägermaterial Kieselgur

Diese können bei Mitverwendung eines derartigen Extrakts zu einer weichen und milden Bierbittere führen (s. Abschnitt 1.4.7.9).

Die Verpackung der Hopfenextrakte erfolgt in Büchsen von 0,5–5 l (kg) Inhalt mit lebensmittelechter Auskleidung, die gegen die doch aggressive Natur der Hopfenkomponenten unempfindlich ist. Wenn die Dose einem bestimmten Gewicht an α -Säuren entsprechen soll, dann wird die Dose ohne weitere Zusätze verschlossen (früher war Glucosesirup üblich, wenn der Extrakt nicht mit der Wasserextraktkomponente „standardisiert“ wurde). Ein Luftraum über dem Extrakt, der eine feste Konsistenz hat, schadet nicht. Größere Behälter von z. B. 200 l Inhalt dienen der automatischen Dosierung. Die früher üblichen Standard-Extrakte entmischten sich in Großbehältern, sie durften nur in Verpackungen verwendet werden, die der erforderlichen Gabe zu jeweils einem Sud- bzw. einem Dosageanteil entsprachen.

1.4.9.7 Hopfenextraktpulver

Das Hopfenextraktpulver ist Harzextrakt, der auf ein Kieselgel aufgespritzt wurde. Kieselgele sind ebenfalls zur Würze- und Bierstabilisierung zugelassen. Sie bieten den Hopfenextraktbestandteilen eine größere Oberfläche, die dann wiederum zu einer raschen Lösung und Isomerisierung der Bitterstoffe führt. Außerdem erhält der Hopfenextrakt eine rieselfähige Form. Die Kieselgelmenge wird so hoch angesetzt, dass der Hopfenextrakt die gewünschte Bitterstoff- bzw. α -Säuremenge enthält; in der Regel sind dies 30–40% Kieselgel im Extraktpulver.

Als Hopfenextraktpulver oder Pulverextrakte werden auch jene bezeichnet, die durch Mischung aus „normalem“ Hopfenpulver und Harzextrakt entstehen. Nachdem die Hopfenpulver eine kleinere Oberfläche als die Kieselsäure haben, sind höhere Pulveranteile notwendig, um eine rieselfähige, nicht mehr klebrige Substanz zu erhalten. Aus diesem Grunde sind auch hier nur niedrigere Gesamtharz- bzw. α -Säuregehalte erreichbar. Einen Überblick über diese Produkte gibt Tab. 1.70.

Die Ausnützung der α -Säuren, die mit dem Hopfenextrakt in die Würze eingebracht werden, ist um 15–20% besser als die des ursprünglichen Doldenhop-

Tab. 1.70 Hopfenpulver-Extrakte und ähnliche [391]

	Hopfenextraktpulver (SiO ₂)		Pulver-Extrakte	
	Aromahopfen	Bitterhopfen	Aromahopfen	Bitterhopfen
Wassergehalt %	5,0	5,0	9,0	9,0
Gesamtharze %	57,1	55,5	29,0	34,0
α -Säure %	20,0	25,0	10,0	15,0
β -Anteil %	28,6	23,8	14,7	14,6
Hartharze %	8,5	6,7	4,3	4,4

fens [373]. Die früher genannten überaus hohen Einsparungsquoten waren auf Extrakte zurückzuführen, die beim Herstellungsprozess eine Veränderung erfahren hatten oder die aus alten Hopfen stammten. Das Hopfenextraktpulver ergibt dagegen durch die geschilderten Einflüsse eine annähernd höhere Ausnützungsrate von ca. 25–30% [392].

1.4.9.8 Stabilisierte/isomerisierte Pellets

Stabilisierte/isomerisierte Pellets stellen eine Weiterentwicklung der üblichen Hopfenpellets dar. Der Zweck ihrer Entwicklung ist eine bessere Ausbeute der eingesetzten α -Säuren, die auch eine Verkürzung der Hopfenkochzeit erlaubt. Sie sind in der Bundesrepublik Deutschland nicht zugelassen.

Stabilisierte Pellets Hier wird Magnesiumoxid mit dem Hopfenpulver vor dem Pelletisieren gemischt. Während dieses Vorgangs, der auch mit Wärmebildung einhergeht, reagieren die α -Säuren mit Magnesiumoxid und bilden Magnesiumsalze. Diese sollen eine bessere Lagerstabilität haben als die unveränderten α -Säuren der Pellets 90 oder 45. Die Isomerisierung dieses Produkts beim Würzekochen verläuft etwas rascher und ergibt eine um ca. 10% bessere Iso- α -Säure-Ausbeute als normale Hopfenpulver. Während der Lagerung der stabilisierten Pellets ergibt sich eine langsame Isomerisierung der α -Säuren zu Iso- α -Säuren, wodurch der Isomerisierungsgrad bei gleicher Kochzeit ansteigt. Diese Wahrnehmung wurde bei der Herstellung der isomerisierten Pellets verwendet.

Isomerisierte Pellets Die stabilisierten Pellets werden einer Wärmebehandlung unterworfen, um die Isomerisierung der α -Säuren zu bewirken. Der Zusatz an Magnesiumoxid darf nicht zu hoch sein (1,2–1,7, maximal 2%, abhängig vom α -Säuregehalt der Pellets), um beim Pelletieren eine Temperatur von 60 °C nicht zu überschreiten. Es sollen damit unerwünschte und unkontrollierbare Abbaureaktionen vermieden werden. Die Pellets werden anschließend abgekühlt und unter inerten Bedingungen (Vorevakuierung und Stickstoffspülung) in 20 kg Einheiten verpackt, die in etwas größere Umkartons gegeben werden. Hierdurch wird einer Ausdehnung der Pakete während der 10–14 Tage dauernden Lagerung bei 45–55 °C Rechnung getragen. Während dieser Zeit wird der Fortgang der Isomerisierung bis ca. 95 °C analytisch verfolgt. Anschließend werden die Pellets aus dem Wärmeraum entfernt und der Abkühlung überlassen. Im gekühlten Zustand wird die Intaktheit der Verpackung überprüft. Die isomerisierten Pellets ergeben nach nur 10 Minuten Kochzeit ein Maximum an Iso- α -Säuren, das bei ca. 45% liegt [388]. Ihr Einfluss in Hinblick auf Aroma und Bierbittere ist aber bei späten Gaben sorgfältig zu prüfen [393].

1.4.9.9 Isomerisierte Extrakte

Sie wurden entwickelt, um eine bestmögliche Ausbeute der mit dem Hopfen eingesetzten Hopfenbitterstoffe bzw. der α -Säuren zu erreichen [394]. Nachdem diese, wie schon die Bezeichnung aussagt, in isomerisierter Form vorliegen, ist ein Zusatz derselben nach dem Würzekochen, logischerweise sogar nach der Gärung oder Lagerung möglich. Es werden also die Verluste während dieser Prozessabschnitte vermieden. Nun besteht Hopfen nicht nur aus α -Säure, obgleich diese zur Definition der bitternden Wirkung herangezogen wird; es sind vielmehr eine Reihe von Substanzen gegeben, die in der Lage sind zum Biergeschmack beizutragen, wie Weichharze, Hopfenöle. Polyphenole, Eiweiß und andere. Außerdem haben die Hopfenbitterstoffe eine bakteriostatische Wirkung, d.h. sie unterdrücken oder beschränken das Wachstum einer Vielzahl von Mikroorganismen (s. Abschnitt 1.4.7.4).

Aus diesen Gründen wird die Hopfung der Biere in zwei Stufen vorgenommen. Zum Würzekochen kommt ein sogenannter „Basis-Extrakt“ zum Zusatz der die Bestandteile des Hopfens mit Ausnahme der α -Säuren enthält, während der Iso- α -Extrakt erst nach der Gärung oder am Ende der Lagerzeit Anwendung findet.

Die Verwendung von isomerisierten Extrakten ist in der Bundesrepublik Deutschland nicht zugelassen.

Die *Herstellung* umfasst als ersten Schritt die Extraktion der Gesamtweichharze mittels eines geeigneten, meist organischen Lösungsmittels. Es erfolgt dann die Trennung der α -Säuren in milder, alkalischer, wässriger Lösung. Bei bestimmten Temperaturen und pH-Werten wird schließlich isomerisiert. Hier muss verhindert werden, dass nicht bitternde Humulinsäuren entstehen. Verschiedentlich wird ein Katalysator verwendet. Die Iso- α -Säuren werden anschließend aus der angesäuerten Lösung mit einem organischen Lösungsmittel gewonnen, ausgesalzen, konzentriert und mit einem Emulgator versetzt.

Tab. 1.71 Analyse isomerisierter Extrakte [396]

Produkt	I	II	III
Wassergehalt %	56,2	44,6	68,5
Iso- α -Säure % lfr.	23,5	38,3	18,5
α -Säuren	2,5	2,8	1,1
Humulinsäuren	1,7	1,8	1,3
Hulupone	2,8	5,3	2,3
Wasserdampflichtige Substanzen % lfr.	0,21	0,41	0,25
Fettsäuren % lfr.	0,31	0,34	0,43
pH (unverdünntes Produkt)	8,0	8,9	9,8
Mineralstoffe % lfr.	3,87	10,76	6,43
davon Kalium % lfr.	2,34	4,29	2,06
Natrium % lfr.	0,03	0,06	0,04
Calcium % lfr.	0,02	0,07	0,04

Die *Zusammensetzung der Iso- α -Extrakte*: Die Gehalte an Iso- α -Säuren reichen von 10–50%; durchschnittliche Werte liegen bei etwa 20% [395]. Die Analyse von handelsüblichen Extrakten zeigt Tab. 1.71.

Meist sind auch geringe Mengen an α -Säure, Huluponen und Humulinsäuren enthalten. Außerdem kommen nicht unbedeutende Mengen von ungesättigten Fettsäuren im Iso- α -Extrakt oder im Basis-Extrakt vor [397].

Je nach ihrem beabsichtigten Zusatzzeitpunkt werden sie auch in „Isomerisierte Kesselextrakte (IKE)“ und in sog. „Down Stream Produkte“ unterteilt.

Die isomerisierten Kesselextrakte werden beim Würzekochen zugegeben, wobei sie nur eine kurze Kochzeit benötigen, um eine maximale Iso- α -Säureausbeute von bis zu 60% zu erbringen. Sie werden meist aus CO₂-Harz-Extrakt gewonnen. Hierfür gibt es drei Möglichkeiten:

- a) die Umwandlung der schwer wasserlöslichen α -Säuren in ein Kalium- oder Magnesiumsalz,
- b) ein alkalisches Milieu von pH 8–11 gegenüber 5,2–5,6 in der Würze und
- c) eine erhöhte Temperatur.

Der am meisten verbreitete isomerisierte Kesselextrakt wird durch Erhitzen von Reinharzextrakt mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (K₂CO₃) gewonnen. Er ist international unter der Bezeichnung „PIKE“ (Potassium-Isomerized Kettle Extract) bekannt. Die Iso- α -Säuren liegen als Kaliumsalze vor.

Eine zweite Möglichkeit ist es, Reinharz mit Magnesiumoxid (3–6%) zu mischen und zu erhitzen. Der IKE ist dann als Magnesiumsalz der Iso- α -Säuren (wie auch in den „isomerisierten Pellets“, s. Abschnitt 1.4.9.8) verfügbar. Nachdem aber dieses Produkt sehr viskos und somit schwer zu dosieren ist, wird das Magnesium durch eine Behandlung mit einer starken Säure entfernt, so dass die Iso- α -Säuren in freier Form vorliegen und wie normaler Reinharz-Extrakt dosiert werden.

Die Isomerisierungsrate für alle diese Produkte liegt bei 90–95%, der Iso- α -Säuregehalt zwischen 30 und 55%, der β -Säuregehalt zwischen 15 und 35% und der Ölgehalt zwischen 5 und 10%. Diese Zusammensetzung hängt von der Hopfensorte und den Herstellungsbedingungen des Ursprungsextrakts ab.

Normalerweise erfordern die Iso-Extrakte nur eine Kochzeit von ca. 10 Minuten, um die volle Iso- α -Säure-Ausbeute zu erreichen. Es kann aber notwendig sein, zur Ausdampfung von Hopfenaromastoffen länger zu kochen. Es werden auch lichtstabile Kesselextrakte (LIKE) verwendet, die aus reduzierten Iso- α -Säuren und den anderen Komponenten des Reinharzextrakts wie β -Säuren und Hopfenöle bestehen. Sie sind für Biere bestimmt, die in farblose Flaschen abgefüllt werden sollen. Wenn auch die reduzierten Extrakte normalerweise erst dem Bier als sog. „Down Stream Produkte“ zugesetzt werden, so kann doch auch ihre Anwendung beim Würzekochen wichtig sein, um ein Übersäumen beim Kochen zu vermeiden und um der Würze eine bessere mikrobiologische Stabilität zu verleihen.

Isomerisierte Hopfenextrakte der oben genannten Qualitäten werden auch in späteren Produktionsstadien eingesetzt, einmal um einen Teil der Hopfengabe

Tab. 1.72 Ausnutzung der Iso- α -Säuren [398]

Zugabezeitpunkt	nach Hauptgärung	nach Reifung	direkt vor Filtration
Ausbeute an Iso- α -Säuren %	72	76	90–95

mit geringsten Iso- α -Säureverlusten zu tätigen, um aus einem neutralen „Basis-Biertyp“ Biere mit jeweils verschiedenen Bitterstoffgehalten darzustellen und letztlich, um durch eine letzte Korrektur immer dieselbe Bierbittere zu gewährleisten.

Die Ausnutzung der eingesetzten Iso- α -Säuren ist natürlich umso höher, je später der Iso-Extrakt beim Brauprozess zum Zusatz kommt (Tab. 1.72).

Bei diesen Versuchen wurde eine Menge an Iso- α -Säure-Extrakt dosiert, die einen Bitterstoffgehalt von ca. 20 EBC-Bittereinheiten gewährleistete. Bei höheren Werten von z. B. 30 EBC-Bittereinheiten waren bei einer Zugabe vor dem Filtrieren nur mehr Ausbeuten von ca. 80% erreichbar.

Eine noch spätere Gabe, z. B. nach der Filtration ist mit Vorsicht zu handhaben. Hier können schwer kontrollierbare Fällungen bzw. Trübungen auftreten. Hier verhalten sich die einzelnen Iso-Extrakttypen unterschiedlich (s. Abschnitt 5.5.7.9).

Biere, die ausschließlich mit Iso- α -Säure-Extrakt gebittert wurden, weisen eine kräftige Bittere auf, die jedoch relativ kurz anhält; das Profil der Bittere ist verhältnismäßig schmal [399]. Dies ist umso deutlicher, je später die Gabe erfolgte. Im Extremfall sind die Biere relativ leer und von einer eher „kalten“ oder gar leicht „metallischen“ Note. Diese Erscheinung kann durch die Verwendung von Basis-Extrakt oder partieller Verwendung der Iso-Extrakte im Sudhaus kompensiert werden.

Der späte Zusatz der Iso-Extrakte erfordert weitere Reinigungsschritte, um unlösliche Bitterstoffe wie z. B. β -Säuren und Harze zu entfernen. Die Abtrennung der β -Säuren ist dadurch möglich, dass diese weniger sauer sind als α - und Iso- α -Säuren. Durch eine gezielte Einstellung der Acidität lassen sich die β -Säuren von den α - und Iso- α -Säuren trennen. Normal enthält dieser „Basis-Extrakt“ 35–45% β -Säuren, 5–10% Hopfenöle sowie ca. 50% Weichharze, aber auch noch 0,5–1% α - und Iso- α -Säuren.

Für den Fall, dass der Iso- α -Extrakt nur dem Bier nach der Gärung, Reifung oder auf dem Weg zum Filter zugesetzt wird, ist es von Vorteil, zum Würzekochen den Basis-Extrakt zuzusetzen, um das Schäumen beim Würzekochen zu vermeiden und der Würze eine bestimmte bakterio-statische Kraft zu verleihen. Außerdem kann dieser Extrakt eine gewisse Abrundung des Bittergeschmacks und bei später Gabe sogar ein Hopfenaroma vermitteln. Soll ein lichtstabiles Bier erzeugt werden, so kann auch ein spezieller Basis-Extrakt zur Verwendung kommen. Hier sind die restlichen α - und Iso- α -Säuren durch Waschen mittels einer wässrigen Alkalilösung zu entfernen [400].

Reduzierte Iso- α -Säure-Extrakte Ein Extrakt dieses Typs wurde schon in den 1970er Jahren verwendet, um die Bildung des sog. „Lichtgeschmacks“ in farblosen, klaren Glasflaschen zu vermeiden. Der Lichtgeschmack des Bieres entsteht durch Abspaltung der Seitenkette am 4. C-Atom der Iso- α -Säure durch die UV-Strahlen und deren Reaktion mit schwefelhaltigen Gärungsnebenprodukten zum sog. „Lichtmerkaptan“ 3-Methyl-2-Buten-1-Thiol (MBT), dessen Geschmacksschwellenwert weit unter 1 $\mu\text{g/l}$ liegt. Braune Flaschen halten die UV-Strahlen fast vollständig ab, grüne nur teilweise und weiße Flaschen gar nicht [401].

Um die genannte Reaktion zu vermeiden, muss das Molekül der Iso- α -Säure reduziert werden. Als Produkte stehen dem Brauer Rho-Iso- α -, Tetra-Iso- α - und Hexahydro-Iso- α -Säuren zur Verfügung.

Rho-Iso- α -Extrakt (Dihydro-Iso- α -Extrakt) Die chemische Reduktion der Iso- α -Säure wird mittels Natrium-Borhydrid (NaBH_4) in wässriger Lösung bei pH 10 erzielt. Nach der Reduktion werden die Bor-Rückstände vollständig entfernt. Die freien Rho-Iso- α -Säuren werden dann in wässriger Lösung mit Hilfe von Kalilauge gelöst. Das Handelsprodukt enthält 10–30% reine Rho-Iso- α -Säuren. Die Bittere ist weicher als die der üblichen Iso- α -Säure-Extrakte, erreicht aber nur 70% der Bitterintensität derselben (Tab. 1.73).

Tetra-Extrakt (Tetrahydro-Iso- α -Säuren) Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten für die Herstellung von Tetra-Extrakt, da er sowohl von den α -Säuren wie auch von den β -Säuren abgeleitet werden kann. Erstere Methode ist die weitaus gebräuchlichere. Sie besteht aus dem Isomerisierungsschritt von α - zu Iso- α -Säuren, der von einer Wasserstoff-Anlagerung gefolgt wird. Diese erfordert gasförmigen Wasserstoff, entsprechenden Druck und einen Katalysator, üblicherweise Palladium, das auf Kohlenstoff aufgetragen ist. Die Bittersäuren sind während dieses Vorgangs in wässriger Lösung.

Die Herstellung des Tetra-Extrakts aus α -Säuren benötigt eine zusätzliche Oxidation vor der Isomerisierung und Wasserstoffanlagerung. Dieser Weg wird aber seltener beschritten, da β -Säuren wegen ihrer antimikrobiellen Eigenschaften bevorzugt für andere Produkte mit wirtschaftlichen Vorteilen eingesetzt werden können. Der Bittergeschmack der Tetrahydro-Iso- α -Säuren unterscheidet sich deutlich von dem der „normalen“ Iso- α -Säuren. Er wird in seiner Intensität

Tab. 1.73 Eigenschaften von isomerisierten/reduzierten Extrakten [401]

Extrakt	Konzentration in Handelsprodukten %	Lichtschutz	Schaumverbesserung	Relative Bittere (Iso- α -Säuren = 1)
Iso-Extrakt	20–30	nein	nein	1
Rho-Extrakt	10–35	ja	nein	0,6–0,7
Tetra-Extrakt	9–10	ja	sehr gut	1,0–1,7
Hexa-Extrakt	10	ja	gut	1,3

je nach Biermatrix mit 100–170%, verglichen mit Iso- α -Säuren beziffert. Es wird aber auch die Bittere verschiedentlich als „metallisch“ oder „hart“ bezeichnet [402]. Neben seiner Lichtstabilität ist der Tetra-Extrakt vor allem für seine schaumverbessernden Eigenschaften bekannt. Hierfür wird eine Gabe von 3–5 ppm Tetra-Iso- α -Säuren dosiert. In seiner Handelsform enthält Tetra-Extrakt eine wässrige Lösung mit ca. 10% reiner Tetrahydro-Iso- α -Säure.

Hexa-Extrakt (Hexahydro-Iso- α -Säure) Seine Herstellung umfasst eine Kombination der Methoden der Rho-Iso- α -Säure und der Tetrahydro-Iso- α -Säure, nämlich eine katalytische Reduktion mittels Wasserstoff über einen Palladium-Katalysator und eine chemische Reduktion mittels Natrium-Bor-Hydrid (NaBH_4). Hexa-Extrakt ist im Handel als wässrige Lösung, die eine 10%ige Mischung von Hexahydro-Iso- α -Säuren und Tetrahydro-Iso- α -Säuren im Verhältnis 50:50–60:40 darstellt. Die sensorische Bittere von Hexa-Extrakt ist ca. 110%, das Gemisch liegt bei 130% im Vergleich zu Iso- α -Säuren. Die Charakteristik der Bittere wird jedoch als etwas härter bezeichnet als die der normalen Iso- α -Säure. Auch der Hexa-Extrakt hat schaumpositive Eigenschaften, wenn auch nicht so ausgeprägt wie der Tetra-Extrakt.

Einen Überblick über die Eigenschaften von isomerisierten/reduzierten Extrakten gibt Tab. 1.73.

Um den Lichtschutz bei Verwendung von reduzierten Extrakten nicht zu gefährden, dürfen die zum Kochen zugesetzten Basis-Extrakte keinerlei α - oder Iso- α -Säuren enthalten. Auch sind Reste von vorherigen Hopfengaben in den Dosiereinrichtungen zu entfernen, wie auch die Wiederverwendung des Hopfenrubs oder der Hefe eines konventionell gehopften Sudes zu vermeiden ist.

1.4.9.10 Sonstige Extrakte

Hopfenöl-Präparate Sie können bei der fraktionierten CO_2 -Extraktion im unterkritischen Bereich gewonnen werden; so enthält die erste Fraktion (Ölfraktion) rund 1/5 Öle, während die Hauptmenge auf die β -Säuren entfällt. Auch die zweite Fraktion weist noch ca. 5% Öle auf, die Bitterstoffe sind etwa je zur Hälfte α - und β -Säuren.

Bei der überkritischen CO_2 -Extraktion werden im Bereich von 100–130 bar Hopfenharze abgeschieden, während das Hopfenöl noch weitgehend in Lösung bleibt. Dieses wird in einer zweiten Stufe bei 65–75 bar vom CO_2 getrennt. Die Trennung von Öl und Harzen ist nicht vollständig, doch genügt sie einer Differenzierung wie folgt: Der ölarme Harzextrakt kann zu Beginn der Kochung zugegeben werden, der ölreiche dagegen am oder nach Ende der Kochung. Für diese Verfahrensweise eignen sich nur feine Aromahopfen.

Eine neue Technik ist die Gegenstrom-Extraktion mit CO_2 . Die gewonnenen Produkte unterscheiden sich in ihrem Aromaeindruck sehr deutlich und müssen für ihren Verwendungszweck bzw. die jeweilige Biersorte getestet werden. Aufgrund ihres hohen Preises werden sie kaum beim Kochen eingesetzt (benötigte Gabe 1–5 g/hl); eine Gabe vor der Gärung erfordert 0,5–2 g/hl, eine Gabe vor

dem Filter 0,05–0,3 g/hl. Für die späte Zugabe müssen sie entweder in Ethanol oder lebensmittelechten Emulgatoren (z. B. Propylenglycol) dispergiert werden.

Hopfenessenzen Hopfenessenzen werden für die späte Zugabe, d.h. vor der Filtration in einer Zusammenstellung geliefert, die mit Hilfe von spezifischen chromatographischen Fraktionierungs-Techniken einem jeweils standardisierten Aroma entspricht wie z. B. würzig, blumig oder zitrusähnlich.

Hulupon-Extrakte Hulupon-Extrakte wurden früher aus dem Basis-Extrakt gewonnen, der 15–35% β -Säuren aufwies. Die β -Säuren wurden in alkalischer Lösung unter geeigneten Bedingungen (s. Seite 180) abgetrennt und anschließend oxidiert. Sie bedurften dann noch einiger Verfahrensschritte, um in eine stabile Lösung überführt zu werden [403, 404]. Die Hulupone vermittelten eine starke Bittere, ähnlich der der Isohumulone, die jedoch früher auftrat und länger anhielt. Sie ergänzte die Bittere der Iso- α -Säuren in positiver Weise [399].

Seit β -Säuren auch anderweitig Interesse finden, sind Hulupon-Extrakte in der Brauerei nicht mehr in Verwendung.

Synthetische Hopfenbitterstoffe Sie werden aus Phloroglucin durch Acylierung hergestellt. Durch Einbringung entsprechender Fettsäuren werden schon die entsprechenden Homologen (n-Co-Ad-usw.) festgelegt. Der Weg führt über Acylphloroglucin zu Deoxyhumulon und dieses wiederum zu α -Säure, wobei aber sehr leicht auch andere Produkte entstehen können. Es ist die Weiterführung des Prozesses zu Iso- α -Säure möglich [405].

