



Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie

**Beeinflußbarkeit des primären Gushings im
technologischen Ablauf**

Michael Peter Müller

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H. Briesen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. W. Back (i. R.)
2. Univ.-Prof. Dr. M. Rychlik
3. Hon.-Prof. Dr. H. M. Eßlinger
(Technische Universität Bergakademie Freiberg)

Die Dissertation wurde am 27. 11. 2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 24. 03. 2014 angenommen.

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe. Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Weihenstephan, den 24. Oktober 2013

Michael Peter Müller

Diese Dissertationsschrift wurde mit dem Textsatzsystem \LaTeX erstellt.

Meiner ganzen

Iglhaut-Familie

allen voran meiner Mama,
meinen Brüdern Thomas und Florian,
meiner Tante Monika,
Marl und Elli
und besonders
meiner Oma
gewidmet,

die mich im Sommer 1998 auf die Idee brachte,
in Weihenstephan Brauereitechnologie zu studieren.

Danksagung

In den ersten Zeilen dieser Arbeit möchte ich meinen persönlichen und tief empfundenen Dank an alle richten, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben.

Einen ganz besonderen Dank erbringe ich meinem Doktorvater Univ.-Prof. Dr.-Ing. Werner Back, der mich in den Kreis des damaligen Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I aufgenommen hat und mir später ermöglichte, diese Dissertation aufzunehmen. Unterstützt durch sein Vertrauen konnte ich auch nach meinem späteren Ausscheiden am Lehrstuhl stets die nötige Energie aufbringen, um diese zu vervollständigen.

Bei Univ.-Prof. Dr. agr. Ludwig Narziß bedanke ich mich für das Interesse an meinem Werk und dem Einblick in seinen beispiellosen Erfahrungsschatz. Auch an Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Becker richte ich meinen Dank für die Zeit, die ich noch am Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie verbringen durfte. Stellvertretend für die Unterstützung, die ich von anderen Lehrstühlen erfahren durfte, möchte ich auch Prof. Dr. Vladimir Ilberg von der Prüf- und Versuchsanstalt, apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Ludwig Niessen von der Technischen Mikrobiologie und Dr. Michael Heß vom Lehrstuhl für Phytopathologie erwähnen.

Ferner bedanke ich mich auch bei meinen Prüfern Univ.-Prof. Dr. Michael Rychlik, Hon.-Prof. Dr. Hans Michael Eßlinger und dem Vorsitzenden Prof. Dr.-Ing. Heiko Briesen für die Bereitschaft am Mitwirken in der Kommission.

Zum Gelingen dieser Arbeit trugen maßgeblich auch meine Betreuer Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Krottenthaler, Dr.-Ing. Martina Gastl und Dr. Martin Zarnkow bei, die ich gerne in diesen Kreis miteinschleibe. Durch viele Diskussionen und deren fachliche Kenntnisse während der Erarbeitung konnten so manche neue Ansätze gefunden und Probleme gelöst werden. Dazu trugen auch meine Kollegen Ingrid Bohak, Andrea Faltermaier, Sebastian Kappler, Moritz Krahl, Björn Klotzbücher, Fei Qian, Heinrich Rübsam, Florian Schüll, Cem Schwarz, Frithjof Thiele, Elisabeth Wiesen geb. Steiner, Sascha Wunderlich und Michael Wurzbacher mit ihrer

freundlichen Art bei. Durch angenehme Atmosphäre und konstruktive Kritik war mir jeder Tag am Lehrstuhl eine Freude. Auch den Mitstreitern Manuel Christian und Georg Lutterschmidt, die sich mit diesem Thema unter einem anderen fachlichen Blickwinkel befaßten, sei ein Dank für die Zusammenarbeit ausgesprochen.

Für die organisatorische Unterstützung am Lehrstuhl seien besonders Claudia Gün, Ulli Huber und Daniela Schulte erwähnt, die mir immer bei verschiedensten Problemen weiterhalfen. Auch beim technischen Personal des Lehrstuhls möchte ich bedanken: Monika Braasch, Steffi Gruner, Thorsten Knöfel, Konrad Lackermeier, René Schneider sowie Manfred Wallenwein halfen mir mit ihren jeweiligen Teams bei analytischen und praktischen Anliegen beflissen weiter. Ein ganz besonderer Dank gilt meinem damaligen Gesellen Anton Pichlmeier, mit dem ich unzählige Stunden im Kleinsud-Büro und in den Versuchsbrauereien verbrachte.

Nicht vergessen möchte ich alle meinen Studenten, die ich während dieser Zeit betreuen durfte: die Diplomanden Max Giesen, Manuel Hass, Frederik Schmid und Søren Schmidt, die Studienarbeiter Franz Eibauer, Alexandra Gonsior, Emanuel Jahl und Patrick Zimmermann und nicht zuletzt die Seminararbeiter Matthias Kern, Lukas Leist, Katharina Mauerer, Max Günther Müller, Andri Schrade und Manuel Tränkler halfen mir alle auf diesem Weg durch Engagement und Interesse.

Neben all diesen Personen vom Weihenstephaner Nährberg durfte ich auch auf die Hilfe aus der Industrie zählen. Dabei möchte ich die Malzfabrik Mich. Weyermann® GmbH & Co. KG in Bamberg, die NATECO₂ GmbH & Co. KG in Wolnzach, die Simon H. Steiner GmbH in Mainburg, die Hildegard Eisemann KG in Spechbach und die Bayerische Staatsbrauerei Weihenstephan erwähnen.

Bei der Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e. V. bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung vieler Teilprojekte dieser Arbeit.

Schlußendlich bedanke ich mich ganz besonders bei meiner Freundin Nina Schmidt, die mir stets großes Verständnis für die vielen geschäftigen Stunden entgegenbrachte, die ich für diese Arbeit aufbringen mußte. Durch ihre Aufmunterung verlor ich aber nie das Ziel vor Augen.

Allen ein herzliches „Vergelt's Gott“!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XIV
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	2
2.1 Differenzierung der verschiedenen Gushingtypen	8
2.1.1 Geschichtlicher Verlauf der Gushing-Forschung	9
2.1.2 Primäres Gushing	12
2.1.2.1 Promotoren des primären Gushings	12
2.1.2.1.1 Nicht-spezifische Lipidtransferproteine	15
2.1.2.1.2 Hydrophobine	18
2.1.2.1.3 Hopfeninhaltsstoffe	28
2.1.2.1.4 weitere Prozeßparameter	29
2.1.2.2 Inhibitoren des primären Gushings	30
2.1.2.2.1 Enzyme	30
2.1.2.2.2 Starterkulturen	31
2.1.2.2.3 Humulone und Isohumulone	32
2.1.2.2.4 Hopfenöle	34
2.1.2.2.5 Lipide	36
2.1.2.2.6 Hefe und -metabolite	37
2.1.3 Sekundäres Gushing	38
2.1.3.1 Calcium-Oxalat	38
2.1.3.2 Filtermittelrückstände	41

Inhaltsverzeichnis

2.1.3.3	Metallionen	43
2.1.3.4	Hopfeninhaltsstoffe	45
2.2	Physikalische Hintergründe des Gushings	46
2.2.1	Entstehung von Mikroblasen	49
2.2.2	Einteilung der relevanten Blasenbildungsmechanismen	51
2.2.2.1	Homogene Blasenbildung	52
2.2.2.2	Heterogene Blasenbildung	53
2.2.3	Blasenbildung an vorhandenen Keimen	54
2.2.3.1	Gasblasen	54
2.2.3.2	Gasreste	55
2.2.4	Gleichgewichtszustände	59
2.2.4.1	Henry'sches Gesetz	59
2.2.4.2	Gesetz nach Dalton	60
2.2.5	Stabilisierung von Mikroblasen	61
2.2.5.1	Stabilisierung von Mikroblasen durch nanoskalige Partikeln	63
2.2.5.2	Stabilisierung von Mikroblasen durch Tenside	66
2.2.6	Vorgänge bei der Druckentlastung	68
2.3	Vorhersagbarkeit des Gushings mittels Testverfahren	76
2.3.1	Auszählen roter Körner	78
2.3.2	Weihenstephaner Test	79
2.3.3	Modifizierter Carlsberg Test	80
2.3.4	Mykotoxingehalte	81
2.3.5	ELISA	84
2.3.6	LAMP	84
2.3.7	Termamyl 120 L	84
2.4	Praxisempfehlungen zur Vermeidung des primären Gushings	85
3	Material und Methoden	87
3.1	Rohstoffe	87
3.1.1	Brauwasser	87
3.1.2	Malze	88
3.1.3	Hopfenpellets und -extrakt	89
3.1.4	weitere Hopfenprodukte	90
3.1.5	Hefe	91

Inhaltsverzeichnis

3.1.6	Polyphenol-Produkte	92
3.2	Sudanlagen	93
3.2.1	Kleinsudwerk (10-Liter-Maßstab)	93
3.2.1.1	Schrotmühle	93
3.2.1.2	Brauanlage	93
3.2.2	Pilotsudwerk (60- bis 80-Liter-Maßstab)	94
3.2.2.1	Schrotmühle	94
3.2.2.2	Brauanlage	94
3.3	Gärung, Filtration und Abfüllung	95
3.4	Technologische Kriterien des Brauvorgangs	95
3.4.1	Brauersuche im Kleinsudwerk	96
3.4.1.1	Würzegewinnung	96
3.4.1.2	Anstellen, Gärung und Lagerung	97
3.4.1.3	Filtration und Abfüllung	97
3.4.2	Brauersuche im Pilotsudwerk	97
3.4.2.1	Würzegewinnung	97
3.4.2.2	Anstellen, Gärung und Lagerung	99
3.4.2.3	Filtration und Abfüllung	99
3.4.3	Zielwerte der fertigen Biere	99
3.4.3.1	Zielwerte bei orientierenden Untersuchungen	99
3.4.3.2	Zielwerte der Untersuchungen - optimierte Werte	100
3.5	Analysen	101
3.5.1	Würzeanalysen	101
3.5.2	Bieranalysen	102
3.5.3	Weitere Analysen	105
3.6	Statistik	107
4	<i>Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing</i>	110
4.0	Reproduzierbarkeitsversuche	110
4.1	Variation von pH-Wert und Kochdauer	112
4.1.1	Versuchsplan	113
4.1.2	Ergebnisse	114
4.1.3	Diskussion	121

Inhaltsverzeichnis

4.2	Variation bei der Hopfung	126
4.2.1	Hopfensorte (Gabe bei Kochbeginn)	126
4.2.1.1	Versuchsplan	126
4.2.1.2	Ergebnisse	127
4.2.1.3	Diskussion	131
4.2.2	Hopfensorte (Gabe bei Kochbeginn und beim Ausschlagen)	134
4.2.3	Hopfenöle und -fraktionen	136
4.2.3.1	Versuchsplan	136
4.2.3.2	Ergebnisse	137
4.2.3.3	Diskussion	142
4.2.4	Downstream-Hopfenprodukte	147
4.2.4.1	Versuchsplan	147
4.2.4.2	Ergebnisse	148
4.2.4.3	Diskussion	154
4.2.5	Diskussion der Einflußmöglichkeiten auf das primäre Gushing durch die Hopfungstechnologie	156
4.3	Variation von Gärtemperatur und Hefevitalität	157
4.3.1	Versuchsplan	158
4.3.2	Ergebnisse	158
4.3.3	Diskussion	165
4.4	Einfluß der Polyphenole (Tanninsäuren)	167
4.4.1	Versuchsplan	167
4.4.2	Ergebnisse	168
4.4.3	Diskussion	173
4.5	Maßnahmen zur Verminderung des Gushings in abgefüllten Flaschen	178
4.6	überarbeitete Darstellung des Gushing-Potenzials	181
5	Zusammenfassung	183
6	Anhang	A - 1

Abkürzungsverzeichnis

AS	Aminosäure
AW	Ausschlagwürze
BE	Bittereinheiten $\hat{=}$ mg iso- α -Säure / l
BGT	Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie
Ca-Ox	Calcium-Oxalat
CCD	<i>Central Composite Design</i>
c_i	Konzentration gelösten Gases
°dH	Grad Deutscher Härte
DK	diastatische Kraft
DoE	<i>Design of Experiments</i>
DON	Deoxynivalenol
EBC	<i>European Brewery Convention</i>
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ELG	Eiweißlösungsgrad
ELISA	<i>Enzyme-linked Immunosorbent Assay</i>
E_s	scheinbarer Restextrakt
E_w	wirklicher Restextrakt
EVG	Endvergärungsgrad
FAN	freier Aminostickstoff
FHB	<i>Fusarium Head Blight</i> (partielle Weißährigkeit)
FOZ	Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität
g	Gravitationsbeschleunigung
GC	Gaschromatograph

Abkürzungsverzeichnis

GC-FID	Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometer
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Hochleistungsflüssigchromatographie)
ICP	<i>(intracellular)</i> intrazellulärer pH-Wert
IEP	isoelektrischer Punkt
KI	Konfidenzintervall
KF	Kohlenwasserstoff-Fraktion
KS	Kleinsudwerk
KZE	Kurzzeiterhitzung
LAMP	<i>Loop-Mediated Isothermal Amplification</i>
lfr.	lufttrocken
LTP	Lipid Transfer Protein
MCT	modifizierter Carlsberg Test
M ² CT	zweifach modifizierter Carlsberg Test
MEBAK	Mitteleuropäische Brau- und Analysenkommission
MTrS	Malz-Trockensubstanz
MW	Mittelwert
NGF	<i>Nigrospora</i> Gushing Faktor
ns-LTPs	nichtspezifische Lipid-Transfer-Proteine
n. b.	nicht bestimmbar
°P	Grad Plato $\hat{=}$ Gewichts-/ Gewichts-%
p	statistische Sicherheit
PCR	<i>Polymerase Chain Reaction</i> (Polymerase-Kettenreaktion)
PET	Polyethylenterephthalat
Pf _{voll} -Würze	Pfannevoll-Würze
p _{ges}	Gesamtdruck gelösten Gases
PGV	Partikelgrößenverteilung
p _i	Partialdruck gelösten Gases
ppb	parts per billion (10 ⁻⁹)

Abkürzungsverzeichnis

ppm	parts per million (10^{-6})
PS	Pilotsudwerk
PTA ELISA	<i>plate trapped antigen-enzyme linked immunosorbent assay</i>
PVC	Polyvinylchlorid
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
PYF	<i>Premature Yeast Flocculation</i> (frühzeitige Hefeflokkulation)
Q	freies Oxalatverhältnis
r	Korrelationskoeffizient
R ²	Bestimmtheitsmaß
RA	Restalkalität
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSM	<i>Response Surface Methodology</i>
SF	Sauerstoff-Fraktion
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
StabW	Standardabweichung
StW	Stammwürze
TBZ	Thiobarbitursäurezahl
ÜSV	Überschäumvolumen
V _s	scheinbarer Vergärungsgrad
WiFö	Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft
ZEA	Zearaleon

Abkürzungsverzeichnis

Hopfsorten:

HHT	Hallertauer Tradition
HPE	Hallertauer Perle
HSR	Hallertauer Saphir
HTU	Hallertauer Taurus
TTE	Tettnanger

chemische Summenformeln:

Al(OH)_3	Aluminiumhydroxid
CaCl_2	Calciumchlorid
CaSO_4	Calciumsulfat (Braugips)
CO_2	Kohlendioxid
Fe(OH)_3	Eisenhydroxid
H_2CO_3	Kohlensäure
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff

griechische Symbole:

Δp	Druckdifferenz
σ	Oberflächenspannung
Θ	Kontaktwinkel
ξ_i	Proportionalitätsfaktor (Absorptionskoeffizient)

Abbildungsverzeichnis

1	Modellvorstellung von Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen nach SIEBERT ET AL. [184]	5
2	Darstellung des Gushing-Potenzials in Bierflaschen nach BACK [64]	6
3	Einteilung der Gushing-Auslöser nach HELM und RICHARDT [80]	9
4	Gushing-Klassen nach VOGEL [28]	10
5	Einteilung in Gushing-Klassen nach MUNEKATA ET AL. in [6]	10
6	Einteilung der Gushing-Typen nach MUNEKATA ET AL. aus [6]	11
7	AS-Sequenz eines Sc3p Hydrophobins nach MARTIN ET AL. [131]	18
8	Verlauf der relativen Konzentration der Hydrophobine vom Malz zum Bier nach SARLIN ET AL. [168]	21
9	Mycelienwachstum mit der Hilfe von Hydrophobinen nach PELLAUD [152]	24
10	Entstehung der dehydrierten Humulinsäure aus der α -Säure nach LAWS und MCGUINNESS [118]	28
11	Verhältnis aus Tanninen und den iso- α -Säuren im Bier mit dem Übersäumvolumen nach MUNEKATA ET AL. in [6]	33
12	Strukturformel von Isopren	34
13	Herkunft von Calcium und Oxalat bei der Bierherstellung aus SCHUR ET AL. [178]	39
14	CO ₂ -Sättigungsisotherme	48
15	Einteilung der Blasenbildungsmechanismen nach FISCHER [50]	52
16	Homogene Keimbildung nach JONES [90]	53
17	Heterogene Keimbildung nach JONES [90]	53
18	Kritischer Blasenradius (logarithmische Auftragung) in Abhängigkeit des CO ₂ -Gehalts nach LIGER-BELAIR [122]	56
19	Lokalisation von Gasresten [50]	57
20	Blasenbildung an verschiedenen Festkörpern [122]	58
21	Lösungsvorgang von CO ₂ über H-Brückenbindungen [175]	60
22	Auftragung des berechneten Laplace-Drucks gegen den Blasendurchmesser nach MÜLLER [138]	62

Abbildungsverzeichnis

23	Kompression von Mikroblasen nach GUGGENBERGER und KLEBER [72]	63
24	Durch Hydrophobine stabilisierte Mikroblase [128]	64
25	Möglichkeiten der Anlagerung von Tensiden nach ROTH [161]	64
26	Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Mikroblase mit „Reservoir“ aus YOUNT ET AL. [219]	65
27	Reißen eines Flüssigkeitsfilms durch Öltröpfchen nach LIGER-BELAIR aus [122]	66
28	Schematischer Aufbau eines oberflächenaktiven Tensids [122]	67
29	Durch Tenside ausgebildeter Schutzpanzer einer Mikroblase [47]	68
30	Vorgänge während der Druckentlastung nach FRIEDEL [55]	71
31	Verhalten von gelösten grenzflächenaktiven Substanzen im System Gasblase/ Flüssigkeit [149]	72
32	Aktivität von Blasenkeimen bei unterschiedlichen Ausgangsdurchmessern nach FISCHER [50]	74
33	Durch Fusarien verursachte Rotfärbung auf Gerstenmalzkörnern	78
34	Zusammenhang zwischen der DON-Konzentration von Handelsmalzen und de- ren Gushing-Potenzial im MCT [160]	83
35	Empfohlene Dosagepunkte für verschiedene Brewtan-Produkte [1]	92
36	Destillationsapparatur zur Gewinnung der Hopfenöle	106
37	ÜSV der Reproduzierbarkeitsversuche mit Referenzmalz, Malz G und Malz H (n = 4; p = 0,95)	111
38	ÜSV der Reproduzierbarkeitsversuche mit Referenzmalz, Malz G und Malz H; abgewandelte Bedingungen (n = 4; p = 0,95)	111
39	Sudparameter der Versuche mit pH-Wert- und Kochdauervariation; <i>Center Point</i> fünffach bestimmt (pH-Wert 5,5; Kochdauer 60 min)	113
40	ÜSV bei konstantem pH-Wert der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)	119
41	ÜSV bei konstanter Kochdauer der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)	120
42	ÜSV bei Variation beider Parameter der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)	121
43	ÜSV der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)	122
44	<i>Design-Expert</i> -Diagramm der mittleren Übersäumvolumina bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer	123

Abbildungsverzeichnis

45	Korrelation der Polyphenolgehalte und der mittleren ÜSV nach vier Wochen der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten	132
46	Verhältnis der Polyphenolgehalte und der α -Säure-Gehalte der Hopfenpellets bei den Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten	132
47	Korrelation zwischen dem Verhältnis des Polyphenolgehalts im Bier und den α -Säuren im Hopfen und dem mittleren ÜSV nach vier Wochen bei den Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten	133
48	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit Hopfengabe bei Kochbeginn und Kochende (n = 4; p = 0,95)	135
49	Prozentuale Verteilung der Fraktionen der destillierten Hopfenöle mittels GC-FID-Analyse	140
50	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)	142
51	Korrelation des ÜSV und der SF der destillierten Hopfenöle	143
52	Korrelation des ÜSV und der KF der destillierten Hopfenöle	144
53	Bittereinheiten der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)	150
54	Polyphenolgehalt der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)	152
55	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)	153
56	Korrelationskoeffizienten von Bierparametern mit dem ÜSV nach sechs Wochen der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten	154
58	Schaumzahlen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)	161
57	V_s der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)	162
59	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)	164
60	Gegenüberstellung der Gehalte längerer linearer Alkohole mit dem ÜSV nach sechs Wochen	165
61	Gegenüberstellung der Gehalte mittelkettiger gesättigter Fettsäuren mit dem ÜSV nach sechs Wochen	166
62	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Chargen Brewtan B und Brewtan C (n = 4; p = 0,95)	172

Abbildungsverzeichnis

63	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Chargen Brewtan B filtriert und Brewtan F (n = 4; p = 0,95)	173
64	prozentuale Abnahme der Polyphenole zwischen Würze und Bier bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren	174
65	Ringbildung bei der Heißtrubabscheidung während der Whirlpoolrast im KS	176
66	ÜSV der mit den Schnellheilmethoden behandelten Biere (n = 5; p = 0,95)	180
67	überarbeitete Darstellung des Gushing-Potenzials in Bierflaschen von BACK	182
68	Fischgrätenmodell nach CASEY mit Einflußfaktoren für das Gushing (+): positive / (-): negative Korrelation mit dem ÜSV [28]	A - 1
69	ÜSV in australischen Bieren nach HARVEY in [6]	A - 6
70	Produktdatenblatt Brewtan B (Auszug Seite 1) [144]	A - 8
71	Produktdatenblatt Brewtan C (Auszug Seite 1) [145]	A - 9
72	Produktdatenblatt Brewtan F (Auszug Seite 1) [146]	A - 10
73	Heißbereichs-Stationen des Kleinsudwerks	A - 12
74	Heißbereichs-Stationen des Pilotsudwerks	A - 14
75	20-Liter-Corneliusbehälter	A - 15
76	Schichtenfilter	A - 15
77	handbetriebener Flaschenfüller und Verschließer	A - 16
78	Horizontal-Schüttler VKS 75, Edmund Bühler, Tübingen	A - 16
79	Maischdiagramm für alle Brauversuche	A - 17
80	Diagramm für Standard-Gärungen	A - 17
81	<i>Design-Expert</i> -Diagramme der Würzeanalysen bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer	A - 18
82	<i>Design-Expert</i> -Diagramme der Bieranalysen bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer	A - 19
83	<i>Design-Expert</i> -Diagramme für die Prüfung auf Normalverteilung nach Student-t bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer	A - 20
84	<i>Design-Expert</i> -Diagramm der Schaumzahlen nach NIBEM bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer	A - 20
85	α -Säure-Gehalte der Pellets für die Sude mit verschiedenen Hopfensorten	A - 21
86	Würzeanalysen bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten	A - 21
87	Alkoholgehalt, E_s und V_s der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hop- fensorten (n = 3; p = 0,95)	A - 22

Abbildungsverzeichnis

88	pH-Wert, Farbe und CO ₂ -Gehalt der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)	A - 23
89	Polyphenolgehalt und BE nach HPLC der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)	A - 24
90	Gegenüberstellung des Tannin- bzw. iso- α -Säure-Gehalts im Bier und dem ÜSV aus [6]	A - 24
91	ÜSV der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)	A - 25
92	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)	A - 25
93	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)	A - 26
94	pH-Wert, Farbe, BE, CO ₂ - und Alkoholgehalt und V _s der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)	A - 27
95	pH-Wert, Farbe, CO ₂ - und Alkoholgehalt, V _s und Schaumzahlen der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)	A - 30
96	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)	A - 31
97	pH-Wert, Farbe, BE, CO ₂ -Gehalt, Alkohol- und Polyphenolgehalt der Biere der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)	A - 32
98	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)	A - 34
99	pH-Wert, CO ₂ -Gehalt und BE der Biere bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren (n = 4; p = 0,95)	A - 35
100	zeitlicher Verlauf der ÜSV der Biere bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren (n = 4; p = 0,95)	A - 36
101	Differenz der Polyphenolgehalte zwischen Würze und Bier bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren	A - 37
102	Korrelation zwischen dem ÜSV und den Polyphenolgehalten der Biere bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren	A - 37
103	Gegenüberstellung des ÜSV und der jeweiligen Polyphenol-Abnahmeraten bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren	A - 38

Tabellenverzeichnis

1	Eigenschaften verschiedener Gushing-Faktoren unterschiedlicher Mikroorganismen nach SARLIN ET AL. [167]	19
2	Löslichkeit verschiedener Gase in Wasser bei 25 °C nach PELLAUD [152]	55
3	Bewertungsschema für den Weihenstephaner Test [43]	79
4	Zusammenfassung von in der Literatur erwähnten Praxisempfehlungen zur Gushing-Verminderung	85
5	eingesetzte Hopfenpellets bzw. Hopfenextrakt	89
6	Würzeanalysen der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer	114
7	Bieranalysen der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer	116
8	Bieranalysen der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (Fortsetzung)	117
9	ÜSV der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)	118
10	Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen Hopfensorten	127
11	Alkoholgehalt, E _s und V _s der Sude mit verschiedenen Hopfensorten	128
12	pH-Wert, Farbe und CO ₂ -Gehalt der Sude mit verschiedenen Hopfensorten	129
13	Polyphenolgehalt und Bittereinheiten der Sude mit verschiedenen Hopfensorten	130
14	ÜSV der Sude mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)	131
15	aus Pellets durch Destillation gewonnene Hopfenölmenge	136
16	Würzeanalysen der Sudreihe mit destillierten Hopfenölen	137
17	Aufteilung der destillierten Hopfenöle sowie deren Konzentration auf die ungehopften Sude	137
18	Bieranalysen der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe)	138
19	Bieranalysen der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe, Fortsetzung)	139
20	Gehalte der destillierten Hopfenöle mittels GC-FID-Analyse	140

Tabellenverzeichnis

21	ÜSV der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)	141
22	prozentuale Gehalte der Hopfenölkomponenten mit $0,900 < Korrelationskoeffizient (r) < 1,000$	145
23	Übersicht der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten	147
24	Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten	148
25	Bieranalysen der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten	149
26	Bieranalysen der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten (Fortsetzung)	151
27	ÜSV der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten (n = 4; p = 0,95)	152
28	Übersicht der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten	158
29	Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten	159
30	Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten	160
31	Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (Fortsetzung)	161
32	längere lineare Alkohole und mittelkettige gesättigte Fettsäuren der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$)	163
33	ÜSV der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)	163
34	Dosagemenge und Brewtan-Konzentration der verschiedenen Sude mit Tanninsäuren	168
35	Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren	169
36	Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren	170
37	Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren (Fortsetzung)	171
38	mittleres ÜSV, prozentuale Polyphenolabnahme und R^2 derer bei den Suden mit verschiedenen Tanninsäuren	175
39	In der Literatur beschriebene Jahrgänge primären Gushings nach CASEY [28] und GARBE [58]	A - 1
40	Übersicht möglicher Ursachen des Gushings nach WERSHOFEN [206]	A - 2
41	Tests zur potenziellen Ursacheneinschränkung nach WERSHOFEN [206]	A - 3
42	Übersicht verschiedener Gushing-Faktoren nach PELLAUD [152]	A - 4
43	Zusammenfassung signifikanter Ergebnisse von technologisch bedingten Risikofaktoren für Gushing nach KUNERT [110]	A - 5
44	Malzanalysen von Referenzmalz K03B, Malz G und Malz H nach MEBAK-Richtlinien	A - 6

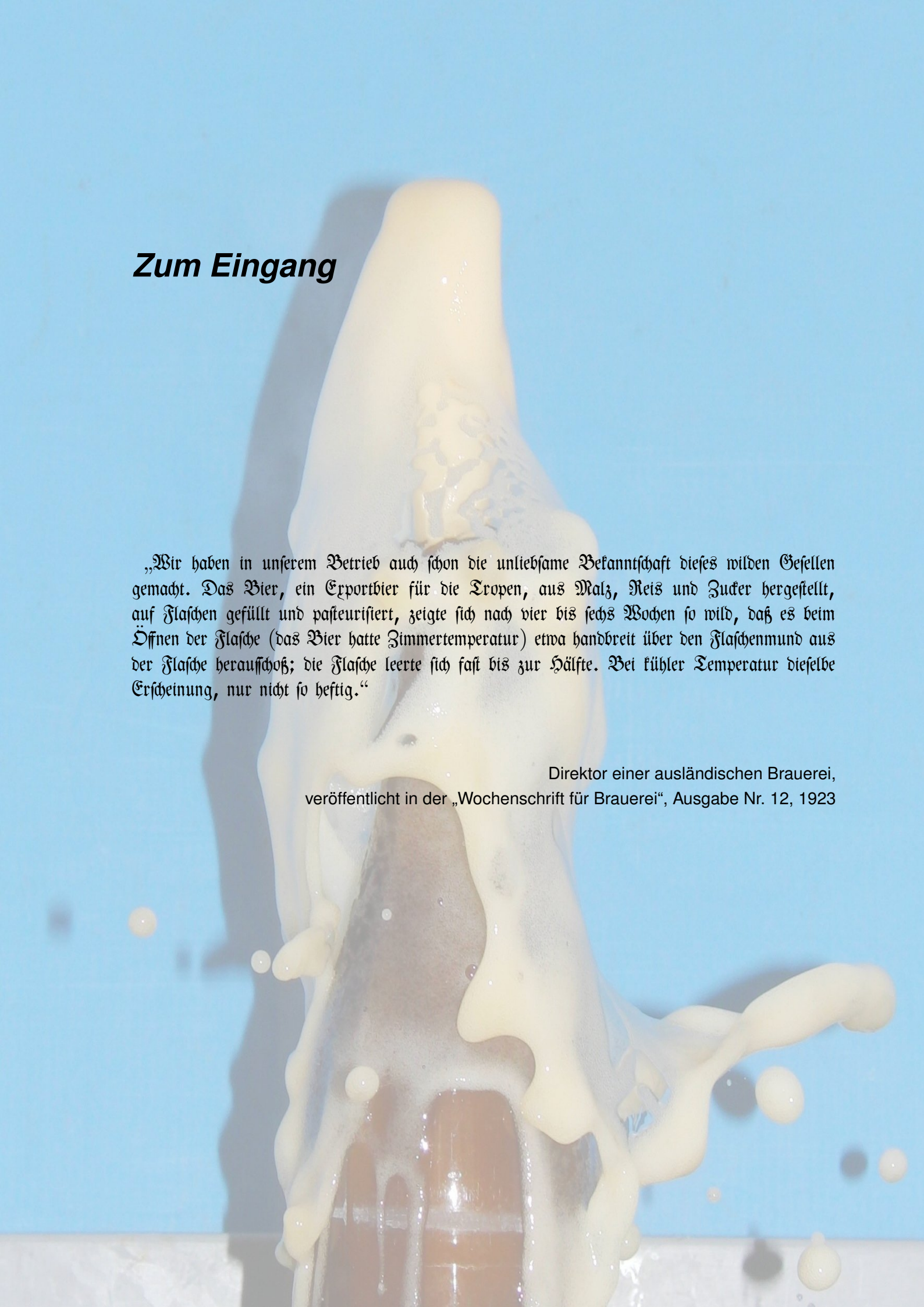
Tabellenverzeichnis

45	Mykotoxologischer Status der im Rahmen des WiFö-Projekts R 415 eingesetzten Malze nach NIESSEN ET AL. (prozentuale Verteilung des Befalls)	A - 7
46	Bieranalysen der Sude mit destillierten Hopfenölen (erste Versuchsreihe; n = 4) .	A - 26
47	Gehalte an Einzelkomponenten der destillierten Hopfenöle mittels GC-FID	A - 28
48	Korrelationskoeffizienten der destillierten Hopfenöle mit dem ÜSV nach neun Wochen	A - 29
49	Bittereinheiten nach HPLC der Sude mit verschiedenen <i>Downstream</i> -Produkten	A - 31
50	Bieraromastoffe der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; Konzentrationen in µg/l)	A - 33
51	ÜSV der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren	A - 36

Zum Eingang

„Wir haben in unserem Betrieb auch schon die unliebsame Bekanntschaft dieses wilden Gefellen gemacht. Das Bier, ein Exportbier für die Tropen, aus Malz, Reis und Zucker hergestellt, auf Flaschen gefüllt und pasteurisiert, zeigte sich nach vier bis sechs Wochen so wild, daß es beim Öffnen der Flasche (das Bier hatte Zimmertemperatur) etwa handbreit über den Flaschenmund aus der Flasche herausschoß; die Flasche leerte sich fast bis zur Hälfte. Bei kühler Temperatur dieselbe Erscheinung, nur nicht so heftig.“

Direktor einer ausländischen Brauerei,
veröffentlicht in der „Wochenschrift für Brauerei“, Ausgabe Nr. 12, 1923



1 Einleitung

Das Phänomen des „Gushings“ (engl.: „to gush“: herausströmen, hervorsprudeln) beschreibt das ungewollte Überschäumen des Bieres aus dem Behälter. Die erste Quelle im Bereich der Brauwissenschaft läßt sich über ein Jahrhundert zurückdatieren, als KASTNER 1909 Untersuchungen zum „Wildwerden“ des Malzbieres veröffentlichte [94, 152].

Dieser unliebsame Fehler ist nicht nur auf das Bier begrenzt, sondern auch bei anderen Produkten (z. B. Champagner, Schaumwein, Cider und nicht-alkoholische Erfrischungsgetränke (v. a. roten Schorlen [174]) und karbonisierte Wässer) bekannt. Die Ursache dieses Problems ist hierbei nicht auf eine inkorrekte Produktion (z. B. mechanische Fehlbehandlung, unsachgemäße Lagerung) zurückzuführen, sondern auf physikalisch-chemische Einflußfaktoren. Im Brauwesen wird zwischen dem primären (malzverursacht) und dem sekundären (technologisch bedingt) Gushing differenziert [174].

Triebfeder der hier vorliegenden Untersuchungen war eine zyklisch wiederkehrende Erntesituation, wie sie erneut 2007 auftrat: Durch feuchte und warme Sommermonate ergab sich erneut ein „virulenter Gushingjahrgang“ [41, 64, 160, 214], so daß flächendeckend Gushing in Handelsbieren auftrat. Viele Mälzer und Brauer klagten darüber, daß immer noch entscheidende Wissensdefizite gerade beim primären Gushing bestehen. Der Mangel um die Kenntnis klarer Zusammenhänge erschwerte damals Möglichkeiten eines technologischen Eingriffs, das Überschäumen des Bieres zu vermeiden [6, 95].

Daher beschäftigt sich diese Arbeit mit der Ursachenfindung und v. a. der Beeinflußbarkeit des primären Gushings im technologischen Ablauf der Brauerei. Es wurden im Besonderen die Einflüsse der Würzekochung, der Hopfung, der Hefevitalität und der Polyphenole untersucht.

2 Stand des Wissens

Das Gushing-Phänomen begleitet die Forschung wohl schon seit der Erfindung der Flaschenabfüllung karbonisierter Getränke durch den englischen Chemiker PRIESTLEY 1772 [152].

PELLAUD verkürzt die Kernaussage des Gushing-Phänomens auf die Erscheinung des spontanen und heftigen Überschäumens des Bieres bei der Öffnung. Dabei wird eine sehr große Anzahl feiner Blasen, die überall in der Flüssigkeit verteilt sind, gebildet. Diese dehnen sich aus und steigen rapide an. Durch das Überschäumen kann mehr als die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens aus dem Gebinde gespült werden [152]. BRENNER geht sogar davon aus, daß jedes Bier die Grundvoraussetzungen für Gushing hat [23]. Steigt der Schaum nur in den Kopfraum, ohne dabei herauszufließen, handelt es sich um das sog. „Käppeln“ [125]. Das sich bietende Bild eines Bierfehlers wird beim Kunden ungleich schneller als Reklamationsgrund beanstandet, als es etwa bei leichten Geschmacksfehlern oder Trübungen der Fall ist [6, 45, 95].

An dieser Stelle gilt es auch, den bereits verwendeten Begriff „Blase“ zu erläutern. Im Allgemeinen wird bei diesem Ausdruck von einer „echten“ Blase (wie etwa einer Seifenblase) ausgegangen, bei dem ein Gas von einem dünnen Flüssigkeitsfilm umgeben wird. Im Bereich des Gushings ist aber vielmehr eine „Kavität“ gemeint, die einen Gaseinschluß in einer Flüssigkeit beschreibt. „Echte“ Blasen haben dabei zwei Oberflächen (Innen- und Außenseite), Kavitäten nur eine, was in unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (z. B. Oberflächenspannung, Innendruck) resultiert [128, 152]. In dieser Arbeit wird der Ausdruck „Blase“ einer Kavität bedeutungsgleich benutzt.

Das Gushing des Bieres wurde im Verlauf der wissenschaftlichen Forschung mit verschiedenen Einflußfaktoren wie Infektionen des Malzes durch *Fusarium sp.* und Hopfenextrakten auf der Rohstoffseite oder Metallkomplexen, Kieselgur- und Reinigungsmittelrückständen, Calcium-Oxalat (Ca-Ox) und Flascheninnenrauhigkeit auf der technologischen Seite assoziiert.

2 Stand des Wissens

Dieses Phänomen kann aber nicht monokausal erklärt werden, da es sich um ein komplexes Zusammenspiel unterschiedlicher Faktoren, die sich als Promotoren und Inhibitoren äußern, handelt [58, 86, 97, 110, 136, 213, 221].

Im Verhältnis mit dem geschätzten wirtschaftlichen Schaden wurde von Seiten der Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft (WiFö) seit 1988 etwa ein Prozent in diesbezogene Forschungsaufwendungen gesteckt. Bereits zehn Jahre danach (1998) konnten erstmals größere Erfolge bei der Prävention verzeichnet werden, als in anderen Branchen Ernteaufwuchs vermehrt wurden und damals die Brauindustrie relativ unbeschadet diesen Jahrgang überstand [213]. Eine Zusammenfassung bereits bekannter Maßnahmen findet sich in Abschnitt 2.4. PELLAUD attestiert dem Bier im Vergleich zu anderen karbonisierten Getränken aufgrund des verhältnismäßig hohen Proteingehalts die größte Empfindlichkeit gegenüber dem Gushing [152]. Eine Übersicht nach WERSHOFEN in Tabelle 40 auf S. A - 2 im Anhang zeigt, inwiefern auch allgemein im Getränkesektor durch weitere Produktionsparameter dieses Phänomen ausgelöst werden kann.

Klassischerweise gelten trübe Biere als gushinganfälliger, da hier der Filtrationsschritt fehlt, bei dem ein Teil der kritischen Partikeln entfernt wird und somit weniger additive Effekte auftreten [110, 205]. Da aber in der jüngeren Vergangenheit vermehrt auch filtrierte, untergärige Biere eine Gushingneigung zeigten [86], rückte das primäre Gushing wieder verstärkt in den Fokus der Forschung (eine genauere Differenzierung der verschiedenen Gushingtypen wird in Abschnitt 2.1 aufgezeigt).

SCHILDBACH stellte bei Anbauversuchen fest, daß die Witterung bei der Kornbildungs-, Abreife- und Erntephase entscheidend ist, da eine zunehmende Feuchtigkeit und Ernteverzögerungen Auswuchs und den Befall von Mikroorganismen begünstigen. Bei ersterem Kornfehler werden bereits auf dem Feld enzymatische Vorgänge in Gang gesetzt, wie sie eigentlich erst im Mälzungsprozeß stattfinden sollen, weshalb der Autor hier von einem „Mälzungsteileffekt“ auf dem Halm spricht. Eine Zunahme des Rohprotein- und Extraktgehalts, ein Anstieg im Endvergärungsgrad (EVG), sowie eine Verminderung der Würzeviskosität sind dabei die Folge. Bei stärkerem Auswuchs nimmt auch der Stickstoff-Gehalt, der Eiweißlösungsgrad (ELG) und damit auch die Kochfarbe zu [170], was von NARZISS ET AL. bestätigt werden konnte [141].

2 Stand des Wissens

Vergleichbare Erkenntnisse wurden bereits 1948 und 1954 von amerikanischen und 1958 von dänischen [28] als auch 1973 von japanischen [7] Forschern präsentiert. Allerdings bietet der Auswuchs durch den freigelegten Mehlkörper eher eine Erleichterung für den Mikroorganismenbefall, so daß die veränderten Parameter lediglich als Begleiterscheinung interpretiert werden können [96]. Es wurde festgestellt, daß bei der Verwendung von Malzen aus spät und feucht geernteter Gerste mit dem Verlust von Keimfähigkeit das Überschäumvolumen (ÜSV) ansteigt [68, 100, 141, 170]. Laut MUNAR und SEBREE führt eine gushing-positive Gerste immer zu einem gushing-positivem Malz [135].

Um genauere Einsicht in die brauereispezifischen Ursachen des Gushings zu erhalten, wurde von KUNERT ET AL. mit Unterstützung der WiFö 1999 ein deutschlandweiter Fragebogen erstellt, der zum Ziel hatte, die Einflüsse verschiedener Faktoren zu gewichten. Damit sollte auch ein „Brauereifaktor“ aufgeschlüsselt werden, da bekanntermaßen bei der Verwendung desselben Malzes nicht in jeder Brauerei Gushing auftritt [43]. Dabei wurde festgestellt, daß bei rund der Hälfte der befragten deutschen Brauereien schon einmal Gushing auftrat. Besonders betroffen waren die Betriebe mit einer Ausschlagsmenge im Bereich von 25.000 - 100.000 hl, wo bereits $\frac{2}{3}$ diese Erfahrung machen mußten [110]. Nach Untersuchungen von BRENNER ist das ÜSV brauereigrößenunabhängig [22].

Bei untergärigen Bieren (Pils, Export und Helles) korrelierte der Gehalt an löslichem Stickstoff mit dem ÜSV der Biere: Ab einer Konzentration von 690 mg/100 g Malz-Trockensubstanz (MTrS) trat ein signifikant höheres Gushing auf. Ähnliche, aber schwächere Tendenzen wurden im Bezug auf die Kolbachzahl festgestellt. Hinsichtlich des Maischens schäumten Biere nach dem Infusionsverfahren weniger über als solche, die mittels einer Dekoktion hergestellt wurden. Hierbei wurde vermutet, daß durch eine intensivere Lösung mehr Proteine und Lipide in die Flüssigkeit gelangen [110]. Nach VAAG ET AL. ist in diesem Zusammenhang die Lokalisation der Gushing-Faktoren im Korn entscheidend. Sie gehen davon aus, daß durch das Maischen diese nur bei manchen kritischen Malzen gelöst werden können [201]. Der Einfluß der Maischtemperatur wurde auch von CHRISTIAN ET AL. bestätigt, die mit unterschiedlichen Temperaturführungen aus einer identischen Malzcharge eine gushende und eine nicht-gushende Probe herstellen konnten [32, 33]. Dieser Aspekt steht im Gegensatz zu den Aussagen von

2 Stand des Wissens

KIENINGER und KITABATAKE ET AL., die berichten, daß der Maischprozeß auf die Gushing-Neigung keinen Einfluß hat [95, 99].

Auch der Einsatz einer biologischen Würzesäuerung reduzierte die Gefahr, da mit dieser Methode mehr Eiweiß im Kochprozeß ausgefällt wird. Im Gegensatz dazu verringerte eine stärkere Kochung (kürzere Dauer bei Temperaturen über 100 °C) aufgrund besserer Koagulationsvorgänge das Gushing-Risiko. Daraus schloß der Autor, daß die gushinginduzierenden Substanzen im Bereich der Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen (s. Abbildung 1) zu suchen sind [110].

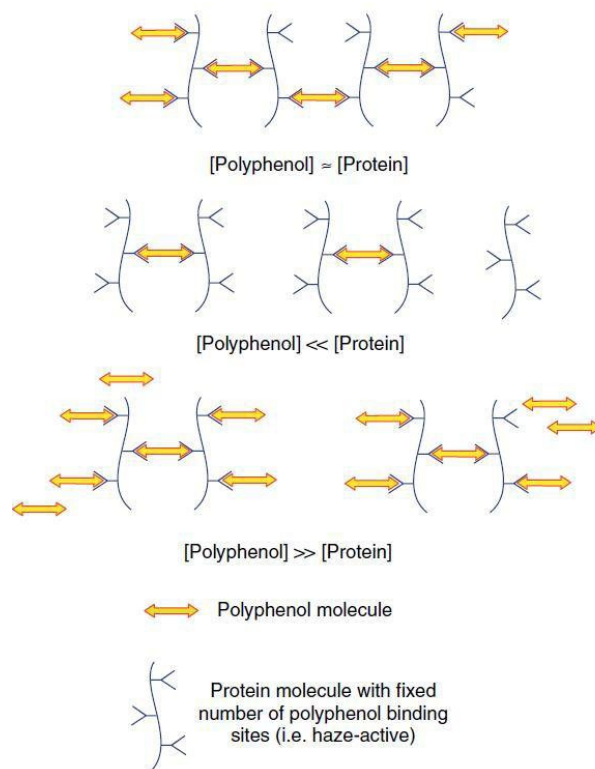


Abbildung 1: Modellvorstellung von Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen nach SIEBERT ET AL. [184]

Zu vergleichbaren Ergebnissen kam SCHUMACHER, der das Gushing von Fruchtsaftschorlen auf die identischen Inhaltsstoffe zurückführte [174–176]. Für eine optimale Eiweißausscheidung während der Würzekochung sind u. a. auch Polyphenole entscheidend, die die Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen verursachen. In diesem Zusammenhang ist es nach SCHUR wichtig,

2 Stand des Wissens

daß gerade hochmolekulare Proteine ausfallen, da so das Gushing-Risiko minimiert wird. Dabei gibt es zu bedenken, daß bei einer geringen kolloidalen Stabilität das richtige Maß gefunden werden muß, da sowohl eine zu geringe als auch eine zu starke kritisch sein kann [177].

Im Kaltbereich erwies sich der Einsatz von Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) sowie ein geringerer Feinguranteil von Vorteil. Gerade letztere Beobachtung wird durch die Gesetzmäßigkeiten der Bildung von Kondensationskeimen („*nuclei*“; vgl. dazu Abschnitt 2.2.2.2) gestützt, da so feine Partikel, die verschleppt worden sind, als Gasentbindungsstellen wirken können. KITABATAKE ET AL. konnten allerdings einen Vorteil durch den Einsatz von PVPP nicht bestätigen [136]. Auch eine Kurzzeiterhitzung (KZE) konnte zumindest für einige Zeit Abhilfe schaffen. Eine zusammenfassende Übersicht dieser Ergebnisse und weiterer Parameter findet sich in Tabelle 43 (S. A - 5 im Anhang) [110].

Auch GASTL ET AL. betonten im Bezug auf die Gushing-Problematik im Jahr 2008 die Multikausalität, wie sie schon etwa 20 Jahre vorher postuliert wurde [14, 213]. Sie forderten auf, die diesbezügliche Forschung nicht nur auf die kritischen Jahrgänge zu beschränken, sondern sie auch in Zeiten geringeren Risikos wissenschaftlich zu verfolgen [64]. Eine schematische Übersicht der komplexen Zusammenhänge, die bewußt ohne eine Dimensionierung erstellt wurde, ist in Abbildung 2 gegeben.

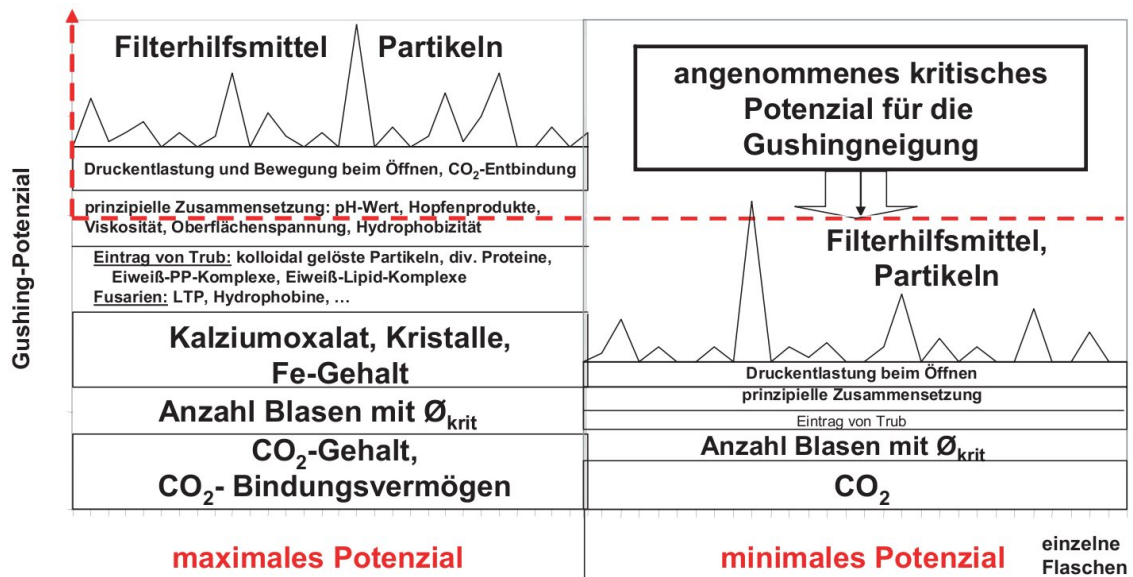


Abbildung 2: Darstellung des Gushing-Potenzials in Bierflaschen nach BACK [64]

2 Stand des Wissens

In diesem Schema ist angezeigt, daß für das Übersäumen sowohl technische als auch technologische Ursachen bestehen, weshalb es keine allgemeingültigen Lösungswege gibt. Bekanntermaßen ist der Kohlendioxid (CO₂)-Gehalt und dessen Bindevermögen die treibende Kraft. Für das Gushing ist demnach eine ausreichende Konzentration von Auslösern und ein genügend hoher CO₂-Gehalt notwendig [41]. Nach NARZISS ET AL. besteht zwischen dem CO₂-Gehalt des Bieres und dem ÜSV zwar eine positive Korrelation, doch war diese geringer als von den Autoren erwartet [141]. Ferner sind im Bier enthaltene Partikeln und andere Kondensationskeime notwendig, an denen sich das Gas schlagartig entbinden kann. Auch spielen physikalische Gegebenheiten wie Temperatur und Bewegung eine wichtige Rolle. Erneut wird unterstrichen, daß gerade das Zusammenspiel verschiedener Faktoren entscheidend für ein Übersäumen ist, um ein kritisches Potenzial für die Gushingneigung zu überschreiten. Auch dem Problem, daß bei einer Abfüllcharge einzelne Flaschen unterschiedliche Übersäumvolumina zeigen können, wird durch die Andeutung von Peaks Rechnung getragen. Während die Auslösefaktoren homogen in der Flüssigkeit verteilt vorliegen, kann es beim Abfüllen durch Änderungen im Druck und den Strömungsverhältnissen sowie durch unterschiedliche Flaschenbeschaffenheiten zu divergenten Verlusten kommen [64].

CASEY hat in einem Fischgrätenmodell (s. Abbildung 68 auf S. A - 1 im Anhang) die Einflußfaktoren für das Gushing zusammengefaßt [28]. Auch bei GARDNER kann eine Sammlung von Einflußfaktoren und Behandlungsmethoden gefunden werden [62]. Eine neuere Übersicht (2002) ist von PELLAUD erstellt worden (vgl. Tabelle 42 auf S. A - 4 im Anhang). An selber Literaturstelle findet sich auch eine tabellarische Übersicht, die den Einfluß durch Mikroblasen aufschlüsselt [152].

Ein weiterer Aspekt des Übersäum-Phänomens ist auch das zeitliche Eintreten [206]. In diesem Kontext wird unterschieden, ob das Gushing

- sofort
- erst nach einer bestimmten Lagerzeit
- bei stehender oder liegender Lagerung
- immer
- gegebenenfalls nach einiger Zeit nicht mehr

auftritt.

Im Abschnitt 2.2 werden deshalb die physikalischen Hintergründe der Lösung und Entbindung der CO₂ in karbonisierten Flüssigkeiten näher erläutert.

2.1 Differenzierung der verschiedenen Gushingtypen

Die heute gängige Definition des Begriffes „Gushing“ wurde 1963 von GJERTSEN ET AL. folgendermaßen formuliert:

„Das Gushing-Phänomen ist durch die Tatsache geprägt, daß sofort nach dem Öffnen der Flasche, d. h. durch eine Druckentlastung des Gasraumes über dem Bier eine sehr große Anzahl von kleinen Blasen, die im gesamten Flüssigkeitsraum verteilt sind, entsteht. Diese steigen sehr schnell auf, erzeugen Schaum, der sodann aus der Flasche entweicht oder in wilderen Fällen regelrecht aus der Flasche sprudelt. In der Regel endet diese Erscheinung nach wenigen Sekunden.“ [66] Eine vergleichbare Definition ist bei AMAHA zu finden [6, 7]. Nach LIGER-BELAIR besteht das Gushing aus den beiden Mechanismen Keimbildung und Wachstum [121]. Letzteres wird anfänglich (10 ms) von der Oberflächenspannung, Unebenheiten, Viskosität und Druck kontrolliert. Anschließend sind Diffusionsvorgänge und Stofftransport entscheidend [128].

Die dazugehörige Unterscheidung zwischen dem primären und sekundären Gushing sieht vor, daß es bei ersterem auf ein periodisch auftretendes Phänomen zurückgeht, wo das Getreide mit Fusarien oder anderen Mikroorganismen auf dem Feld oder während des Mälzungsprozesses infiziert wurde. Zweiteres beschreibt technologische Gründe, wo bei der Bierproduktion Mängel auftraten oder die abgefüllte Flasche falsch behandelt wurde. In diesem Sinne hängt das sekundäre Gushing mit der Malzqualität nur indirekt zusammen (s. Abschnitt 2.1.3). Beispiele hierfür sind Flascheninnenrauhigkeiten, Ca-Ox-Kristalle oder Metallkomplexe, die im fertigen Produkt vorliegen [36, 86, 173]. Im Vergleich zum primären Gushing wurden beim sekundären bereits die meisten Einflußgrößen erforscht und erfolgreiche Behandlungsmethoden bekanntgegeben [41, 214]. Nach PELLAUD sind diese von den Brauern selbst manipulierbar, weil sie bei der Gärung entstehen und sich ins fertige Bier ziehen [152].

2 Stand des Wissens

Als empirischer Unterscheidungsindikator für den vorliegenden Gushing-Typ kann die Anzahl der betroffenen Flaschen herangezogen werden: Schäumt das Gros der Charge über, ist das primäre Gushing wahrscheinlich, da die Auslösefaktoren hier relativ gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt sind. Tritt das Gushing allerdings nur sporadisch bei Einzelflaschen auf, so ist die Wahrscheinlichkeit für das sekundäre Gushing höher. Ist ferner das Aufsteigen der Gasblasen an der Flaschenoberfläche lokalisierbar, so handelt es sich in den meisten Fällen um das sekundäre Gushing. Sind die Blasenentstehungsorte überall in der Flüssigkeit verteilt, dann kann vom primären Gushing ausgegangen werden [205, 206].

2.1.1 Geschichtlicher Verlauf der Gushing-Forschung

Bereits 1923 nahm WINDISCH an, daß in einem gushenden Bier diejenigen Stoffe zu niedrig konzentriert sind, die CO₂ binden können [211] (Beschreibung des angewandten Brauverfahrens in [212]). Zwei Jahre später führt GEYS „Haltepunkte“ an, die nötig sind, damit sich das CO₂ daran entbinden kann [65].

1936 postulierte KRAUSE, daß in einem gushenden Bier eine große Anzahl an ausreichend hydrophoben *nuclei* vorhanden sein muß, die als Kondensationskeime für die Entbindung des CO₂ dienen können [197]. Damit legte er den ersten Grundstein für die Theorie der stabilisierten Mikroblasen, die später von SCHMITH bestätigt wurde und auch für eine darauf folgende Forschung eine zuverlässige Basis bildete [6]. In den 1930er bis 1950er Jahren wurden die Auslöser für das Gushing in drei verschiedene Typen unterteilt (s. Abbildung 3) [28]:

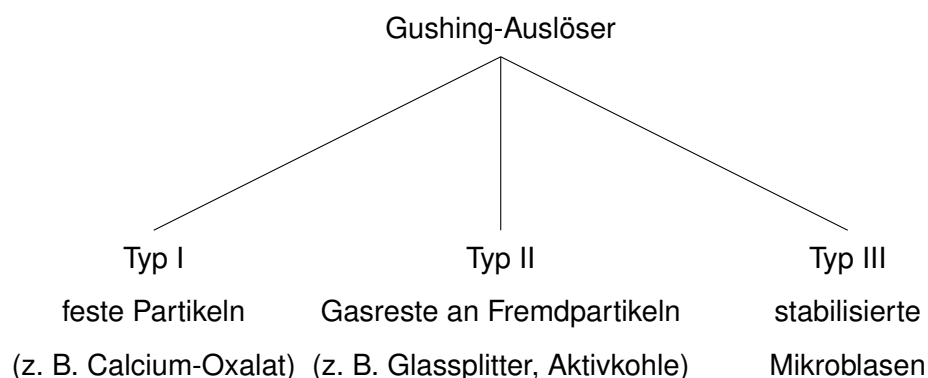


Abbildung 3: Einteilung der Gushing-Auslöser nach HELM und RICHARDT [80]

2 Stand des Wissens

Typ I unterscheidet sich hier grundlegend von den anderen beiden Typen, da hier eine *de novo* Entstehung von Blasen notwendig ist. Die letzten beiden Typen gehen vielmehr auf bereits bestehende *nuclei* zurück [62]. Eine genauere Erläuterung dazu findet sich in 2.2.2.

Durch VOGEL wurde im Jahre 1949 diesbezüglich das Gushing in folgende Klassen eingeteilt (s. Abbildung 4) [28]:

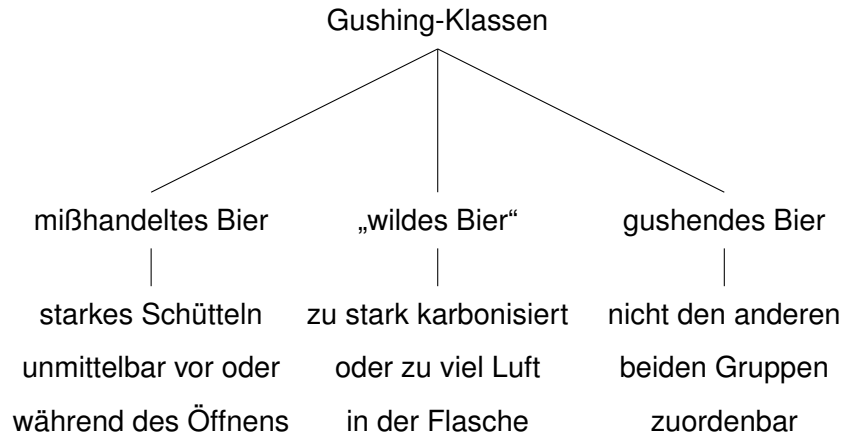


Abbildung 4: Gushing-Klassen nach VOGEL [28]

Aus heutiger Sicht bleiben aufgrund mittlerweile bekannter Mechanismen und neuerer Differenzierungen die Autoren dieser Zeit teilweise die Ursachen des Gushings schuldig. Daher teilten MUNEKATA ET AL. diese Fälle in zwei allgemeinere Klassen auf, die den Befall bezüglich des Auftretens in der Branche als Grundlage haben (s. Abbildung 5; beschrieben bei AMAHA und KITABATAKE [6]):

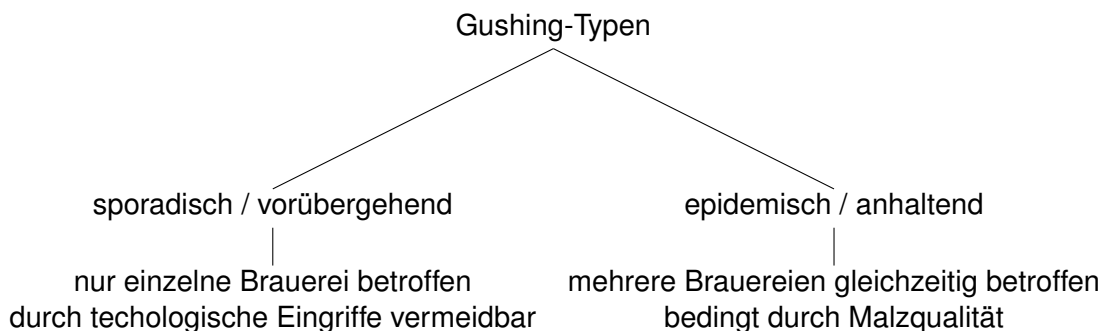


Abbildung 5: Einteilung in Gushing-Klassen nach MUNEKATA ET AL. in [6]

2 Stand des Wissens

Gerade im japanischen Raum sind bei Bieren über das ganze Jahr betrachtet große Temperaturunterschiede bei der Lagerung üblich. Des weiteren werden auch stabilisierende Enzyme eingesetzt. Daher unterschieden aufgrund von Beobachtungen im Labor MUNEKATA ET AL. Sommer- und Wintergushing, wie folgendes Schema (Abbildung 6) zeigt:

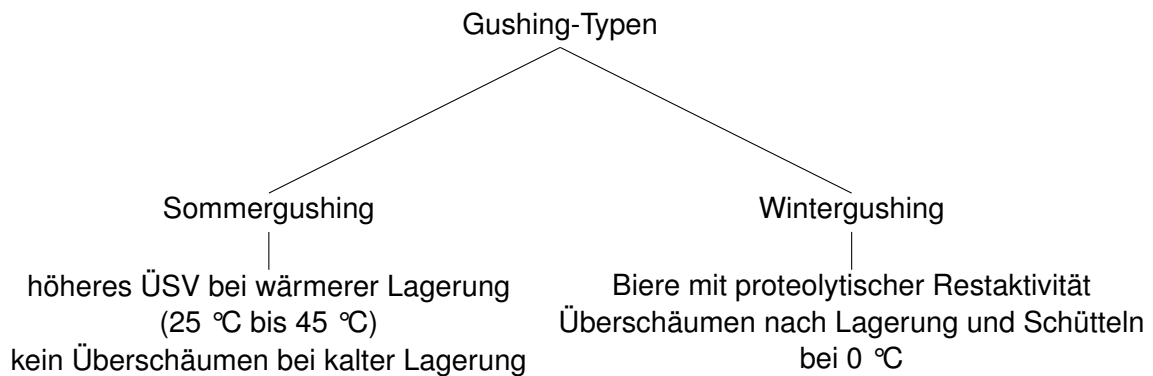


Abbildung 6: Einteilung der Gushing-Typen nach MUNEKATA ET AL. aus [6]

Das Winter-Gushing tritt nach AMAHA ET AL. in abgefüllten Bieren bei kalter, liegender Lagerung und einer Öffnung bei Zimmertemperatur nach 1 - 3 Monaten auf. Die Autoren nehmen an, daß sich Gushing-Faktoren oder deren Auslöser erst im abgefüllten Bier bilden [5]. Voraussetzung dafür ist eine proteolytische Restaktivität. Auch Ficin, Bromelin und Chymopapain können es auslösen, wogegen saure Proteasen es unterbinden. Das Sommer-Gushing tritt sofort nach der Abfüllung auf und wird mit zunehmender Lagerdauer schwächer [5, 136, 152]. Da dieses in der aktuellen Forschung nicht als eigenständiger Typ angesehen wird (hervorgerufen durch spezielle physikalische Gegebenheiten), wird darauf nicht näher eingegangen.

Zum heutigen Stand hat sich keine dieser Unterscheidungen durchsetzen können, so daß in der aktuellen Gushing-Forschung die eingangs beschriebene Differenzierung von GJERTSEN ET AL. (s. S. 8) immer noch als das Mittel der Wahl gilt. 1996 wurde diese Terminologie von CASEY bestätigt und um das Begriffsfeld „Partikeln“ beim sekundären Gushing erweitert [28].

Generell besteht das Prinzip des Gushings immer aus einem Zusammenspiel zwischen Promotoren und Inhibitoren [197]. Für das primäre Gushing, wo diese die Kernpunkte dieser Arbeit darstellen, werden diese in den Abschnitten 2.1.2.1 bzw. 2.1.2.2 genauer beschrieben.

2.1.2 Primäres Gushing

Für das primäre Gushing werden zwei verschiedene Proteinklassen verantwortlich gemacht: pflanzliche nichtspezifische Lipid-Transfer-Proteine (ns-LTPs) und von Schimmelpilzen exkretierte Hydrophobine [86, 143]. Beide werden durch den Maischprozeß vom Malz ins Bier gebracht [168].

Eine erste Vermutung, daß es sich um auf Eiweißstoffen basierende Substanzen handeln müsse, wurde schon 1924 von LÜERS geäußert [129]. HELM und RICHARDT machten 1938 Gerstenjährgänge und -sorten dafür verantwortlich. Sie sahen kleine hydrophobe Partikel als Keime, die von Inhaltsstoffen des Bieres gebildet werden, woran sich beim Öffnen die CO₂ entbindet [80].

Laboranalytisch konnte jedoch lange keine Methode ausgemacht werden, die die Messung eines singulären Indikators ermöglichte [28]. Gerade der Mälzungsprozeß bietet ein großes und sehr unterschiedliches Potenzial für die Entwicklung der Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen [43, 168], da unter den relevanten Bedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit) ein mikrobielles Wachstum gefördert wird [116, 183]. GJERTSEN ET AL. konnten nachweisen, daß Gushing-Faktoren mit heißem Ethanol aus dem Malz extrahiert werden können. Generell werden schlechte Ernten als kritisch für das Gushing-Potenzial angesehen [67]. Auch CURTIS ET AL. machten die Malzqualität für das Gushen des Bieres verantwortlich, wobei sie allerdings davon ausgingen, daß diese bei der Würzekochung von Hopfeninhaltsstoffen inaktiviert werden [37].

2.1.2.1 Promotoren des primären Gushings

Um im Bier effektiv als Auslöser für das primäre Gushing fungieren zu können, müssen die betreffenden Substanzen nach CASEY und VAAG ET AL. folgende Aspekte erfüllen [28, 201]:

- wasserlöslich
- löslich und ausreichend intakt nach enzymatischen und thermischen Belastungen (v. a. Maischen und Kochen)
- aktiv im Biermilieu

2 Stand des Wissens

Bereits in der früheren Forschung wurde der Schimmelpilzbefall als Auslösefaktor für das später als primär bezeichnetes Gushing in Betracht gezogen [68, 213]. Nach PRENTICE und SLOEY [155] und GJERTSEN [68] muß für die Entstehung von Gushing, das auf das Malz zurückzuführen ist, ein lebender Schimmelpilz das lebende Korn erfassen. Erstgenannte konnten das belegen, indem sie etwa 100 verschiedene Isolate von Mikroorganismen dem Weichwasser zugaben. Dabei erkannten sie, daß vor allem verschiedene Fusarien-Stämme einen Anstieg des Würzestickstoffs, der α -Amylase-Aktivität und der diastatischen Kraft (DK) und schließlich auch die Neigung zum Gushing verursachten, wobei die Veränderungen stamm-abhängig waren. Bezüglich der β -Amylase konnte sie keinen Unterschied feststellen. Ferner gehen sie davon aus, daß auch eine von Fusarien produzierte Gibberelinsäure (v. a. durch *F. graminearum*) dafür verantwortlich ist [68, 191]. Aufgrund der günstigen Temperatur werden beim Vermälzen die Nährstoffe nicht nur für die Fusarien, sondern für alle Mikroorganismen verfügbar [155, 191].

In weiterführenden Versuchen von GJERTSEN konnte bewiesen werden, daß allerdings nicht das Fusarium-Mycel selbst, sondern vielmehr ein Stoffwechselprodukt dieser Organismen für das Übersäumen verantwortlich sein muß [68]. Ersteres konnte ausgeschlossen werden, als sowohl Mycel-Extrakt als auch Kulturfiltrat von Fusarien in die Maische und in das fertige Bier zugesetzt wurden und kein Gushing zu beobachten war [83]. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch SCHWARZ ET AL. [179]. Ein primäres Gushing kann auch von anderen Feldinfektionen wie *Alternaria sp.*, *Trichoderma sp.*, *Stemphylium*, *Cladosporium* und *Nigrospora sp.* oder auch von Lagerinfektionen wie *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.* und *Rhizopus sp.* ausgelöst werden [155], wobei in diesem Zusammenhang aber die Fusarien im Brauereisektor am entscheidendsten sind. Die Lagerinfektionen führen nach WEIDENEDER zu geringerem Gushing, da die Zeit für die Stoffwechselaktivität im Korninneren wesentlich kürzer ist [205].

VAAG und PEDERSEN konnten jedoch feststellen, daß gerade Fusarien auch noch nach einer längeren Lagerphase ein Wachstum zeigen [200]. Auffallend ist hierbei, daß SARLIN ET AL. mit einer zunehmenden Lagerdauer von Rohgerste (mehrere Wochen) geringer werdende Hydrophobin-Konzentrationen ermittelten, was für einen Abbau dieser Stoffe spricht [168]. Werden infizierte Malze mit einem gushing-negativen Malz verschnitten, so reicht bei einigen

2 Stand des Wissens

Stämmen bereits eine Konzentration von 5 %, um das Bier zum Übersäumen zu bringen [7, 58]. Die Mikroflora auf den Körnern ist abhängig von Klima, Umwelt, Lagerbedingungen und -zeit. Auf dem befallenen Getreide werden von den Infektionen proteolytische Enzyme ausgeschieden, die einen Aufschluß in Malz und Würze bedingen können [87, 181]. Daher empfehlen verschiedene Autoren eine verminderte Proteolyse, um Gushing vorzubeugen [155, 182, 215]. Diese Pilzflora entwickelt sich vor der Ernte, während des Lagerns und des Mälzens bis zum Darren, wobei letztgenannter Schritt im Besonderen das Wachstum von Fusarien begünstigt [74, 180]. Nach SLOEY und PRENTICE wächst die Mikroflora auf das bis zu 700-fache an, wovon allerdings nur wenige Stämme das spätere Bier beeinflussen [191]. MUNAR und SEBREE konnten feststellen, daß eine Verlängerung der Keimdauer über vier Tage hinaus keinen Einfluß mehr auf die Gushing-Eigenschaften des Malzes nimmt [135]. Gerade beim Weichen wächst das Mycel, ruhende Sporen werden aktiviert und ein Befall, der sich über die Körner ausweitet, ist das Resultat. Auch Kreuzkontaminationen können dabei auftreten [16, 20, 56, 127, 165]. Laut LAITILA ET AL. tragen auch Zellwand-degradierende Enzyme, die von Ascomyceten und Basidiomyceten ausgeschieden werden, dazu bei [115].

Aktuelle Ergebnisse sprechen dafür, daß es sich bei den kritischen Substanzen um kleine, saure und oberflächenaktive Proteine handelt [3, 143]. Aus dieser Überlegung entstanden zwei Hypothesen für Promotoren des primären Gushings [41, 83, 143]:

- Durch den Schimmelpilzbefall wird vermehrt LTP1, das zur Gruppe der ns-LTPs gehört, im Korn gebildet und freigesetzt, was bis ins fertige Bier gelangt. Für das Auslösen des Gushings ist nicht nur die Konzentration, sondern auch das Ausmaß der Modifikation entscheidend (vgl. dazu Abschnitt 2.1.2.1.1).
- Durch den Befall des Kornes werden von Schimmelpilzen wie Fusarien Hydrophobine exkretiert. Im Allgemeinen sind Schimmelpilze aerob, doch Fusarien gelten nach BACK als mikroaerophil und zeichnen sich durch ihre cytolytische, proteolytische und amylolytische Aktivität aus. Ferner sind sie extrem oberflächenaktiv und bilden in Form ihrer Polymere Kondensationskeime für die CO₂-Entbindung im Bier (vgl. dazu Abschnitt 2.1.2.1.2).

2 Stand des Wissens

Folgende Charakteristika werden nach AMAHA ET AL. von allen relevanten fungalen Proteinen, die als Auslöser des primären Gushings gelten, erfüllt [6, 101]:

- das Fehlen der vier AS-Typen Methionin, Histidin, Tyrosin und Tryptophan
- ein relativ hoher Anteil an hydrophoben AS-Typen wie Prolin, Alanin, Leucin und Valin
- etwa 10 % Cystein-Reste

Solche Proteine zeigen in wässrigen Lösungen die Tendenz, sich durch intermolekulare Wechselwirkungen selbst zusammenzulagern. Auch senken sie die Oberflächenspannung in der Flüssigkeit. Durch diese Grundlagen wird die Hypothese der Bildung von stabilisierten Mikrobblasen durch Hydrophobine gestärkt, die als Kondensationskeime für die Entbindung von CO₂ dienen können (vgl. dazu Abschnitt 2.2.5). Gerade das Vorhandensein von Cystein-Resten, die für eine Ausbildung von Disulphid-Brücken verantwortlich sind, ist dabei maßgeblich: AMAHA ET AL. konnten feststellen, daß sowohl bei der oxidativen als auch reduktiven Trennung dieser Verbindungen bei gushingaktiven Substanzen das Übersäumen komplett eingestellt wurde. Ferner konnten auch die sauren Aminosäure (AS) als essentiell ausgemacht werden. Daraus wurde geschlossen, daß sowohl die Tertiärstruktur als auch die Aufrechterhaltung der Oberflächenladung entscheidend für das Potenzial ist [6, 57, 83, 165, 203].

2.1.2.1.1 Nicht-spezifische Lipidtransferproteine

Es wird vermutet, daß die *in vivo*-Funktion des Lipid Transfer Protein (LTP) darin besteht, auf Streßfaktoren wie Pathogene, Trockenheit, Hitze oder Kälte zu antworten [44, 124]. Eine Forschergruppe vermutet sogar, daß ein erhöhter Gehalt an LTP Atmung und Gärung von Hefen, u. a. der Bierhefe *Saccharomyces cerevisiae* verringerte [69, 71]. In der Gerste wird es von einem einzigen Gen codiert, die AS-Sequenz findet sich in [44]. Aufgrund des extrazellulären Vorkommens scheint es unwahrscheinlich, daß es für den intrazellulären Lipidtransport verantwortlich ist, wie früher angenommen wurde [44, 93]. Der Name wurde aber beibehalten, da ein Lipidtransport möglich ist [93]. Die LTP sind nach JÉGOU ET AL. resistent gegenüber extremen pH-Werten, hohen Temperaturen und Proteasen, wodurch das Überstehen des Mälzungs-

2 Stand des Wissens

und Kochprozesses erklärt werden kann. Nach der Kochung ist das LTP ungefaltet, weil die Disulphid-Brücken dabei gespalten werden. Jedoch ist dieser Prozeß reversibel [91].

Die ns-LTPs1 bestehen aus 91 AS-Resten und gehören zur Proteinklasse der ns-LTPs, die ubiquitär als Bindeproteine in Pflanzen zu finden sind. Sie kommen vor allem in der Aleuronschicht von Getreidekörnern in hohen Konzentrationen vor. Es besteht die Hypothese, daß sie dabei eine Barriere ausbilden [59]. Die AS Tryptophan fehlt, Phenylalanin ist selten; acht Cystein-Reste bilden vier Disulphid-Brücken aus. Auch können sie Fettsäuren und Acetyl-CoA binden [44, 69, 93]. Durch die Maillard-Reaktion (Reaktion von reduzierenden Zuckern mit freizugänglichen Aminosäuregruppen von Proteinen unter Braunfärbung) werden die Isomere glykosiliert, was aber erst während des Mälzens stattfinden kann, da Glucose und Maltose noch nicht in der Rohgerste vorhanden sind. Der Grad der Glykosilierung wird während des Maischens aber nicht verändert [69, 71, 92, 124]. In ihren biochemischen Eigenschaften weisen sie viele Gemeinsamkeiten (Molekulargewicht von 10 kDa, isoelektrischer Punkt bei pH 8 - 10, amphiphiler Charakter) [69, 70, 92, 124, 143, 190, 195] mit den im nächsten Abschnitt 2.1.2.1.2 beschriebenen Hydrophobinen auf, d. h. sie sind wasserlöslich, hitzestabil und oberflächenaktiv, so daß sie sich an Luft-Wasser-Grenzflächen anlagern [60, 70, 78, 91, 216]. Eine Besonderheit der Struktur von ns-LTPs ist, daß sie eine hydrophobe Kavität ausbilden können, in der sich andere hydrophobe Partikel oder Fettsäuren anlagern können [69]. Nach ZAPF ET AL. können aber LTPs kein Gushing auslösen [222].

Zusammen mit dem Protein Z sind die ns-LTPs maßgeblich für den Schaum des Bieres verantwortlich [60, 69, 70, 78, 124, 167, 195, 221, 222], wobei Protein Z für die Schaumstabilität und die ns-LTPs für die Schaumbildung (ca. 40 % des Schaum-Preoteins) verantwortlich sind [69, 91, 193]. Dieser Effekt sinkt aber mit einer längeren Kochdauer [92]. Da der Bierschaum aus einem Zusammenspiel zwischen Hopfenbitterstoffen und langkettigen Proteinen resultiert, ist dieser nicht in einen Zusammenhang mit Gushing zu bringen [77]. Eine Korrelation zwischen der Schaumhaltbarkeit und dem Bitterstoffgehalt konnte nicht nachgewiesen werden [177]. DOULIEZ ET AL. sehen hier gerade die entfaltete und glykosilierte Form des ns-LTPs1 aus der Gerste als entscheidend an [44]. Am Aufbau sind maßgeblich Lysin, Arginin und Hi-

2 Stand des Wissens

stidinreste beteiligt. Durch einen hydrophoben Teil im Molekül kann das Volumen verändert werden und dadurch Lipide und andere hydrophobe Moleküle gebunden werden [44].

Laut einer Hypothese von HIPPELI antwortet das Getreidekorn bei einem Schimmelbefall wie etwa durch Fusarien (*F. culmorum*/ *F. graminearum*) im Rahmen einer Abwehrreaktion mit einem Anstieg des Gehalts der ns-LTPs. Diese Proteine sind ausreichend thermostabil und enzymresistent, daß sie den Mälzungs- und Brauprozeß überstehen und ins fertige Bier gelangen können und so Gushing auslösen [78, 83]. Infektionsversuche von Weizen durch HIPPELI und HECHT ergaben, daß bei der Fruchtbildung infizierte Pflanzen um ein Vielfaches erhöhte Gehalte an ns-LTPs aufzeigten, da es bei diesem biotischen Streß zur Neubildung von ns-LTP1 kam. Auch das daraus hergestellte Grünmalz wies ein im Vergleich zur nicht-infizierten Kontrollprobe deutlich höhere Gehalte auf [78]. Im Bier existierte auch eine Reihe von glykosilierten Addukten der ns-LTPs, die durch die Maillard-Reaktion im Brauprozeß entstanden. Es konnten aber dort so gut wie keine ns-LTP1-Spots mittels der *plate trapped antigen-enzyme linked immunosorbent assay* (PTA ELISA) nachgewiesen werden, da die untersuchten Proben nur sehr geringe Mengen (teilweise unterhalb der Nachweisgrenze) an ns-LTPs aufwiesen [78, 84]. Die Tests der Autoren ließen vermuten, daß im Vergleich zu nicht-gushenden Bieren in gushenden Bieren etwa die Hälfte dieser Proteine zu finden ist [78]. Daher wurde die Hypothese, daß gushende Biere mehr ns-LTPs enthalten, widerlegt und festgestellt, daß höhere Konzentrationen davon nicht als Auslöser für primäres Gushing verantwortlich sind [143]. In gushenden Bieren konnten von ZAPF ET AL. weniger LTP nachgewiesen werden, das zudem weniger als in nicht-gushenden Bieren modifiziert war. Die Autoren schlossen daraus eine Gushing-unterdrückende Funktion von glykosiliertem LTP [221] und konnten dadurch die älteren Annahme, daß ein zu hoher Gehalt an ns-LTPs Gushing auslöst, widerlegen [78].

Um die Verluste der ns-LTPs aufzuklären, wurde in der zitierten Arbeit ferner versucht, eine Verbindung mit dem Überschäumen und dem Fusarien-Befall herzustellen. Dabei wurde festgestellt, daß erst nach einem Erhitzungsprozeß aus befallenen Körner hergestellte Würzen geringere Gehalte an ns-LTPs zeigten. Es wird vermutet, daß thermostabile Proteasen, die von den eingesetzten Stämmen *F. graminearum* und *F. culmorum* ausgeschieden worden sind, für den Proteinabbau verantwortlich sind. Daher wurde das Überschäumen nicht auf die

2 Stand des Wissens

native Form, sondern auf proteolytische Abbauprodukte der ns-LTPs und anderer Proteine zurückgeführt. Durch die Maillard-Reaktion werden Abbauprodukte der ns-LTPs glykosiliert, was ihren amphiphilen Charakter verstärkt. Dadurch wird auch vermutlich die Tendenz, im Bier als Kondensationskeim für CO₂ zu dienen, verstärkt [71, 78, 84].

STÜBNER ET AL. konnten diesen Ansatz experimentell nicht nachvollziehen und stellten die Theorie auf, daß Schichten der ns-LTPs1 mit Hydrophobinen verunreinigt sind, was zu instabilen Blasen im Bier führt. Diese könnten stärker anwachsen und einen Stoffübergang von CO₂ durch exponierte hydrophobe Stellen begünstigen, was das Gushing fördert [193].

2.1.2.1.2 Hydrophobine

Als „Hydrophobine“ werden kleine, oberflächenaktive Proteine (Länge ca. 100 ± 25 AS, Molekulargewicht 8,5 kDa) bezeichnet, die als Monomere von Fadenpilzsorten ausgeschieden werden. Durch ihren amphiphilen Charakter lagern sie sich an hydrophoben-hydrophilen Grenzflächen an, wo sie einen etwa 10 nm dicken Film (β-Faltblatt-Struktur) bilden, d. h. sich selbst aneinanderfügen [30, 35, 42, 79, 103, 115, 123, 171, 203, 207, 216, 217]. Dieser ist wasserunlöslich und hitzestabil, sowie belastbar [207] und senkt des Weiteren die Oberflächenspannung [42]. CHRISTIAN ET AL. konnten die Aussagen bzgl. der Hitzestabilität bei einer Parametervariation des modifizierten Carlsberg Tests (MCT) bestätigen [32]. Das Vorhandensein von acht Cystein-Resten, die vier Disulphid-Brücken ausbilden (s. Abbildung 7), ist für diese wasserlösliche Struktur unabdingbar [35, 42, 98, 103, 165, 171, 207, 208].

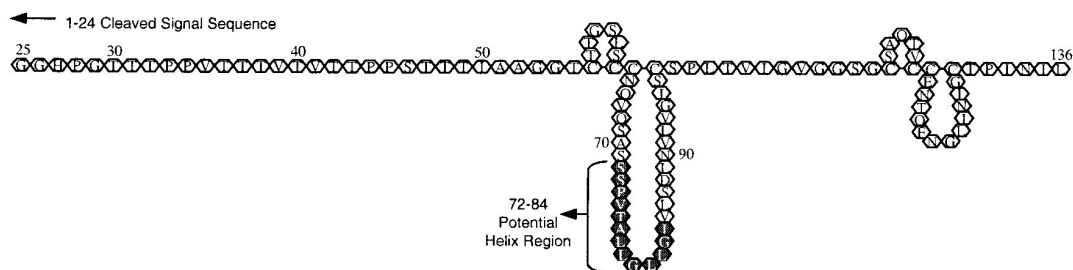
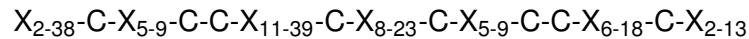


Abbildung 7: AS-Sequenz eines Sc3p Hydrophobins nach MARTIN ET AL. [131]

WESSELS untersuchte die AS-Sequenz verschiedener Hydrophobine und konnte in diesem Zusammenhang folgende Struktur als Gemeinsamkeit ausfindig machen [207]:

2 Stand des Wissens



Durch diese Eigenschaft können die in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Mikroblasen ausgebildet werden [28, 103, 152]. Allerdings sind Hydrophobine auf molekularer Ebene keine homologe Gruppe [79]. Laut WEIDENEDER zeigen kritische Malze deutlich höhere Gehalte an sauren und hydrophoben AS auf [205].

SARLIN ET AL. trugen bekannte Mikroorganismen, die für ein primäres Gushing verantwortlich gemacht werden, zusammen und stellten fest, daß unterschiedliche Stoffgruppen produziert werden, diese aber alle auf Peptide zurückzuführen sind:

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Gushing-Faktoren unterschiedlicher Mikroorganismen nach SARLIN ET AL. [167]

isoliert aus	chemische Struktur	Molekulargewicht	Konzentration, um Gushing auszulösen
<i>Nigrospora sp.</i>	Polypeptid	16,5 kDa	0,05 ppm
<i>Stemphylium sp.</i>	Peptidoglycan	n. b.	4 ppm
<i>Fusarium graminearum</i>	Hexapeptid	n. b.	0,4 ppm
<i>Penicillium crysogenum</i>	zyklisches Tetrapeptid	n. b.	0,3 ppm
nordeuropäisches Malz	Peptid-ähnlich	10 kDa	0,5 ppm
<i>Trichoderma reesei</i>	Hydrophobine Klasse I + II	8,5 kDa	0,003 ppm
<i>Nigrospora sp.</i>	Hydrophobine	8,5 kDa	0,03 ppm
<i>Fusarium poae</i>	Hydrophobine	8,5 kDa	0,1 ppm

Dadurch konnten SARLIN ET AL. bestätigen, daß eine Konzentration im parts per million (10^{-6}) (ppm)-Bereich ausreicht, um ein virulentes Gushing auszulösen. Den Mengen-Nachweis lieferten die Autoren über eine immunologische *Enzyme-linked Immunosorbent Assay* (ELISA), wo Korrelationen zwischen der Menge und dem ÜSV nachgewiesen werden konnten [165], was auch mehrfach bestätigt wurde [73, 103, 191]. Andere Literaturquellen führen auch *F. sporotrichoides*, *F. poae* sowie *F. tricinctum* ins Feld [75, 113, 115, 142]. *F. camptoceras*, *F. euqiseti*, *F. fujicuroi* und *F. reticulatum* haben laut ZAPF ET AL. ebenfalls das bei *F. graminearum* und *F. culmorum* entscheidende Gen, um kritische Hydrophobine zu produzieren [222]. Allen diesen Arten ist gemein, daß sie bei Luftkontakt Hydrophobine erzeugen [113].

Laut VAAG und PEDERSEN sind hohe Fusariengehalte ein Indikator für ein hohes Gushing-Risiko. Bei einem niedrigen Gehalt kann allerdings die Gefahr dennoch nicht ausgeschlossen werden [200]. Eine vergleichbare Aussage treffen in diesem Zusammenhang auch LEISSNER

2 Stand des Wissens

ET AL. [119], wobei SCHWARZ ET AL. anführen, daß lebende Fusarien auf dem Malz nicht mit dem ÜSV korrelieren [179]. Daher ist eine bloße Fusarien-Bestimmung keine taugliche Vorhersagemöglichkeit für ein zu erwartendes Gushing, da eine Hydrophobin-Produktion stark stamm- und wetterabhängig ist [17, 75, 115, 135]. Bzgl. eines ökologischen Anbaus von Getreide konnten keine Unterschiede zum konventionellen Anbau ausgemacht werden [17].

PELLAUD kam zu dem Schluß, daß Hydrophobine die einzigen nachgewiesenen Stoffe sind, die alleine Gushing sogar in karbonisiertem Wasser auslösen können [152]. Die benötigte Konzentration dafür ist weitaus geringer als beim Bier, da dort auch Inhibitoren (z. B. Hopfeninhaltsstoffe) enthalten sind. Es existiert aber auch eine Obergrenze, ab der auch eine höhere Konzentration kein größeres Gushing-Volumen mehr hervorruft [193]. MUNAR und SEBREE [135] sowie GARBE ET AL. stellten fest, daß das ÜSV nicht linear mit dem Hydrophobingehalt ansteigt [57].

ZAPF ET AL. konnten in Laborversuchen feststellen, daß Hydrophobine aus *Trichoderma reesei* die aktivsten sind, so daß eine Konzentration von 3 parts per billion (10^{-9}) (ppb) ausreicht, um Gushing auszulösen [222]. Die in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen werden auch in einer anderen Arbeit von SARLIN ET AL. [165] sowie von VAAG [199] bestätigt. Bei erstgenannten findet sich auch eine Übersicht über den Konzentrationsverlauf der Hydrophobine während des Mälzungs- und Brauprozesses: während des Weichens und Keimens nimmt dieser aufgrund der günstigen Bedingungen (hohe Feuchte und Temperaturen) enorm zu, wobei er aber durch das Darren wieder abfällt, was auch durch das Entfernen der Keimlinge begründet wird. Im Brauprozess werden Hydrophobine durch den Treber, den Heißtrub und mit der überschüssigen Hefe entfernt (s. Abbildung 8).

Auch in der Würze existieren Stoffe, die mit Hydrophobinen interagieren und so zur Reduktion führen. Darüber hinaus werden durch die Filtration konzentrationsabhängig Hydrophobine entfernt. Je schärfer diese und je höher die Konzentration vorher ist, desto größer ist der Effekt [141]. Somit landen etwa 10 % der anfangs im Malz enthaltenen Hydrophobine im fertigen Bier [41]. Dies konnte mittels einer Detektion durch ELISA in diesen Produkten nachgewiesen werden [165, 166, 168, 199].

2 Stand des Wissens

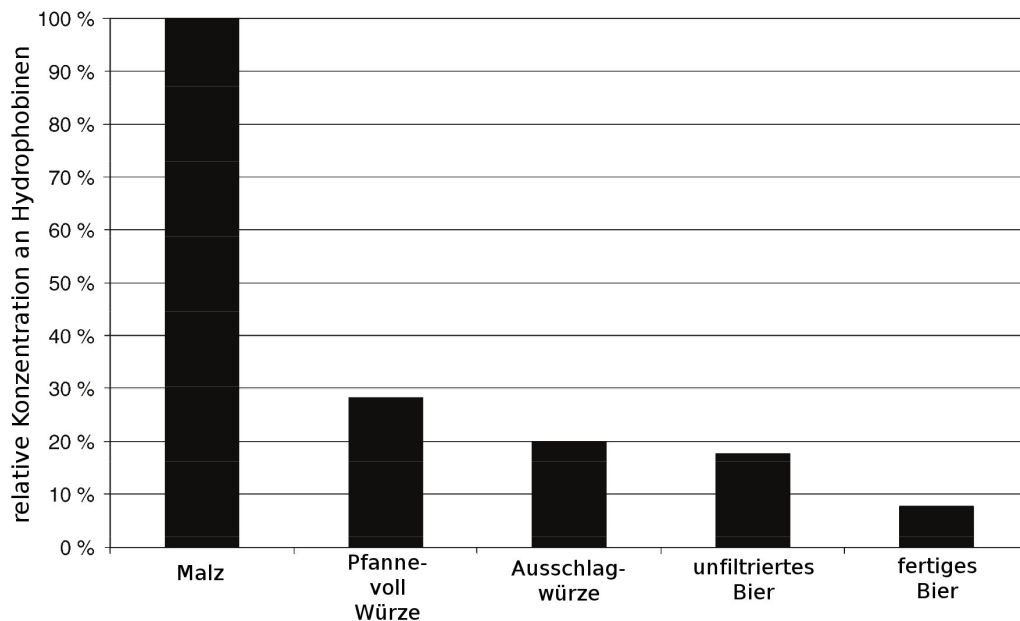


Abbildung 8: Verlauf der relativen Konzentration der Hydrophobine vom Malz zum Bier nach SARLIN ET AL. [168]

Die Untersuchung einer Vielzahl von Proben durch NIESSEN ET AL. ergab, daß größtenteils die beiden Fusarien-Stämme *F. graminearum* und *F. culmorum* auf verdächtigen Malzen zu finden waren [142, 143]. *F. culmorum* kommt eher in Norddeutschland, *F. graminearum* eher in Süddeutschland vor [17]. Laut SARLIN ET AL. sind diese beiden Stämme am kritischsten, da sie die größte Menge an Hydrophobinen produzieren und somit das Gushing-Risiko erhöhen [166, 168]. AMAHA ET AL. hingegen bezeichnen *F. graminearum* als den gushingaktivsten Stamm [7]. ZAPF ET AL. konnten Gushing-fördernde Eigenschaften (Absenken der Oberflächenspannung) von *F. culmorum* nachweisen, wobei bereits Spuren ausreichen [221]. Hydrophobine werden zwar von allen Stämme dieser Gattung produziert, doch sind nach ZAPF ET AL. nicht alle für ein Gushing-Risiko relevant [222]. Ferner werden auch *F. avenaceum* und *Microdochium nivale* (wenn auch in einem geringen Maß) als kritisch angesehen [119]. Im skandinavischen Raum ist *F. avenaceum* dominant [116].

Fusarien befallen das Korn zwar bereits auf dem Feld, doch entwickeln sie sich ungleich mehr beim Mälzen [168]. Durch die Spelzen hat die Gerste von Natur aus einen größeren

2 Stand des Wissens

Schutz gegenüber einer Infektion als der Weizen [17]. Generell gilt, daß gerade Körner mit verletzen Spelzen anfälliger gegenüber einem mikrobiologischen Befall sind [67].

Nach JACKOWIAK ET AL. können Fusarien *in vitro* und *in vivo* extrazelluläre hydrolytische Enzyme sowie Cellulasen, Xylanasen und Pektinasen bilden [87]. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung durch Hydrophobine wird durch eine chemische Reaktion mit Maltose und Erhitzung verstärkt.

Weitergehende Forschungen ergaben, daß die Gene FcHyd5 (kodiert für das Klasse II Hydrophobin FcHyd5p) und FcHyd3 (kodiert für das Klasse I Hydrophobin FcHyd3) sowohl in *F. culmorum* als auch homolog in *F. graminearum* nachgewiesen wurden [143]. FcHyd3 kann dabei äußerst stabile Aggregate ausbilden, die aber laut den Autoren eher der Schaumstabilisierung dienen, als daß sie Gushing verursachen können [222]. FcHyd5p aus *F. culmorum* kann hydrophobe Eigenschaften von Oberflächen ändern als auch Luftblasen in wässrigen Lösungen stabilisieren [193].

Weitere Einflüsse der Fusarien auf Malz- und Bierqualität sind [66, 68, 166, 182, 183]:

- verminderte Keimfähigkeit der Gerste
- geringerer Extrakt und geringere Ausbeute
- gesteigerte α -Amylase-Aktivität
- höhere DK
- dunklere Würzefarben
- mehr α -Amino-Stickstoff

Die Veränderung der genannten Parameter wird nach HAIKARA weitaus mehr durch das Wetter als durch den Stamm bewirkt [75]. SLOEY und PRENTICE vermuteten in diesem Zusammenhang, daß die Farbzunahme nicht nur auf die modifizierten Proteine sondern auch auf die durch die Fusarien bedingte Mycelpigmentierung zurückzuführen ist [191]. Durch ein verändertes Oberflächen-Volumen-Verhältnis erhöht sich nach SCHWARZ ET AL. anteilig der Proteingehalt. Der Einfluß der Fusarienkulturen selber spielt deren Aussage nach aber keine

2 Stand des Wissens

Rolle [183]. Bei folgenden Parametern konnten sie keine Veränderungen in Malz und Bier aus unbelastetem Malz feststellen:

- pH-Wert
- wirklicher Restextrakt (E_w)
- EVG
- Alkohol-Gehalt
- Trübungswerte

Neben den genannten negativen Auswirkungen von Fusarien auf Malz- und Bierqualität gibt es aber auch Parameter, die positiv davon beeinflusst werden (z. B. Ablaufgeschwindigkeit, Filtrierbarkeit) [75, 154, 191].

NARZISS ET AL. fanden bei Malzen mit Fusarienbefall eine erhöhte Aktivität von Proteasen und β -Glucanasen, was sich mit den Erkenntnissen von SCHWARZ ET AL. deckt. Es zeigte sich aber auch, daß ein massiver Befall mit Fusarien von Gersten- und Weizenkörnern nicht zwingend zu Gushing führen muß, was Untersuchungen von SIMON (in NARZISS ET AL. [141]) ergaben. Bestätigt wurde diese Behauptung durch Praxiserfahrungen in den Jahren 1988, 1993 und 1997, wo bei der Verwendung stark befallener Malze kaum Gushing beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu trat bei einem Einsatz von Fungiziden, um ein Wachstum von Schimmelpilzen auszuschließen, in sehr feucht gelagerter Rohware (Feuchtigkeitsgehalt 16 %) hingegen ein starkes Gushing ein. Daraus wurde geschlossen, daß auch ohne das eigentliche Schimmelpilzwachstum die Gefahr des Gushings steigen kann, da eine enzymatische Überlösung damit einhergeht [141]. ZARNKOW stufte sogar die Fusarien bestenfalls als Indikator ein [223].

Gerade im Zusammenhang mit der beschriebenen Wirkweise der von Fusarien ausgeschiedenen Hydrophobine ist auf die Komplexität dieses multikausalen Problems zu achten. Ferner muß an dieser Stelle unterstrichen werden, daß ein Wachstum des Pilzes nicht unmittelbar mit der Konzentration bereits vorhandener Hydrophobine gleichgesetzt werden darf. Darüber hinaus stellten SARLIN ET AL. fest, daß sich sogar verschiedene gushingpositive Hy-

2 Stand des Wissens

drophobine derart unterscheiden können, daß sie in einer Immunoblot-Analyse nicht mit den selben polyklonalen Antikörper nachgewiesen werden können [167].

Hydrophobine sind nach VAN DER VEGT ET AL. in der Lage, physikalisch-chemische Grenzflächeneigenschaften zu ändern [202]. In der Natur spielen diese Stoffe wichtige Rollen beim Pilzwachstum, wie etwa dem Herauswachsen aus dem Wasser (Oberflächenspannung bei $72 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ [216]) [79, 123, 171, 217], bei Pflanzenabwehrreaktionen [208] oder um eine feste Haftung an Wirtsoberflächen zu ermöglichen (s. Abbildung 9). JACKOWIAK ET AL. konnten mit Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen zeigen, daß sich Hyphen in allen Schichten des Korns, v. a. in der Caryopsis befinden. Weitere Folgen auf das Endosperm sind ebenda beschrieben [87]. Vornehmlich siedeln sich die Schädlinge in Furche und Spitze des Korns an [141]. Weitere Aspekte bzgl. der biologischen Bedeutung von Hydrophobinen (v. a. bei der vegetativen Reproduktion) für Pilze finden sich bei WESSELS [208, 223].

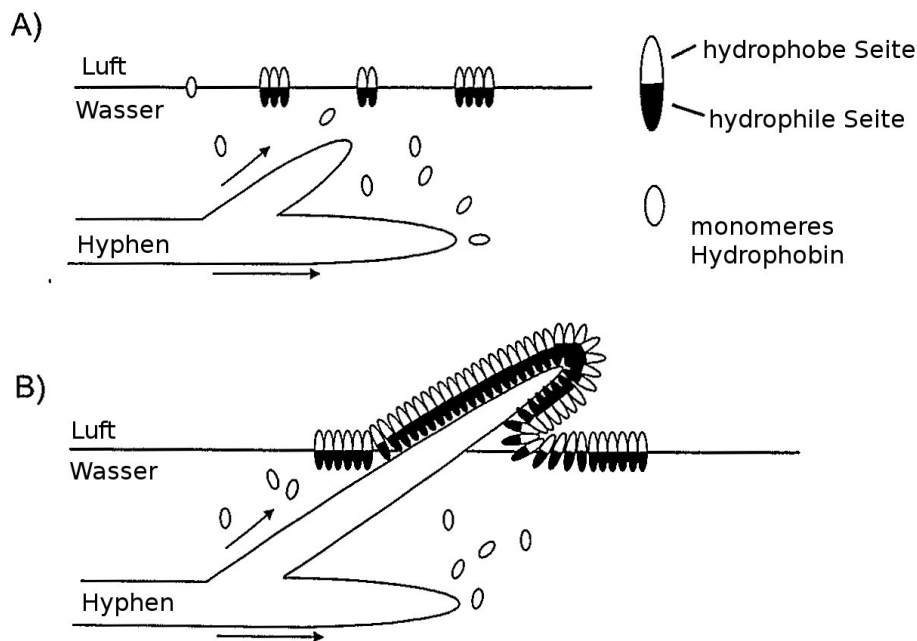


Abbildung 9: Mycelienwachstum mit der Hilfe von Hydrophobinen nach PELLAUD [152]

Während monomere Hydrophobine eine relativ geringe Oberflächenaktivität haben, können Zusammenschlüsse derer sie deutlich herabsetzen [152]. COX ET AL. geben an, daß Hydrophobine die Oberflächenspannung um etwa $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ absenken können [35], wozu nach

2 Stand des Wissens

MARTIN ET AL. sowohl glykosilierte als auch nicht-glykosilierte in der Lage sind [131]. Nach WESSELS sind hier die Proteine an den Hyphen entscheidend [207]. Auch GARDNER berichtete von einem Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und dem ÜSV [62].

Im Bereich der Hydrophobin-Forschung sind SC3 aus *Schizophyllum commune* als Vertreter für Hydrophobine der Klasse I und HFBI und HFBII aus *Trichoderma reesei* als Vertreter der Klasse II am besten charakterisiert und dienen oft als Modell für andere. Nach aktuellem Kenntnisstand ist SC3 das Hydrophobin, das die Oberflächenspannung am meisten senkt [216]. Beispielsweise wurde der Prozeß der Selbst-Anlagerung an hydrophoben-hydrophilen Grenzflächen daran erstmals beschrieben [148, 203]. Nähere Beschreibungen finden sich bei WÖSTEN ET AL. [217], DE VOCHT ET AL. [42] sowie PAANANEN ET AL. [148]. Durch die Oberflächenaktivität bieten die Hydrophobine aber auch diverse technische Einsatzmöglichkeiten [98, 123, 148].

Nigrospora Gushing Faktor (NGF)

Noch bevor der Ausdruck „Hydrophobine“ als Promotor des primären Gushings eingeführt wurde, schlugen AMAHA ET AL. den sog. NGF vor: Bei der Untersuchung verschiedener Mikroorganismenstämmen konnten die Forscher aus einem *Nigrospora*-Stamm verschiedene hydrophobe, hoch gushingaktive Proteine (Molekulargewicht 16,5 kDa, isoelektrischer Punkt (IEP) bei 4,0) durch Kultivierung in einem künstlichen Nährmedium und anschließender Gefrierdrying isolieren. Diese wiesen unterschiedliche Potenziale und differierende AS-Sequenzen auf.

Auch KITABATAKE ET AL. isolierten einen Gushingfaktor, der aus Polypeptiden mit einem Kohlehydrat- und Polyphenolanteil besteht. Die Aminosäurezusammensetzung war durch einen niedrigen Gehalt an basischen und einen hohen Gehalt an sauren Resten sowie Prolin charakterisiert. Die Forscher kamen zu dem Schluß, daß es sich dabei um die identische Substanz handeln müsse [102]. Bei der Zugabe in das fertige Bier konnte bereits mit einer Konzentration von 50 ppb ein starkes Gushing induziert werden [101]. Wurde es im Maischprozeß zugesetzt, war das ÜSV geringer, was darauf hindeutet, daß es zwar den gesamten Brauprozeß übersteht, gerade aber während des Kochens teilweise (etwa bis zu 50 %) inaktiviert wird. Je später es im Labormaßstab eingesetzt wurde, desto aktiver war es demnach. Ferner ist es resistent ge-

2 Stand des Wissens

genüber stabilisierenden Enzymen wie Papain, Ficin und Bromelin, kann aber durch Pronase, Pepsin, Trypsin oder Thermolysin angegriffen werden. Auch wird die Oberflächenspannung durch die Zugabe von NGF signifikant erniedrigt [6, 101, 102]. Nach KITABATAKE und AMAHA sind die freien Aminogruppen für das Gushing unwichtig. Sie sehen aber bei den Guanidin-Gruppen und den freien Carboxylgruppen einen signifikanten Einfluß [102]. In einer anderen Arbeit beschreiben AMAHA ET AL. einen aus *Rhizopus sp.* gewonnenen Gushing-Faktor, der durchaus vergleichbare Attribute mit dem NGF zeigt, was den Schluß zuläßt, daß es sich dabei um ein identisches Peptid handelt [7]. Eine zusammengefaßte Übersicht der Eigenschaften von NGF findet sich bei KITABATAKE und AMAHA [83].

Die Forscher konnten bei einer genaueren Analyse folgende chemischen Aspekte des NGF ausmachen:

- löslich in Wasser und alkoholischen Lösungen
- hitzestabil
- resistent gegenüber Proteasen
- 8 intramolekulare Disulphid-Brücken; keine freien SH-Brücken
- Fehlen von Tryptophan, Tyrosine, Methionin und Histidin
- unlöslich in Aceton, Ether und Chloroform
- Ninhydrin-positiv und negativ beim Zuckernachweis mit Anthron

Aus diesen Charakteristika konnte festgestellt werden, daß das NGF aus 166 AS mit 16 Halb-Cysteinen besteht. Durch die acht Disulphid-Brücken ergibt sich die Tertiärstruktur [102]. Unterstützt durch die spezifische Adsorption im Infrarot-Spektrum wurde vorgeschlagen, daß es sich beim NGF um ein Polypeptid mit hydrophober Natur handelt. Unter angegebener Literaturquelle findet sich auch die AS-Zusammensetzung des Isolats [6]. Eine Inaktivierung kann laut KITABATAKE und AMAHA durch eine Komplexierung mit Polyphenolen [101] oder die Zugabe von Perameisensäure [102] entstehen. Beim Vergleich der AS-Sequenz von Hydrophobinen und NGF konnte eine Gemeinsamkeit der charakteristischen konservierten Cystein-Struktur

2 Stand des Wissens

gefunden werden. SARLIN ET AL. vermuten aufgrund des Molekulargewichts, der Anzahl der AS und der Cystein-Reste, daß das NGF ein Dimer eines Hydrophobins ist [167].

Hydrophobinklassen

Gemäß ihrer hydrophoben Bestandteile und der Löslichkeit wurden die Hydrophobine von WESSELS in zwei Klassen eingeteilt [171, 208]:

- Klasse I:
schwer löslich und resistent gegenüber Chemikalien und Enzymen, teils sogar hohen Temperaturen; besitzen keine freien SH-Gruppen, was für das Vorhandensein von Disulphid-Brücken spricht; kommen in Basidiomyceten und Ascomyceten, evtl. auch in Zygomyceten vor
- Klasse II:
Ausbildung von reversiblen, leicht löslichen Verbindungen (Ethanolbehandlung, Druck, Kühlung), wobei diese aber beliebig oft nach der Trennung wieder ausgebildet werden können; bilden eine sehr geordnete Struktur durch etwa 50 - 100 AS aus; kommen nur in Ascomyceten vor

Daraus folgt, daß die beiden Klassen neben einem hohen Anteil der β -Faltblatt-Struktur, acht Cystein-Resten und der dazwischenliegenden hydrophoben AS-Sequenz kaum Gemeinsamkeiten haben. Sie nehmen auch in der Natur unterschiedliche biophysische Funktionen ein [42, 98, 123, 148, 171, 216]. Die meisten Hydrophobine der Klasse I werden nur in spezifischen Strukturen oder Umweltbedingungen produziert [208]. LINDER stellt fest, daß Klasse II Hydrophobine deutlich ausgeprägtere Schaumbildungseigenschaften als die aus Klasse I haben [123]. Der von COX ET AL. berechnete IEP der Klasse II Hydrophobine liegt bei 4,8, wobei in einer neutralen Lösung eine negative Ladung vorliegt. Wird hierbei die kritische Konzentration überschritten, so kommt es zur Micellierung [35, 131, 167]. Es gilt anzumerken, daß bezüglich dieses Aspektes externe Faktoren wie der pH-Wert und die Ladung der Lösung entscheidend sind [202].

2 Stand des Wissens

Es konnte nachgewiesen werden, daß aufgrund ihrer Struktureigenschaften und dem Löslichkeitsverhalten v. a. die Hydrophobine der Klasse II für das Gushing verantwortlich sind [35, 98, 123, 143, 193, 222]. Diese reagieren auch weitaus schneller als die aus Klasse I [216].

2.1.2.1.3 Hopfeninhaltsstoffe

Es ist bekannt, daß im Hopfen sowohl Gushing-Promotoren als auch -Inhibitoren vorhanden sein können. Die bedeutendsten Promotoren sind Oxidationsprodukte von Hopfenharzen [118, 133, 164]. LAWS und MCGUINESS gehen davon aus, daß weder der nicht-oxidierte isomerisierte Hopfenextrakt (Herstellungsverfahren s. [109]), noch dessen Einzelkomponenten Gushing auslösen können. Die dehydrierte Humulinsäure entsteht bei der Herstellung von Hopfenextrakt, wenn α -Säuren stark basischen Bedingungen ausgesetzt werden [15, 118]. Allerdings konnten sie in diesen Versuchen dehydrierte Humulinsäure gewinnen, die sowohl beim gehopften, als auch beim ungehopften Bier in allen zugesetzten Konzentrationen Gushing auslösen konnte. Zu vergleichbaren Ergebnisse kam auch OUTTRUP, nach dem eine Verstärkung des Gushings mit einer steigenden Anzahl ungesättigter Seitenketten einhergeht. Er merkt aber auch an, daß auch andere Komponenten (wie etwa Proteine) benötigt werden [147]. Folgende Abbildung zeigt die chemische Umwandlung [118]:

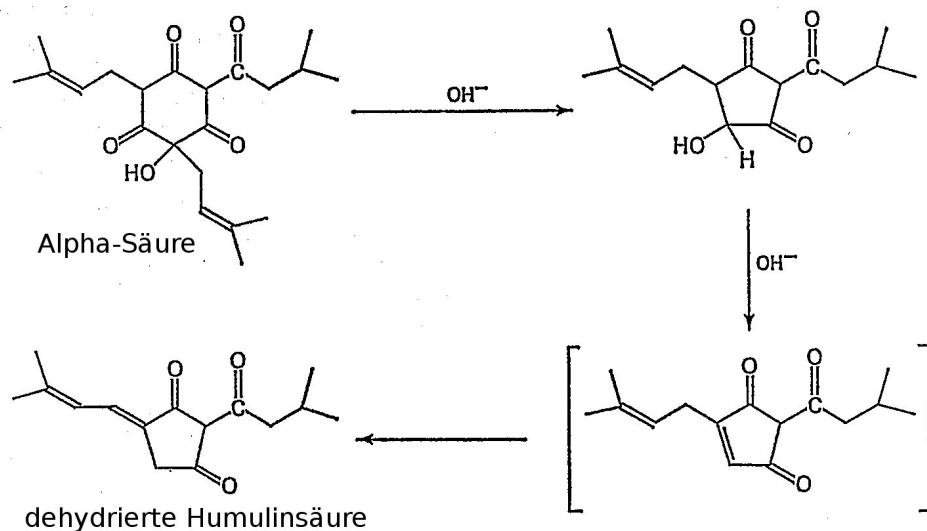


Abbildung 10: Entstehung der dehydrierten Humulinsäure aus der α -Säure nach LAWS und MCGUINESS [118]

2 Stand des Wissens

Den Grund für den auf das Gushing verstärkenden Einfluß dieses Stoffes sieht OUTTRUP im β -Tricarbonyl-System und der Abwesenheit der hydrophilen Hydroxyl-Gruppe [147].

Kommt es im isomerisierten Hopfenextrakt zu einer Oxidation von Humulonen und/ oder Isohumulonen, so können auch diese Gushing hervorrufen. Dies konnten LAWS und MCGUINNESS durch die Zugabe zu kommerziellen Bieren, die daraufhin gushten, zeigen. Je höher der Anteil an Oxidationsprodukten war (in dieser Versuchsreihe von 2,6 - 8,8 %), desto mehr schäumte das Bier über [118]. In diesem Zusammenhang erkannten WHITEAR und BUTTON, daß nicht jede Charge eines solchen Extrakts Gushing verursachte. Sie stellten fest, daß mehr Gushing zu beobachten war, wenn weniger Trübung im Bier verursacht wurde. Sie vermuteten, daß durch die Extrakte Gushing-Promotoren in Form von Harzbestandteilen eingebracht werden [209].

2.1.2.1.4 weitere Prozeßparameter

Nach KIENINGER können Stabilisierungsmittel auf Enzym-Basis (Papain, Ficin und Bromelin) Gushing hervorrufen. Ferner gehen er und andere Autoren aber auch davon aus, daß durch eine zunehmende Stabilisierung und dem damit verbundenen Abbau hochmolekularer Eiweißverbindungen das ÜSV abnimmt [80, 95, 205]. Untersuchungen von CURTIS und MARTINDALE sowie KITABATAKE ET AL. haben in diesem Zusammenhang ergeben, daß Papain sowie Gummi arabicum das Überschäumen zumindest nicht vermindern können [36, 136].

In einer weiteren Untersuchung von CURTIS und MARTINDALE wurde festgestellt, daß eine pH-Wert-Absenkung auf 3,3 ein existentes Gushing komplett unterdrücken kann, das auch nach längerem Schütteln nicht mehr auftritt [36]. Dies konnte von WEIDENEDER bestätigt werden [205]. Zu vergleichbaren Ergebnissen kam auch BRENNER, der aber weitaus niedrigere pH-Werte (um 1,5) einstellte [22]. Wurde dann in diesem Bier der ursprüngliche pH-Wert wiederhergestellt, so schäumte es wieder über. Allerdings konnten keine Unterschiede in einem bier-typischen Bereich von 3,9 bis 4,1 ausgemacht werden [36]. Es wird vermutet, daß der IEP der kritischen Proteine in diesem Bereich liegt, was im Einklang mit den Annahmen von WÜRDIG und MÜLLER steht [218].

2.1.2.2 Inhibitoren des primären Gushings

2.1.2.2.1 Enzyme

Muß beim Bierbereitungsprozeß nicht auf die Einhaltung des Reinheitsgebotes geachtet werden, so bietet sich die Möglichkeit eines Einsatzes von zusätzlichen Enzymen in verschiedenen Stufen. Diese haben zum Zweck, Mikroblasen-stabilisierende Proteine umzusetzen, so daß diese nicht mehr kritisch wirken:

GARBE ET AL. gaben proteolytische Enzyme aus *Bacillus licheniformis* und *Aspergillus oryzae* einer Kongreßwürze zu. Daraus ergab sich durch die Proteasen eine Verminderung des ÜSV. Allerdings sanken damit ebenfalls die Schaumzahlen [57]. WEIDENEDER hingegen konnte bei einer intensiven Proteolyse während der Maischarbeit das ÜSV nicht verringern [205].

Von AASTRUP ET AL. wurden die Enzym-Cocktails namens *Ceremix* (aus *Bacillus subtilis* gewonnener α -Amylase, β -Amylase und Protease) sowie *Neutraxe* (aus *Bacillus subtilis* gewonnener Protease und β -Glukanase) eingesetzt. Beide Produkte zeigten keine schaum-negativen Eigenschaften, wobei *Ceremix* das Gushing mehr als *Neutraxe* verringerte. Daraus schlossen die Autoren, daß die Erfolge durch den Protease-Anteil bedingt waren, worauf sie diese in reiner Form zugaben. Dieses Enzym konnte ein bestehendes Gushing komplett eliminieren, wobei allerdings die Schaumstabilität darunter litt [4]. Die gushing-negative Wirkung von Enzymen und Cocktails daraus wird auch von DECKER ET AL. bestätigt [40].

KITABATAKE setzte eine aus *Streptomyces griseus* gewonnene Pronase ein, mit der Gushing vollständig unterdrücken werden konnte. Daher vermutete er, daß das Gushing in diesem Fall durch Peptide hervorgerufen wurde. Durch andere Proteasen (u. a. Papain, Pepsin) sowie Glucosidasen konnten allerdings bei dieser Probe keine Verbesserungen erreicht werden; eine aus Pilzen gewonnene Tyrosinase zeigte eine geringe Verminderung des ÜSV. Aufgrund der Tatsache, daß sich der hier vorliegende Gushing-Faktor aus Polypeptiden, Carbohydraten und Polyphenolen zusammensetzte, wurde darauf geschlossen, daß es sich um eine Form des Winter-Gushings handelte [99].

Nach KIENINGER und HELM und RICHARDT kann eine Zugabe des Enzyms Pepsin das Gushing vermindern [80, 95, 97], was aber von CURTIS und MARTINDALE verneint wird [36].

2.1.2.2 Starterkulturen

Auf der Rohfrucht finden sich aerobe Bakterien, Lactobacillen, Hefen und Pilze. Der Gehalt dieser ist von Sorte, Klima, Spritzmitteln und den Lagerbedingungen abhängig. Im Grünmalz ist eine Konzentration von $\frac{10^9 \text{ Kulturen}}{\text{g}}$ zu finden, die beim Darren aber wieder absinkt [17, 21]. Verschiedene Forschergruppen beschäftigten sich mit dem Einsatz von natürlich auf der Gerste vorkommenden Mikroorganismen (v. a. Hefen), um diese als Starterkulturen beim Mälzen für ein vermindertes Schimmelpilzwachstum zu nutzen [20, 74, 76, 114–116].

Während des Mälzens findet zum einen ein physiologischer (Keimen der Gerste) und zum anderen ein mikrobiologischer Prozeß (spontane Gärung) statt [21]. Im Rahmen des Reinheitsgebotes ist die Verwendung von Lactobacillen zur Verbesserung der Malzqualität und als Zugabe beim Maischen und Kochen als natürliche Milchsäuregabe Stand der Technik. Damit wird unter anderem eine niedrigere Viskosität und ein geringerer β -Glucan-Gehalt in der Würze, eine Beschleunigung des Gärprozesses und eine bessere Filtrierbarkeit erreicht [12, 74, 76]. Auch die in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Mykotoxine Deoxynivalenol (DON) und Zearaleon (ZEA) sowie Aflatoxine werden vermindert [16, 117, 127].

Nach BOIVIN ist der mikrobielle Prozeß während des Mälzens außer durch den Einsatz von Starterkulturen nicht maßgeblich beeinflussbar [20, 21]. LAITILA ET AL. untersuchten eine Kombination von antagonistischen Hefen (*Pichia anomala*) und Milchsäurebakterien (*Lactobacillus plantarum*). Bei der Zugabe von $\frac{10^7 \text{ Zellen}}{\text{g}}$ zum Weichwasser wurde sowohl das Fusarien-Wachstum gehemmt, als auch gushte das fertige Bier weniger. Die Erklärung dafür fanden die Autoren in der Lokalisierung der Fusarien: Diese sitzen vornehmlich auf den Spelzen [116, 183]. *Pichia anomala* verhindert vermutlich die Anlagerung auf der Oberfläche. Ferner konkurrieren diese Stämme mit den Fusarien um Platz auf den Körnern und um Wachstumsstoffe wie organische Säuren. Außerdem werden Zellwand-degradierende Enzyme, die die Fusarien angreifen, produziert [116]. Allerdings können später während des Keimens wieder weitere Hydrophobine entstehen [114, 115]. Andere Feldinfektionen wie *Alternaria sp.*, *Cephalosporium sp.*, *Cladosporium sp.* und *Drechslera sp.* werden dabei nicht verringert. Auf die Keimung des Malzes selbst zeigte sich kein Einfluß [115, 116]. Weitere Effekte lassen sich auf eine Verringerung des pH-Wertes und die Produktion von organischen Säuren (Milch- und Essigsäure)

2 Stand des Wissens

zurückführen [127]. Zu ähnlichen Ergebnissen kam BOIVIN, der *Geotrichum candidum* (in der Lebensmitteltechnologie bekannt bei der Käseherstellung) als Starterkultur einsetzte: wie bei LAITILA ET AL. wurde der pH-Wert abgesenkt und bei den Mikroorganismen ein Wettbewerbseffekt um Nährstoffe im Weichwasser ausgelöst. Auch konnte der ZEA-Gehalt gesenkt und der Anstieg von DON komplett vermieden werden [20, 21], was nach WOLF-HALL beim Einsatz von Starterkulturen nicht vernachlässigt werden darf [215]. Auch andere Parameter wie die Bierfarbe, die Friabilität, die Modifikation, die Homogenität und der β -Glucan-Gehalt wurden verbessert [20, 21, 75, 76]. HAIKARA und LAITILA konnten durch die eingesetzten Starterkulturen die ansonsten vorherrschende Mikroflora des Mälzens nicht beeinflussen [76].

Durch die Verwendung von *Pediococcus pentosaceus* konnten HAIKARA ET AL. den Gehalt an Fusarien beim Mälzen signifikant verringern [74]. LAITILA ET AL. schreiben diesem Stamm darüber hinaus im Vergleich zu *L. plantarum* eine ausgeprägtere Thermophilie zu, wobei letztgenannter aber aufgrund produzierter organischer Säuren das stärkste antimikrobielle Potenzial hat. Allerdings raten die Autoren von einer alleinigen Verwendung von organischen Säuren gegen ein verstärktes Fusarien-Wachstum ab [116, 117].

2.1.2.2.3 Humulone und Isohumulone

Schon HELM und RICHARDT erkannten, daß Lagerbiere eher zum Gushen neigen als stärker gehopfte Pilsbiere [80], was auch von WHITEAR und BUTTON, BRENNER sowie HANKE ET AL. bestätigt wurde [22, 77, 209]. Nach CURTIS herrscht in schwachgehopften Bieren immer eine stärkere Gushing-Tendenz als in Bieren mit mehr Hopfen [37], was auch von SANDRA ET AL. bestätigt wird [164]. THORNE empfiehlt bei einer befürchteten Gushing-Gefahr eine Maximierung der Hopfengabe [197]. Laut SCHUR finden sich nach der Würzekochung höchstens noch Spuren der ursprünglichen α - bzw. β -Säuren im fertigen Bier, weshalb der Effekt dieser auf Geschmack und Gushing als unbedeutend einzustufen sei [177]. Diese Säuren gehen hauptsächlich während des Kochprozesses und durch die Entfernung von Heiß- und Kühltrub verloren [140]. Mit diesem Hintergrund lassen sich bei einem Kochvorgang, bei dem Hopfenöle weniger ausgetrieben werden (s. dazu folgenden Abschnitt 2.1.2.2.4), geringere ÜSV erklären.

2 Stand des Wissens

OUTTRUP geht davon aus, daß dies auf der Erniedrigung der Oberflächenspannung dieser Stoffe beruht [147].

MUNEKATA ET AL. untersuchten die Einflüsse von Hopfensubstanzen und deren Derivaten auf ihre gushingfördernde und -unterdrückende Wirkung. Dabei stellte sich heraus, daß das Verhältnis der Tannine zu den α -Säuren im Hopfen bzw. den iso- α -Säuren im Bier in etwa proportional mit dem resultierenden ÜSV war (s. Abbildung 11):

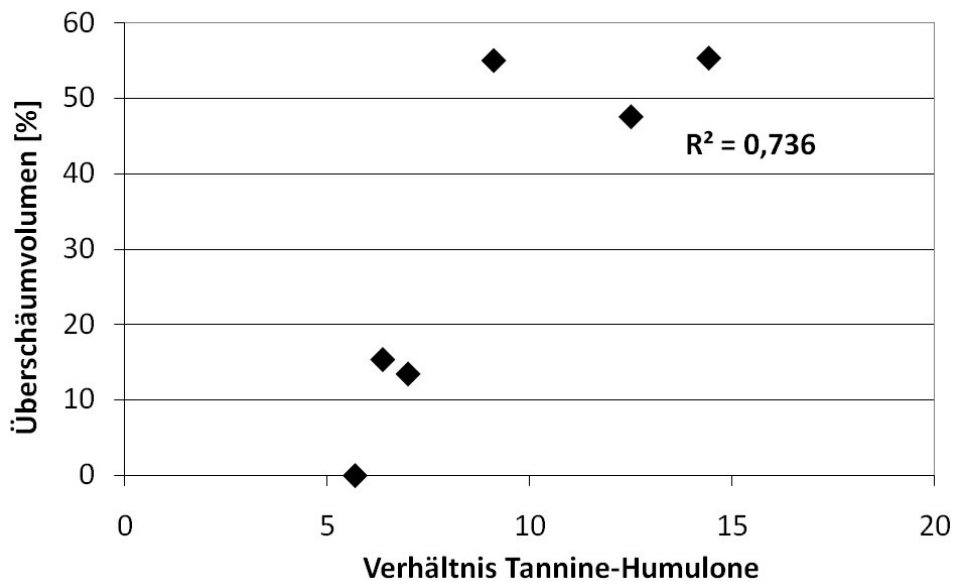


Abbildung 11: Verhältnis aus Tanninen und den iso- α -Säuren im Bier mit dem Überschäumvolumen nach MUNEKATA ET AL. in [6]

Daraus wurde ein möglicher gushingpositiver Effekt der Polyphenole und ein gushingnegativer Effekt der α -Säuren bzw. der iso- α -Säuren abgeleitet, was auch in späteren Versuchen dieser Forschergruppe [136, 137] als auch von anderen Autoren bestätigt werden konnte [66, 67].

Für SANDRA ET AL. sind die unisomerisierten α -Säuren die bedeutendsten Inhibitoren des Gushings [164]. GARDNER konnte zeigen, daß Humulone Gushing, wenn auch abhängig vom Bieralter, unterdrücken können. Er schließt daraus, daß die Humulone Komplexe eingehen, so daß kritische Reaktionspartner nicht mehr gushingfördernd wirken können, d. h. eine Konkurrenz-Situation zu den Hydrophobinen entsteht [61].

2 Stand des Wissens

LAWS und MCGUINNESS bestätigten, daß eine Zugabe von 5 ppm Humulonen das starke Gushing eines Handelsbieres komplett unterdrücken konnte [118]. Wurde das Gushing durch die dehydrierte Humulinsäure ausgelöst, so konnten Humulone auch diese Ursache gut kompensieren. Die Cohulupone zeigten einen vergleichbaren, wenn auch schwächeren Effekt [118]. Werden große Mengen an Humulonen bei der Würzekochung oder Isohumulonen nach der Würzekochung zugegeben, so kann das ÜSV abgebaut werden [14, 97]. Diese Ergebnisse konnten von HANKE ET AL. bestätigt werden [77].

2.1.2.2.4 Hopfenöle

Die Hopfenöle liegen analog den Bitterstoffen in den Lupulindrüsen der Hopfendolde. Dadurch, daß die Zusammensetzung des Hopfen maßgeblich von Sorte, Anbaubedingungen und der Verarbeitung abhängig ist, weisen Chargen eine Schwankung von 0,5 - 3,0 ml/100 g Naturhopfen auf. Hauptsächlich (30 - 50 %) bestehen die Öle aus Terpenoiden wie β -Myrcen, weitere 15 - 20 % sind Humulen; zusammen mit β -Caryophyllen und Farnesen machen diese Stoffe etwa 90 % des Gesamtanteils aus [34].

Ferner kann das Hopfenöl auch bezüglich seiner Fraktionen unterschieden werden: Die Kohlenwasserstoff-Fraktion (KF) besteht aus Terpenen, deren Grundbaustein das Isopren (s. Abbildung 12) ist:

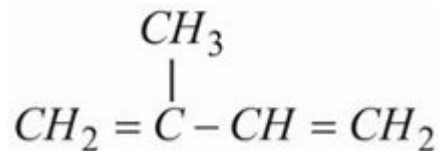


Abbildung 12: Strukturformel von Isopren

Die KF wird nach Anzahl der Isopren-Moleküle klassifiziert, so daß zwischen den Gruppen Monoterpene (z. B. α -Pinen, β -Pinen, Limonen und Myrcen), Sesquiterpene (z. B. α -Humulen, β -Caryophyllen, Farnesen und Selinen), Diterpene und Triterpene (mit zwei, drei, vier und sechs Isopren-Molekülen) differenziert wird.

2 Stand des Wissens

Die Sauerstoff-Fraktion (SF) setzt sich aus deutlich mehr Einzelkomponenten zusammen. Diese werden nach ihrer chemischen Zusammensetzung (z. B. Ester, Alkohole, Ketone, Oxide/ Epoxide) unterschieden [109].

GARDNER ET AL. fanden heraus, daß Hopfenöle schon ab einer Konzentration von 1 ppm einen starken unterdrückenden Effekt bei verschiedenen Typen des Gushings hat. Bei diesem Gehalt werden die Schaumeigenschaften des Bieres nicht negativ beeinflusst. Unter den verschiedenen Hopfenölen erwies sich das β -Caryophyllen aus der SF als besonders wirksam. Auch ein durch dehydrierte Humulinsäure ausgelöstes Gushing konnte damit vermindert werden [63, 85].

In einer weiteren Arbeit unterstreicht GARDNER die Gushing-vermindernde Wirkung von Hopfenölen. Dabei bestätigt er die Aussagen von CARRINGTON ET AL. (vgl. Abschnitt 2.1.2.2.5), daß Hopfenöle bei einer Zugabe von 1 ppm ein ansonsten auftretendes Gushing (hervorgerufen durch Nickel, dehydrierte Humulinsäure und Hopfenoxidationsprodukten) eliminieren können, ohne sich negativ auf den Schaum auszuwirken. Des weiteren konnte er feststellen, daß die KF der Hopfenöle wirksamer als die SF ist. Er weist aber auch darauf hin, daß sich diese Öle aufgrund ihres geringen Geschmacksschwellenwertes auf das Aromaprofil des Bieres auswirken können. Dennoch sind die Hopfenöle aufgrund ihrer geringeren Wirkungsschwelle praktikabler als Fettsäuren (vgl. Abschnitt 2.1.2.2.5) [63].

HANKE ET AL. konnten nachweisen, daß neben einer Hopfenöl-Mischung auch Linalool alleine dazu in der Lage ist, ein primäres Gushing signifikant zu unterdrücken. Damit konnten sie die Ergebnisse von GARDNER ET AL. bestätigen, doch bewirkte hier bereits eine Konzentration von 50 $\mu\text{g/l}$ Linalool den beabsichtigten Effekt. Eine Erhöhung dieser Dosage konnte keinen weitere Verminderung des ÜSV zeigen. Begründet wurde die Unterdrückung durch die Oberflächenaktivität von Hopfenölen, die vermutlich die Stabilität von Mikroblasen vermindern. Die Autoren unterstrichen das Potenzial zur Gushing-Verminderung einer späten Hopfengabe. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch mit Humulonen erzielt werden [77]. In einem Gushing-Test erzielten auch CHRISTIAN ET AL. bei der Verwendung von CO_2 -Extrakt analoge Resultate (vgl. auch Abschnitt 2.3.3) [33].

2.1.2.2.5 Lipide

CARRINGTON ET AL. konnten nachweisen, daß aus dem Hopfen stammende ungesättigte Fettsäuren mit einer Kettenlänge von C₁₆ bis C₂₀ (Palmitoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure), welche nach SANDRA ET AL. vermehrt im isomerisierten Hopfenextrakt vorkommen [164], das ÜSV vermindern oder gar ganz beseitigen können [27, 113]. Abhängig ist dieser Effekt von der Konzentration, der Struktur und der Konformation der Säuren, wobei *cis*-Isomere aktiver als *trans*-Isomere sind. Dies ist auf eine Absenkung der Oberflächenviskosität zurückzuführen [27, 81]. KÜHBECK ET AL. zeigten, daß Fettsäuren bei der Läuterarbeit abfiltriert werden und während des Kochprozesses weitere im Heißtrub verbleiben. Etwa 87 % davon sind Linolsäure und Palmitinsäure [112]. KUNERT ET AL. schlossen durch die geringere Bittere in Weißbieren und dem damit verbundenen geringeren Gehalt an ungesättigten Fettsäuren auf eine Begünstigung des Gushings [110]. Die wirksamsten ungesättigten Fettsäuren können ein starkes Gushing bei einer Zugabe von 1 ppm um bis zu 50 % verringern, was mit den in Abschnitt 2.1.2.2.4 genannten Daten vergleichbar ist.

Wird eine Mischung von aus Hopfen gewonnenen ungesättigten Fettsäuren zugesetzt, so sind diese mindestens so effektiv wie die meisten Einzelsubstanzen. Vergleichbare Aussagen können auch für die Hopfenharze getroffen werden. CARRINGTON ET AL. schließen daraus, daß eine Kontrolle der Oxidationsprozesse und des Verhältnisses der Fettsäuren sowie eine Optimierung der Isomerisierungsreaktion für eine Eingrenzung des Gushings dienlich sein kann [27]. In diesem Zusammenhang kamen SANDRA ET AL. zu dem Schluß, daß die bereits erwähnte geringere Überschäum-Tendenz stärker gehopfter Biere auf einen anteilig vermehrten Eintrag von ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen ist. Dabei ist auf die Konzentration von gesättigten Fettsäuren (wie Palmitin- und Stearinsäure) zu achten, da diese Gushing sogar fördern können [113]. Für eine Verwendung von isomerisierten Hopfenextrakten bedeutet das, daß das Gushing-Potenzial vom Anteil eingebrachter freier Fettsäuren abhängt [164].

GARDNER unterstreicht die gushingmindernde Wirkung von Linolensäure und geht davon aus, daß diese einen ähnlichen Mechanismus wie die Humulone zeigt. Er merkt aber auch an, daß die Verwendung gerade dieser Fettsäure in einer wirksamen Konzentration von 5 ppm

2 Stand des Wissens

durch negative Beeinträchtigungen des Geschmacks und des Schaums nicht praktikabel ist [61].

Verschiedene Autoren behaupten, daß Schimmelpilze auf dem Malz, die keine Hydrophobine ausscheiden, das Gushing durch ihre Lipide sogar vermindern können [86, 213]. Allerdings konnte keine Aussage bzgl. der Herkunft der Lipide und des Einflusses auf das ÜSV ausgemacht werden [113]. Fettsäuren stellen auch in der Hefe strukturelle Bestandteile von Membranlipiden dar. Ferner sind sie eine Speicherform von Stoffwechselenergie und posttranslational modifizierter Proteine. Ihr Bildungsweg ist bei KOLTER in [104] dargelegt.

2.1.2.2.6 Hefe und -metabolite

Bekanntermaßen hat die Hefephysiologie einen großen Einfluß auf die Bierqualität. Dabei sind die Kenngrößen Hefeviabilität (Lebend-Tot-Anteil) und Hefevitalität (gemessen am (*intracellular*) intrazellulärer pH-Wert (ICP)-Wert) entscheidend. Ist letzterer geringer, so wird bei verschiedenen Hefen ein niedrigeres ÜSV vermutet. Darüber hinaus finden sich aber bezüglich des Einflusses auf das primäre Gushing nur wenige Aussagen im Vergleich zu den o. g. Aspekten. Beispielsweise konnte beim Gär-Indikator Diacetyl keine Korrelation mit der Bildung von Gushingsubstanzen gefunden werden [136]. GARBE ET AL. nehmen an, daß der eingesetzte Hefestamm einen großen Einfluß auf das resultierende Gushing hat, da verschiedene Aminosäuresequenzen von Hefeenzymen chemisch modifiziert werden können [57]. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate von KITABATAKE ET AL., die zwar in verschiedenen Hefestämmen keine tatsächliche Unterdrückung des ÜSV feststellen konnten, jedoch entscheidende Unterschiede bei den verschieden vergorenen Bieren nachweisen konnten [136].

GASTL ET AL. vermuten bei einer schlechten Hefephysiologie eine höhere Gushing-Gefahr. Dies führen sie auf exkretiertes hochmolekulares Eiweiß und eine erhöhte Proteinaseaktivität zurück [64].

Laut der Einschätzung von BLECHOVA ET AL. korreliert ($r \geq 0,82$) das Gushing-Phänomen mit dem Auftreten der *Premature Yeast Flocculation* (frühzeitige Hefeflokkulation) (PYF). Dabei koaguliert die Hefe in der Hauptgärphase und setzt sich bereits vor dem Ende der Hauptgärung ab. Der Gärprozess wird so abgebrochen, auch wenn noch verwertbare Zuckermoleküle

2 Stand des Wissens

vorhanden sind. Neben einem unerwünschten Biergeschmack und einem niedrigen EVG soll auch das Überschäumen forciert werden. Verursacht wird die PYF durch einen mikrobiellen Befall (v. a. Fusarien) des Getreides auf dem Feld, wodurch metabolische Abwehrreaktionen eingeleitet werden, die in einem Anstieg spezifischer Proteine (wie etwa Thionin und ns-LTPs) resultieren, die den Brauprozeß bis zum Kaltbereich überstehen. Bei der Verwendung von Fungiziden können sowohl PYF als auch das Gushing unterbunden werden, was den Verdacht eines mikrobiologischen Ursprungs bestätigt [19]. Die Erkenntnisse über den Zusammenhang von PYF und Gushing werden von THIELE nicht bestätigt [196]. In dem hier vorliegenden Fall ist daher nur von einem zufälligen gleichzeitigen Eintreten beider Phänomene auszugehen. Allerdings ist anzumerken, daß die dort nachgewiesenen ns-LTPs und die nicht näher untersuchten Fusarien-Metabolite eindeutige Hinweise auf die in 2.1.2.1 beschriebenen Promotoren sind. Daher ist das in beschriebener Literaturquelle ausgelöste Gushing wohl dem primären Typ zuzurechnen.

2.1.3 Sekundäres Gushing

Im Folgenden sollen der Übersicht halber auch die Auslöser des sekundären Gushings Erwähnung finden, auch wenn sie nicht im Fokus dieser Arbeit stehen. Sie alle haben als Gemeinsamkeit, daß durch eingebrachte Partikeln *nuclei* für eine CO₂-Entbindung vorhanden sind, so wie es die physikalischen Hintergründe in Abschnitt 2.2.3.2 bedingen. Daher kann das Phänomen des sekundären Gushings mit physikalischen Gegebenheiten erklärt werden und hängt nur indirekt mit der Natur des primären Gushings zusammen [152].

2.1.3.1 Calcium-Oxalat

Ein für das sekundäre Gushing verantwortlicher Ca-Ox-Niederschlag ist technologisch vermeidbar. Die beiden Reaktionspartner Calcium und Oxalsäure gelangen durch Malz, Brauwasser und Hopfen in die Würze. Der Weizen bringt dabei höhere Konzentrationen an Oxalsäure als die Gerste in den Prozeß ein [2, 88, 178, 205, 226]. Die Abbildung 13 nach SCHUR ET AL. gibt einen Überblick über die Herkunft von Calcium und Oxalat bei der Bierherstellung.

2 Stand des Wissens

In der Rohgerste ist noch keine Oxalsäure vorhanden, da sie erst während des Mälzens produziert wird [26]. Der Gehalt an Oxalsäure im Gerstenmalz liegt etwa bei 10 - 20 mg/100 g MTrS und im Weizenmalz bei 20 - 35 mg/100 g MTrS [23, 88, 178, 226]. Weitere, wenn auch bedingt durch den Brauprozess weniger Oxalsäure kann auch durch den Hopfen eingebracht werden, wobei sich durch angereicherte Hopfenprodukte weniger davon in der Würze löst [26]. Nach SCHUR ET AL. bringt auch die Hefe geringe Mengen an Oxalat ein, wobei der Stamm und die Gabemenge nicht relevant sind. Ferner können deren Aussage nach Schimmelpilze auf der Gerste Oxalsäure bilden [178].

Der Ca-Gehalt im Bier liegt in einem Bereich von 10 - 50 mg/l und wird maßgeblich von der Wasserqualität bestimmt. Gerade bei Wässern mit einer geringen Nichtcarbonathärte ist eine Aufhärtung notwendig [172]. Der größte Teil davon bleibt allerdings in den Trebern [88]. Um einen Ausfall an Ca-Ox im Brauprozess zu begünstigen, damit dieser nicht im fertigen Bier eintritt und somit zu sekundärem Gushing führt [23], wird eine Ca-Gabe beim Maischen empfohlen [66, 178] (s. u.).

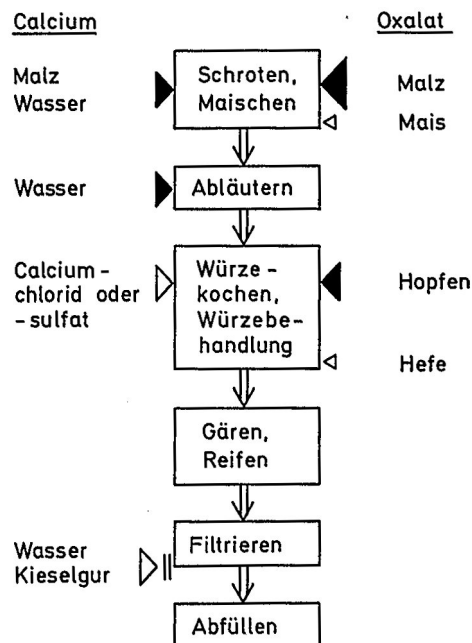


Abbildung 13: Herkunft von Calcium und Oxalat bei der Bierherstellung aus SCHUR ET AL. [178]

2 Stand des Wissens

Im Bier liegt die Löslichkeit von Ca-Ox etwa bei 20 - 30 mg/l [14], wobei bei einer hohen Dosage ein reiner Ca-Gehalt von 60 - 80 mg/l vorhanden sein kann. KIENINGER gibt für den deutschen Raum Normwerte zwischen 22 und 37 mg/l an [97]. Eine Lagerung bei 0 °C begünstigt den Ca-Ox-Ausfall [10, 26].

Wird die Löslichkeitsgrenze für Ca-Ox überschritten, so wird es in verschiedenen Formen (Kristalle oder amorphe Körper) auftreten. Haften an diesen Partikeln Gasreste durch Lufteinschlüsse, so können diese als Kondensationskeime wirken. Die Löslichkeitsgrenze ist aber im Brauprozess nicht konstant, da sie durch den von Würze bis Bier sinkenden pH-Wert, den steigenden Alkoholgehalt, der sich ändernden Matrix und maßgeblich durch die kältere Temperatur bei der Lagerung abfällt. Am Ende der Lagerung nähert sich dieser Wert einer Konstante (Abfall von etwa 60 mg/l auf 20 - 30 mg/l) [23, 88, 226].

Um eine Ausfällung nach der Filtration zu vermeiden, muß durch entsprechende Konzentrationen an Calcium vorher eine Reaktion mit Oxalsäure forciert werden [26, 172, 178]. Bei der Verwendung von Kieselgur ist ein erneuter Ca-Eintrag (ca. 3 - 4 mg/l Bier) kaum vermeidbar. Vor der Filtration ist also ein möglichst hoher Gehalt an freien Ca-Ionen erwünscht; nach der Filtration kann dieser zu einer gushing-fördernden Niederschlagsbildung in der Flasche führen. Auch bei einem High-Gravity-Brauverfahren sollte das Verdünnungswasser einen niedrigeren Ca-Gehalt als das filtrierte Bier haben.

Zur Risikobeurteilung in der Würze und im Unfiltrat wird der Faktor freies Oxalatverhältnis (Q) (s. Gleichung 1) herangezogen, der das Verhältnis der Gewichtsanteile von Calcium und Oxalsäure angibt. Allerdings kann dieser Quotient nicht für filtrierte Biere herangezogen werden, da nicht zu unterscheiden ist, ob das Calcium vor oder nach der Filtration ins Bier gelangt ist [88, 178, 226].

$$Q = \frac{\text{Calcium [mg/l]} \cdot 3,4}{\text{Oxalat [mg/l]} \cdot 1,45} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Da Calcium und Oxalsäure bei der Ausfällung allerdings nicht äquimolar miteinander reagieren und deren Molgewichte nicht identisch sind (Molgewicht Calcium 40 g/mol, Molgewicht Oxalat 88 mg/l; Verhältnis 1 : 2,2), verändert sich das Verhältnis der Gewichtsanteile und somit auch Q. Kommt es demnach im Produktionsverlauf zu einem Ca-Ox-Ausfall, so steigt Q

2 Stand des Wissens

an. Als Richtwert für Calcium nennen ZEPF und GEIGER für untergärige Würzen 45 - 55 mg/l und 50 - 60 mg/l für obergärige Würzen, da die Oxalsäurekonzentration in der Würze relativ konstant ist (ca. 30 mg/l). Damit kann die Tendenz zur Ausscheidung von Ca-Ox vorhergesagt werden [226].

Mit diesen Gehalten sollte nach den Autoren unter Zuhilfenahme der Berechnung des Löslichkeitsprodukts ausreichend Ca-Ox ausfallen, das mit folgender Gleichung 2 berechnet wird:

$$\text{Löslichkeitsprodukt } \left[\frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2} \right] = \frac{\text{Calcium [mg/l]} \cdot \text{Oxalat [mg/l]}}{\text{Molgewicht}_{\text{Calcium}} \cdot \text{Molgewicht}_{\text{Oxalat}}} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Die Ca-Gehalte können unter Verwendung von Calciumchlorid (CaCl_2) oder Calciumsulfat (Braugips) (CaSO_4) beim Maischen, durch Zugabe zu den Nachgüssen und der Würzekochung erreicht werden [23, 88, 178, 225–227]. Eine genauere Beschreibung von Wasseraufbereitungsverfahren in Bezug auf die Rolle der Ca-Ionen wird bei KIENINGER gegeben [97].

Bei der Herstellung von flaschenvergorenem Weißbier reicht eine weitgehende Fällung des Oxalats durch genügend Ca-Gehalte nicht aus. Im Gegensatz zu Bieren, die vollständig im Tank vergoren werden, erfolgt in der Regel keine Filtration und das Ca-Ox wird lediglich mit der Gelägerhefe entfernt, weshalb der Eintrag weitestgehend vermieden werden muß. Gerade die verschiedenen Parameter der Speisegabe (filtriert/ unfiltriert, Würze/ Kräusen, unter-/ obergärig) und der Hefegabe für die Nachgärung (unter-/ obergärig, Reinzucht-/ Erntehefe) bergen die Gefahr einer Verschleppung von Ca-Ox-Kristallen [110, 227].

Wie die beschriebenen Ca-Ox-Kristalle können auch Dextrin-, Calciumsulfat- und Calciumcarbonat-Kristalle bei einer Ausfällung wirken [223]. Ein existentes primäres Gushing kann eine Zugabe von Calcium nicht vermindern [136].

2.1.3.2 Filtermittelrückstände

Werden zwar von einigen Autoren Rückstände jeglicher Filterhilfsmittel für ein potenzielles sekundäres Gushing verantwortlich gemacht, so konnte ZARNKOW zeigen, daß nur Aktivkohle,

2 Stand des Wissens

Kieselgur und Perlite kritisch sind. Von PVPP, Zellulose und Xerogel ging in seinen Versuchsreihen keine Gefahr aus [223]. Die Überschäumvolumina sind vom Filterhilfsmitteltyp und seiner Konzentration, der Partikelgrößenverteilung (PGV) und dem CO₂-Gehalt des Bieres abhängig. Gerade bei Druckstößen am Schichtenfilter können sie verschleppt werden und in unterschiedlicher Menge im Drucktank und bei der Abfüllung in den Flaschen vorliegen. Die Vielfältigkeit bzgl. des Aussehens und der Anzahl der entstehenden Partikeln ist ferner von der Oberflächenspannung, der Temperatur und der Standzeit abhängig [223]. Von SCHUR ET AL. wird aus technologischer Sicht in diesem Zusammenhang empfohlen, den Filter mit aufkarbonisiertem oder schwach saurem Wasser zu spülen [178].

ZARNKOW und BACK untersuchten das Gushingverhalten von unter- und obergärigen Bieren, bei denen Filterhilfsmittel nachträglich zudosiert wurden, um weitere Aspekte sekundären Gushings zu erforschen. Sie fanden heraus, daß bei liegend gelagerten Flaschen die Gushing-Gefahr erhöht ist, da sich mit der Zeit kritische Partikeln an der unteren Flascheninnenwand absetzen [223]. Diese Beobachtung konnten auch GJERTSEN ET AL. machen [66, 67]. Wird die Flasche aufgestellt und umgehend geöffnet (diese Situation liegt etwa bei Entnahme eines Biers aus dem Kühlschrank vor), so wird dieser Bodensatz aufgewirbelt und in der ganzen Flüssigkeit verteilt. Durch diese schlagartige Vergrößerung der kritischen Oberfläche steigt die Überschäumgefahr ad hoc an [22, 223]. Ein künstlich durch Aktivkohle erzeugtes sekundäres Gushing kann nach HANKE ET AL. durch eine Zugabe von 2,5 - 5 mg/l iso- α -Säure tendenziell und durch 50 - 100 μ g/l Linalool signifikant unterdrückt werden [77].

In diesem Zusammenhang ist auch die Problematik der Kronkorken zu erwähnen, da nur bei einer liegenden Lagerung diese einen längeren Kontakt mit dem Bier haben: FERDINANDUS stellte fest, daß bei der Verwendung von Kronkorken, die Aluminium enthalten, eine Reaktion mit dem im Bier gelösten Stickstoff stattfinden kann, so daß Gushing ausgelöst wird [49]. WEIDENEDER sieht in der Compoundmasse der Kronkorken den Grund für eine Reduktion der Oberflächenspannung im Bier. Werden diese verletzt, so kann Rost an den Rissen entstehen, weshalb Eisen ins Bier gelangen kann (s. dazu auch Abschnitt 2.1.3.3) [205]. Da aber in der heutigen Zeit mit Polyvinylchlorid (PVC)-Compoundmasse versehene Verschlüsse Stand der Technik sind, wird auf diese Problematik nicht genauer eingegangen.

2.1.3.3 Metallionen

Daß auch Metallionen in einer Konzentration von wenigen ppm Gushing auslösen können, ist schon seit längerem bekannt [6, 22, 67]. Im Allgemeinen stehen die Metallionen Zinn, Titan, Nickel, Eisen und Molybdän unter dem Verdacht, durch verschiedene Mechanismen ein Übersäumen des Bieres zu verursachen. Derartiges Gushing kann aber mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) als Komplexbildner unterbunden werden, da dieses mit den Metallionen bei der Bindung mit Isohumulonen in Konkurrenz steht und so keine kritischen Komplexe entstehen können [23, 72, 97, 162, 174]. Ein Versuch von GARDNER zeigte, daß ein durch 3 ppm Ni hervorgerufenen Gushing durch 40 ppm EDTA eliminiert werden konnte [61].

NIELSEN berichtete bereits 1932 von zwei Fällen, wo Gushing durch Eisen in Konzentrationen von 5 bzw. 25 ppm hervorgerufen wurde. Dieses kann vor allem aus den Bierleitungen in der Brauerei kommen [205]. Auch 1949 konnten GRAY und STONE durch einen Zusatz von 1 ppm Eisen die Gushing-Tendenz erhöhen, wobei RUDIN ET AL. und MOIR ET AL. zu ähnlichen Ergebnissen kamen [133, 162]. Im Bier besitzt für die Ausbildung von Mikroblasen hauptsächlich das Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) und die Bildung von Fe^{3+} -Carbonaten praktische Relevanz. Für das Gushing ist es entscheidend, in welcher Form das Eisen (frei oder in dreiwertiger Form) vorliegt, da ein Grenzflächenfilm aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei der auftretenden Kompression kaum zu einer Verfestigung führt [72]. Bei einer Absenkung des pH-Wertes kann vorhandenes Eisen zu Fe^{2+} reduziert werden. Substanzen, die vor oder während des Sudprozesses das Eisen binden, geben es durch die Absenkung des pH-Wertes im Gärverlauf wieder frei [14]. WÜRDIG und MÜLLER beschreiben Versuche, in denen es gelang, CO_2 -haltiges Wasser, das nach dem Zusatz von Fe^{3+} geschüttelt wurde, zum Übersäumen zu bringen. Eine Beifügung von 2 % Ethanol verstärkte diesen Effekt. Die Intensität des Übersäumens war dabei abhängig vom pH-Wert der Lösung, wobei das Maximum bei 4 lag [218].

Auch FISCHER untersuchte den Zusammenhang von Metallionen und Gushing. Er stellte fest, daß Eisen- und Aluminiumionen in Wasserlösungen, die mit Bier vergleichbare pH-Werte (4 - 5) und Ethanolgehalte (etwa 5 %) hatten, Gushing erzeugen können. Kolloidales $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) führten pH-abhängig zum Übersäumen, wobei das Maximum bei einem pH-Wert von 4 lag, wodurch die vorher genannten Erkenntnisse von WÜRDIG

2 Stand des Wissens

und MÜLLER bestätigt werden konnten [50]. Ein Schütteln war dabei unabdingbar, so daß ungeschüttelte Proben nicht auffällig waren [51]. Im Gegensatz dazu rief Ca-Ox in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen pH-Werten in reinem Wasser kein Gushing hervor [52]. Es gilt aber zu bedenken, daß die Verfestigung der Oberflächenstruktur durch Metallionen immer pH-Wert- und temperaturabhängig ist [62].

RUDIN und HUDSON konnten in gehopften Bieren durch eine Zugabe von 2 - 5 ppm Nickel und Eisen Gushing auslösen, was in ungehopften Bieren nicht funktionierte. Daraus wurde geschlossen, daß eine Chelatierung mit den Isohumulonen stattgefunden haben muß, welche zum Überschäumen führte [162]. Zu vergleichbaren Ergebnissen kam GARDNER [61]. Die physikalische Grundlage dieser Erscheinung besteht darin, daß diese beiden Metallionen in Verbindung mit Isohumulonen und dehydrierter Humulinsäure die Oberflächenviskosität ab einer Zugabe von 1 ppm erhöhen, wodurch das Gushing begünstigt wird [95]. Während das Eisen, wie oben beschrieben, auch ohne Reaktionspartner aus dem Hopfen zum Überschäumen führen kann, benötigt Nickel für diesen Effekt die Isohumulone [96], wobei eine Zugabe von Ni-Ionen ins Bier eine Senkung der Oberflächenspannung verursacht (3 ppm Ni verringern die benötigte Arbeit W [vgl. Gleichung 5] um 36 %) [2, 61].

Die Dimension des Drucktanks spielt laut einer Auswertung von befragten Brauereien durch KUNERT ET AL. eine weitere wichtige Rolle: Je größer dieser war, desto seltener trat Gushing auf. Der Grund dafür ist, daß bei Filtrationsbeginn durch die Hilfsmittel überdurchschnittlich viel Eisen eingebracht wird, was das sekundäre Gushing begünstigt. Ab Filterleistungen von über 300 hl/h kam es aufgrund der Verdünnung daher zu deutlich weniger Gushing [110]. Im Bier sollte zur Gushingprävention der Gehalt ständig überwacht und ein Grenzwert von 0,12 - 0,14 mg/l nicht überschritten werden. Im Bedarfsfall kann dieser durch Verschnitt verringert werden [214]. In diesem Kontext stellten auch DONHAUSER ET AL. bei der Verwendung von Brauwasser, das erhöhte Eisen- und Calciumgehalte hatte, einen Anstieg des Überschäumvolumens fest [43].

Auch wenn in der Vergangenheit einige Fälle von Gushing richtigerweise auf Metallionen bezogen wurden, sind derart hohe Konzentrationen gerade von Eisen und Nickel bei Bieren nicht mehr üblich, die heutzutage auf dem Markt zu finden sind [6].

2.1.3.4 Hopfeninhaltsstoffe

Als zu Beginn der 1970er Jahre Hopfenextrakte kommerziell erhältlich wurden, wurde erkannt, daß bei der Verwendung dieser die Biere teilweise gushen [209]. Wie im Hopfen generell (vgl. Abschnitt 2.1.2.2.3) befinden sich in den Extrakten sowohl Promotoren als auch Inhibitoren für das sekundäre Gushing [6]. Es wurde festgestellt, daß gerbstoffreiche Extrakte das Überschäumen begünstigen, wohingegen gerbstoffarme es unterdrücken [209], was später von HUGHES und SIMPSON bestätigt wurde [85]. MOIR ET AL. sehen die Hauptursachen der Extrakte auf die Gushing-Förderung im Eisen (s. dazu Abschnitt 2.1.3.3) und der Sauerstoffaufnahme [133].

FISCHER ET AL. konnten mit einer Lösung aus isomerisiertem Hopfenextrakt (Konzentration der iso- α -Säure ca. 20 %) auch in reinem Wasser Gushing auslösen. Auch hier war das Schütteln unerlässlich. Neben den Hydrophobinen konnte mit diesem isomerisierten Hopfenextrakt eine Substanz gefunden werden, die alleine in karbonisiertem Wasser ein Gushing auslösen kann [51]. Generell gilt aber, daß das Bier durch die darin enthaltenen Kolloidpartikeln immer anders als Wasser auf die Karbonisierung wirkt [8]. OUTTRUP fügt in diesem Zusammenhang an, daß obergärige Biere anfälliger als untergärige sind, was er auf die Erhöhung der Oberflächenspannung bezieht [147]. Dies konnte auch GARDNER in seinen Versuchen nachweisen [61]. Aufgrund chemischer Modifikationen ist in diesem Zusammenhang der isomerisierte Hopfenextrakt kritischer als der konventionelle [27, 38]. Laut LAWS und MCGUINNESS zeigen Biere, die mit isomerisierten Extrakten hergestellt wurden, jedoch mehr als 5 ppm Humulone enthalten, kaum noch eine Gushing-Tendenz [118]. CVENGROSCHOVÁ ET AL. konnten bei vorisomerisierten Hopfenpellets keine Einflüsse auf das Gushing feststellen [38].

CARRINGTON ET AL. ermittelten, daß die stärksten Gushing-Promotoren im Bereich der Isohumulone das Tetrahydro-*trans*-isohumulon, das Hexahydro-*trans*-isohumulon und das Spira-isohumulon sind [27].

2.2 Physikalische Hintergründe des Gushings

Heutzutage weisen untergärige Biere auf dem Markt einen CO₂-Gehalt von etwa 4 - 6 g/l und obergärige Weißbiere von etwa 6 - 8 g/l auf. Fruchtsaftschorlen rangieren etwa im CO₂-Bereich untergäriger Biere und Schaumwein enthält sogar bis zu 12 g/l [110, 122, 175, 218]. Das CO₂ liegt in Getränken vorwiegend als physikalisch gelöstes Gas vor (98-99 %); der Rest besteht weitgehend aus undissoziierter Kohlensäure (H₂CO₃) und Bicarbonaten [129] (die Dissoziationschritte des CO₂ sind in [121] gegeben). Daraus folgt, daß das Bier in der Flasche als eine zu 150 - 200 % (abhängig von der jeweiligen Temperatur) übersättigte Lösung vorliegt [49, 80].

Stellt der CO₂-Gehalt auch die treibende Kraft beim Gushing dar (erhöhte Mengen steigern das Überschäumvolumen), so ist er nicht die Ursache davon [67, 201, 205], so wie es KASTNER [94] und WINDISCH noch vermuteten [211]. Nach KRAUSE ist eine bis zu 250 % mit CO₂ übersättigte Lösung stabil [66]. Ähnliches in Bezug auf die Quantifizierung wurde bereits von HELM und RICHARDT angenommen: sie sehen den CO₂-Gehalt ebenfalls zwar als treibende Kraft, doch kann ein gushendes Bier mit einem geringeren Gehalt nicht in ein nicht-gushendes umgewandelt werden [80]. Auch die damit verbundenen Schaumeigenschaften des Bieres konnten mit dem ÜSV nicht in Zusammenhang gebracht werden [86, 95]. Berechnungsgrundlagen zur Ermittlung von Stabilitäten von CO₂-Blasen finden sich bei WILT [210].

Das maximale ÜSV ist nach ZARNKOW und BACK durch die Flaschenform und das CO₂ gegeben [223]. Dieser Aspekt konnte auch von MUNAR und SEBREE bestätigt werden, die bei einer Mischung von kritischem und nicht-kritischem Malz bei einer Erhöhung ersteren Anteils das ÜSV nicht mehr steigern konnten [135]. Je höher der Füllgrad der Bierflasche ist, desto wahrscheinlicher ist das Gushing, wobei aber dieser Effekt bei vollständig gefüllten Flaschen nicht mehr zu beobachten ist [67]. Longneck-Flaschen können durch den engeren Hals den sog. „Jet-Effekt“ zeigen, der bei Flaschen mit fließendem Hals (z. B. NRW-Flaschen) weniger auftritt. Eine tabellarische Übersicht findet sich bei AMAHA und KITABATAKE [6].

Im Normalfall entbindet sich das CO₂ beim Öffnen nur langsam, so wie es auch von Hersteller und Konsument erwartet wird. Tritt allerdings das Phänomen des primären Gushings auf, so löst sich das CO₂ mit einer weitaus schnelleren Geschwindigkeit: Im Bier liegen stabilisierte

2 Stand des Wissens

Mikroblasen mit kritischem Durchmesser vor, die durch die plötzliche Druckentlastung um ein Vielfaches anwachsen und rapide hochsteigen. Bei diesem Vorgang wird so ein Großteil des Bieres mit aus dem Flaschenhals gespült, was zum unkontrollierten Übersäumen führt. Der zeitbestimmende Schritt beim Gushing ist daher der Übergang von physikalisch gelöstem CO₂ in gasförmiges CO₂ [52, 86].

Für die Entstehung von Mikroblasen sind physikalische Einflüsse in Form von Bewegung (größtenteils Schütteln) notwendig. GARDNER geht davon aus, daß das Schütteln zwar nicht zwingend notwendig ist, jedoch dieser Vorgang das Gushing klar verstärkt. Er weist des Weiteren darauf hin, daß auch eine Karenzzeit gegeben sein kann, d. h. das Gushing nicht unmittelbar nach der Abfüllung auftritt [61], was auch von CHRISTIAN ET AL. bestätigt wurde [31]. Zudem ist auch die Position wichtig: Im Liegen geschüttelte Flaschen tendieren zu einem größeren ÜSV als stehend geschüttelte, weil durch eine vergrößerte Flüssigkeitsoberfläche mehr Luftblasen eingebracht werden [80, 198]. Diese Erkenntnisse teilen auch CHRISTIAN ET AL., die die Einflüsse des Schüttelns auf die Ergebnisse des MCT untersuchten [32]. Nach FISCHER ET AL. spielt eine Ruhephase nach dem Schütteln eine untergeordnete Rolle, so daß auch noch nach zwei Wochen ein Übersäumen beobachtet werden konnte. Die Autoren schließen daraus, daß einmal eingebrachte Blasen über den Zeitraum stabil waren. Sie stellten auch fest, daß sich eine Dispersitätsgradserhöhung (also eine Vergrößerung der Partikeln) mit längerem Schütteln einstellt, was gerade in gushingrelevanten pH-Wert-Bereichen kritisch ist [51]. Die Aussage bzgl. Standzeit und Schütteldauer werden auch von HELM und RICHARDT vertreten. Ferner ermittelten sie, daß die Wirkung des Schüttelns durch eine Pasteurisation teilweise wieder aufgehoben werden kann [80]. Eine genauere Beschreibung der physikalischen Vorgänge bei der Druckentlastung findet sich im Unterpunkt 2.2.6.

Neben dem CO₂-Gehalt ist auch die Temperatur zu beachten [206]. Zum einen ist hier der Grad der Übersättigung entscheidend: Bei niedrigeren Temperaturen ist die Gaslöslichkeit besser, so daß die Übersättigung geringer ist (s. dazu Abbildung 14). Zum anderen ist der Stoffübergang bei niedrigeren Temperaturen ebenfalls langsamer, da hier die CO₂-Moleküle langsamer in vorhandene Gasreste oder stabilisierte Mikroblasen diffundieren.

2 Stand des Wissens

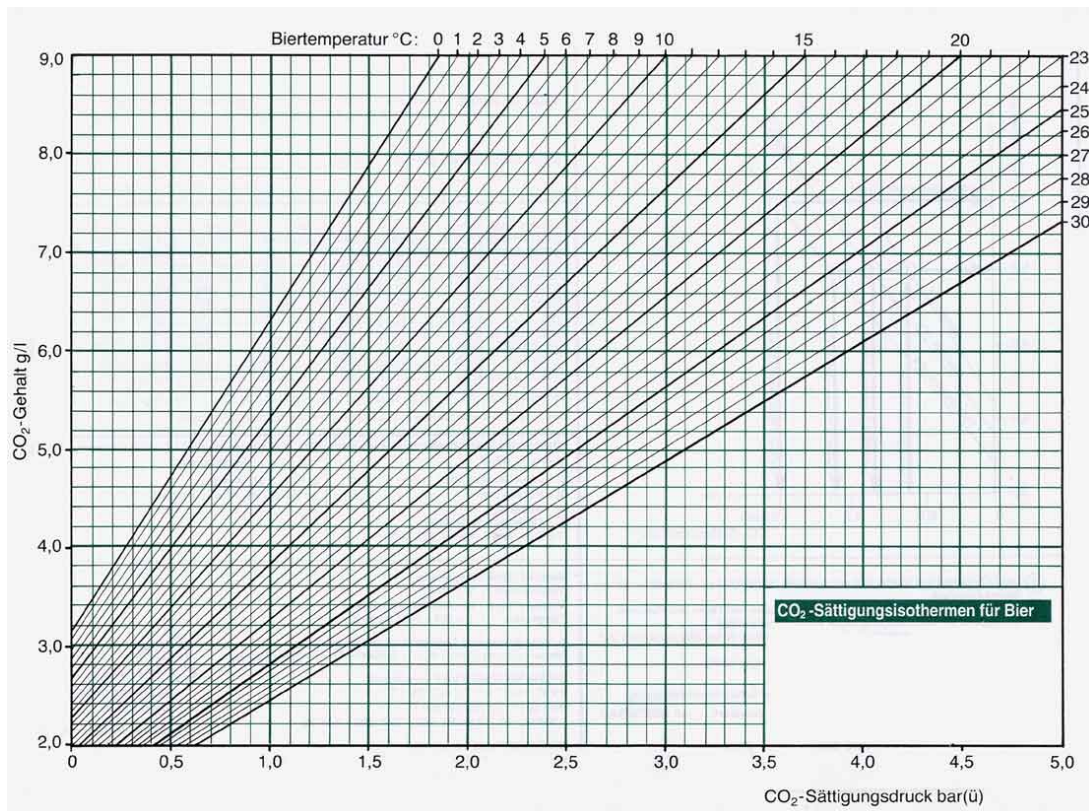


Abbildung 14: CO₂-Sättigungsisotherme

Nichtsdestotrotz muß gerade bei dieser physikalischen Größe differenziert werden: FISCHER stellte bei Öffnungstemperaturen im Bereich von - 6 °C bis + 8 °C fest, daß das ÜSV mit steigender Temperatur mehr wurde [52], was von DONHAUSER ET AL. im Bereich von 10 °C bis 20 °C [43] sowie von diversen anderen Autoren [36, 67, 80, 162, 205] bestätigt wird. Im Gegensatz dazu kamen ILBERG ET AL. zu dem Schluß, daß die Flaschen von 15 °C bis 28 °C mit steigender Temperatur weniger gushten [86]. AMAHA und KITABATAKE differenzieren in diesem Zusammenhang zwischen der Temperatur, bei der das Bier vor dem Schütteln gelagert wird, der Schütteltemperatur selbst und der Öffnungstemperatur. Sie resümieren, daß bei erstgenannter das Bier mehr gusht, wenn es kälter gelagert wurde, was von BRENNER verifiziert wurde [22]. Bei der Schütteltemperatur scheint eine Abhängigkeit vom jeweiligen Gushing-Typ (vgl. Abschnitt 2.1) zu bestehen. Bei der Öffnungstemperatur bestätigen sie o. g. Aussagen von FISCHER [6]. Im Gegensatz dazu konstatieren CURTIS und MARTINDA-

2 Stand des Wissens

LE, daß kälter gelagerte Flaschen prinzipiell weniger gushen. Dieser Effekt verschwindet aber, wenn die Flaschen wieder aufgewärmt und bei Raumtemperatur geöffnet werden [36]. BRENNER ermittelte, daß ab 50 °C kein Gushing mehr zu beobachten ist, es sei denn, es existieren Partikeln im Bier [22].

Die Problematik der Temperatur und ihr Zusammenhang mit dem Druck wird in Abschnitt 2.2.4.1 genauer geschildert.

2.2.1 Entstehung von Mikroblasen

Bei der Abfüllung und beim Transport einer Flasche können durch Bewegungen Blasen in der Flüssigkeit entstehen [198]. Dabei müssen sich die Gasmoleküle zusammenlagern und durch Flüssigkeitsmoleküle, die durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, durchschieben [122]. Es können sich auch mechanisch *nuclei* entwickeln, die thermodynamisch nicht auftreten würden [128]. KRAUSE berechnete 1936 die benötigte Arbeit W für die Bildung einer Blase wie folgt [58]:

$$\text{benötigte Arbeit für die Blasenbildung: } W = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \sigma \cdot r^2 \quad (\text{Gleichung 3})$$

mit σ als Oberflächenspannung und r als Radius der Blase. Aus Gleichung 3 ist ersichtlich, daß die benötigte Arbeit direkt von der Oberflächenspannung der umgebenden Flüssigkeit abhängig ist, was dazu führt, daß bei einer geringeren Oberflächenspannung mehr Mikroblasen entstehen. Diese wiederum ist vom Druck abhängig, was sich aber aufgrund der Inkompressibilität des Fluids mehr auf die Löslichkeit des Gases als auf den Druckanstieg bezieht (vgl. dazu auch Gleichung 8 auf S. 61) [128].

Bei ausreichend großem Blasendurchmesser reicht der Auftrieb zum Überwinden des hydrodynamischen Widerstands aus, so daß die Blasen zur Oberfläche aufsteigen und dort wieder zerplatzen (s. Gleichung 4). Nach EPSTEIN und PLESSET kann die Auftriebskraft F_{Auftrieb} mit folgender Formel berechnet werden:

$$\text{Auftriebskraft: } F_{\text{Auftrieb}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot g \cdot r^3 \cdot (\rho' - \rho) \quad (\text{Gleichung 4})$$

mit g als Gravitationsbeschleunigung, ρ' als Dichte der Flüssigkeit bzw. ρ des Gases [48].

2 Stand des Wissens

Diese Geschwindigkeit kann in guter Näherung mit dem Gesetz von STOKES beschrieben werden [121]. Kleinere Bläschen steigen dabei langsamer auf als große [122]. Liegt allerdings der Blasendurchmesser unterhalb eines kritischen Bereichs, so ist der Reibungswiderstand größer als der Auftrieb, weshalb Blasen schwebend im Inneren der Flüssigkeit verbleiben. Dort werden sie sich infolge des erhöhten Innendrucks, der gegen den Sättigungsdruck durch die Oberflächenspannung und den hydrostatischen Druck wirkt, allmählich wieder auflösen [31, 72, 89, 120, 218]. Liegt ein offenes thermodynamisches System vor, d. h. wirkt kein zusätzlicher Druck, so werden sich solche Blasen immer auflösen [126]. Das in ihnen enthaltene Gas löst sich in der Flüssigkeit [47]. Je höher der Grad der Übersättigung ist, desto weniger Energie ist dafür nötig [198]. Durch die Inkompressibilität der Flüssigkeit gibt es einen Sättigungspunkt für das Volumen der Mikroblasen [163].

Nach Berechnungen von YOUNT müssten Blasen $> 1 \mu\text{m}$ zur Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigen und kleinere aufgrund der Oberflächenspannung kollabieren. Die Existenz von Mikroblasen verlangt demnach die Anwesenheit von oberflächenaktiven Molekülen, um diese stabil zu halten. Die rechnerische Begründung für die Existenz von Mikroblasen findet sich in gegebener Literaturstelle [220].

Kommt es an der Blase zur Adsorption oberflächenaktiver Substanzen, so lagern sich diese an der Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig an. Bei einem druckbedingten Schrumpfen werden diese Substanzen weiter konzentriert und erniedrigen so aufgrund ihrer oberflächenaktiven Wirkung die Oberflächenspannung und die Gasdurchlässigkeit [152]. Dabei hat der Gasinhalt lediglich einen Einfluß auf die Größe, nicht aber auf die Anzahl der Blasen [53]. Bei diesem Prozeß muß die Blasenhaut als gasundurchlässige Membran angesehen werden, weshalb die Blasen dann auf längere Zeit stabilisiert sind [53]. Nach YOUNT dauert der Prozeß, einen ursprünglichen Blasenradius so zu stabilisieren, nur wenige Minuten oder gar Sekunden. Dieser ist von Druck und Temperatur abhängig [220]; Viskosität und Kompressibilität sind vernachlässigbar [54, 153]. Die Blasen können frei in der Flüssigkeit schweben oder, wenn sie von einer Schicht grenzflächenaktiver Substanzen mit hoher Dichte umgeben sind, aussedimentieren [53, 120, 218]. Stabilisierte Mikroblasen mit kritischem Durchmesser können darauf als Bla-

2 Stand des Wissens

senkeime wirken [66, 67]. Wie diese hier beschriebenen Mikroblasen zum Gushing-Phänomen führen, wird in Abschnitt 2.2.6 beschrieben.

Die Verfahrenstechnik versteht unter einer Mikroblase eine Blase mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern bis zu ca. 10 Mikrometern. Diese können auch selbst wiederum als Blasenkeime dienen [50]. Eine Mikroblase kann thermodynamisch nicht stabilisiert werden [163]. Nach LUBETKIN bestehen zwei Hauptkategorien der Blasenbildung: die erzwungene und die spontane. Die erzwungene Blasenbildung beschreibt die Entstehung durch das Einbringen von Gas mit Hilfe einer Kapillare, Düse oder einer porösen Oberfläche in eine Flüssigkeit, was allerdings im Getränkebereich nicht relevant ist. Bei hier vorliegenden Mehrkomponentensystemen ist die spontane Blasenbildung das Resultat einer übersättigten Lösung. In diesem Zusammenhang werden sechs verschiedene Bildungsmechanismen differenziert [128]:

1. homogene Keimbildung
2. heterogene Keimbildung
3. Kavitation
4. Elektrolyse
5. *harvey nuclei* (Blasenkeime an Feststoffen)
6. bereits existierende und kolloidal stabile freie Blasen

Kavitation (Punkt 3.) und die Entstehung von Mikroblasen aufgrund von Elektrolyse (Punkt 4.) sind in der Getränkeindustrie und dem System der abgefüllten Flasche nicht zu erwarten und werden an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt. Die homogene und heterogene Keimbildung, sowie die Blasenbildung durch *harvey nuclei* (Blasenkeime an Feststoffen) und existierende kolloidal stabilisierte Blasen werden im Folgenden näher erläutert.

2.2.2 Einteilung der relevanten Blasenbildungsmechanismen

Die Unterscheidung zwischen Keim- und Blasenbildung ist - gerade in der englischsprachigen Literatur - nicht immer eindeutig, weil die beiden Begriffe bedeutungsgleich eingesetzt

2 Stand des Wissens

werden [128]. Durch die Stabilisierung der Mikroblasen fällt der Zeitpunkt der Bildung des Blasenkeims nicht zwingend mit der Entstehung der Blase zusammen [50]. FISCHER unterteilt die in Abschnitt 2.2.1 aufgezählten gushingrelevanten Blasenbildungsmechanismen in die beiden Hauptkategorien „*de novo* Bildung“ und „bereits existent“, wie in folgendem Schema ersichtlich:

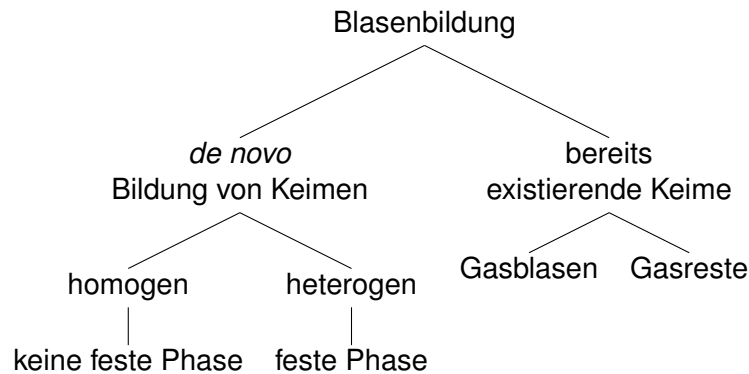


Abbildung 15: Einteilung der Blasenbildungsmechanismen nach FISCHER [50]

Nach GARDNER ist für eine *de novo* Bildung von Blasen mit kritischem Radius bei einer Druckdifferenz Δp zwischen Blaseninnen- und außenseite folgende Arbeit notwendig [62]:

$$\text{benötigte Arbeit } W \text{ für } de \text{ novo Blasenbildung: } W = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta p^2} \quad (\text{Gleichung 5})$$

An gleicher Stelle sind auch Beschreibungen der verschiedenen Modelle einer Blasenbildung und -stabilisierung durch oberflächenaktive Stoffe zu finden [62]. Weitergehende Berechnungen von Blasenbildung und -wachstum in Fluiden werden bei AQUILANO ET AL. beschrieben [11].

2.2.2.1 Homogene Blasenbildung

Bei diesem Mechanismus entsteht die Blase inmitten einer Flüssigkeit weg von jeglicher Oberfläche (z. B. Behälterwand, Staubpartikeln oder Fremdkörper; s. Abbildung 16) durch Dichtefluktuatation des Gases. Diese Bildung tritt bei einer Temperatur- und/ oder Druckänderung auf [11, 128].

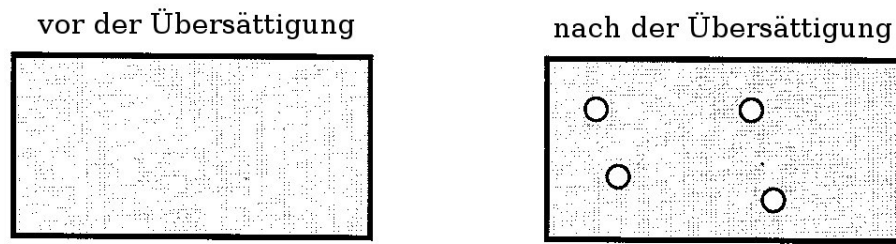


Abbildung 16: Homogene Keimbildung nach JONES [90]

Für diesen Prozeß ist eine etwa 100-fache Übersättigung des Fluids von Nöten, wobei die Blasen dann entweder durch eine Temperatur- oder Druckveränderung (nahe am kritischen Punkt) entstehen [45, 51, 52, 90, 128]. Hierbei fällt die Keimbildung mit der Entstehung der Blasen zusammen, worauf sie im Anschluß sofort zur Flüssigkeitsoberfläche aufsteigen [90]. Für den Getränkebereich kommt die homogene Blasenbildung nicht in Frage, weil hier eine maximal 4-fache Übersättigung vorliegt [72, 122, 128], was auch durch die Gleichung 5 bestätigt wird. Dafür sprechen auch die Berechnungen von WILT, der bei vergleichbaren Parametern (5-fache Übersättigung, Wassertemperatur 22 °C) keine spontane Blasenbildung auf glatten Oberflächen nachweisen konnte [210]. Eine genauere physikalische Betrachtung der homogenen Blasenbildung findet sich bei DRAEGER [45].

2.2.2.2 Heterogene Blasenbildung

Werden Blasen an der Oberfläche (z. B. Behälterwand, Staubpartikeln oder andere Inhomogenitäten) gebildet, so handelt es sich um die heterogene Blasenbildung (s. Abbildung 17) [128]:

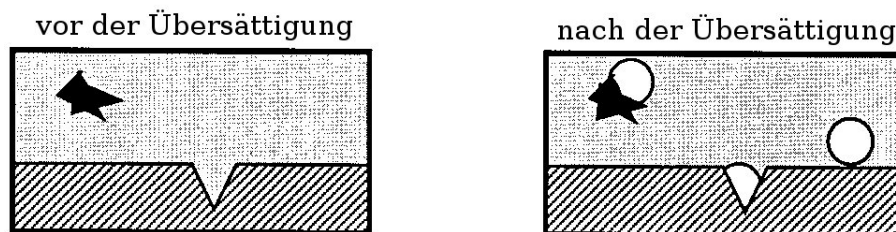


Abbildung 17: Heterogene Keimbildung nach JONES [90]

2 Stand des Wissens

Diese ist weitaus wahrscheinlicher als die homogene Blasenbildung, da keine derart hohen Grade der Übersättigung notwendig sind. Daher ist diese auch im Getränkebereich für die Gushing-Thematik ausschlaggebend [128]. Dabei sind zwei Faktoren für die Entstehung der Blasen von Bedeutung: Einerseits ist der Kontaktwinkel (Θ), andererseits die Geometrie der Keimbildungsstelle entscheidend. Diese haben Einfluß auf die zur Blasenbildung notwendigen Energie und setzen sie in den meisten Fällen herab [90, 128]. Im Bier ist durch physikalische Gegebenheiten (vgl. Abschnitt 2.2.5) das Vorhandensein von *nuclei* eine Grundvoraussetzung für das Entstehen und Anwachsen jeglicher Blasen. Durch die Karbonisierung befinden sich darin bis zu 2500 *nuclei* pro Milliliter [53, 198]. Diese werden durch Druckänderungen weder erzeugt noch verschwinden sie davon. Vielmehr ändern sie dadurch ihre Größe [219]. DRAEGER vermutete, daß es in gushenden Bieren weitaus mehr sein müssen und sieht folgende Punkte als Einflußfaktoren [45]:

- Abfüllprozeß und Größe des Flaschenkopfraums
- Erschütterungen und Schüttelvorgänge
- Schalleinwirkung
- Transport
- Art der Lagerung
- Möglichkeit zur Stabilisierung der Blasen

2.2.3 Blasenbildung an vorhandenen Keimen

2.2.3.1 Gasblasen

Wird ein mit Flüssigkeit gefüllter, geschlossener Behälter geschüttelt, gerührt oder durchmischt, so entstehen in diesem Gasblasen. Beruhigt sich das Fluid wieder, so steigen die Blasen zur Oberfläche auf oder gehen in Lösung. Sind allerdings oberflächenaktive Substanzen vorhanden, so kann es zu einer Stabilisierung der Blasen kommen. Diese sind dann außerordentlich beständig und können als Blasenkeime wirken, an denen sich weiteres gelöstes Gas aus der

2 Stand des Wissens

Flüssigkeit entbinden kann, falls sich die Systembedingungen (Temperatur und/ oder Druck) erneut ändern [45, 72, 120, 128, 175]. Wird die physikalische Belastung in Form einer längeren Schütteldauer intensiviert, so verstärkt sich die Gushingneigung [86, 95].

Während der Gärung wandelt die Hefe vergärbare Zucker u. a. in CO₂ um. Dessen Konzentration steigt bis zur Sättigungsgrenze. Weiteres CO₂ wird sich dann in Form von Blasen entbinden [11]. Dies bedeutet, daß die Blasenbildung in zwei Schritte unterteilt werden kann [210]:

- die Blase wächst bis zum kritischen Radius an und löst sich
- Aufstieg zur Flüssigkeitsoberfläche bei weiterem Anwachsen

Eine übersättigte Lösung reinen Wassers hingegen kann durch eine alleinige Zugabe von Partikeln nicht zum Gushen gebracht werden. Dies unterstreicht, daß nicht nur die physikalischen Parameter des CO₂, sondern auch dessen chemisches Bindungsvermögen entscheidend ist [52]. Dies umfaßt Größe und Typ der Proteine, Partikelgröße, den Grad der Peptidisierung, verfügbare Reaktionspartner und die Anwesenheit von Anionen und Kationen [8]. Der Grund, warum gerade das CO₂ als wichtigster Auslöser für das Gushing verantwortlich gemacht wird, liegt in der Löslichkeit: Im Vergleich zu Sauerstoff (O₂) und Stickstoff (N₂) liegt diese viel höher:

Tabelle 2: Löslichkeit verschiedener Gase in Wasser bei 25 °C nach PELLAUD [152]

Gas	Löslichkeit $\frac{[\text{mol}]}{[\text{l}] \cdot [\text{bar}]}$	relative Löslichkeit
CO ₂	$3,2 \cdot 10^{-2}$	47
O ₂	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2
N ₂	$6,8 \cdot 10^{-4}$	1

2.2.3.2 Gasreste

Der Hauptgrund für die Blasenbildung in Flüssigkeiten sind eingeschlossene Gasreste. Dabei müssen in der Flüssigkeit bereits stabilisierte Blasen oder Gasreste in Vertiefungen fester Oberflächen vorhanden sein (*harvey nuclei*) [51, 52, 120, 128]. Als Blasenkeim können u. a. Faserhöhlräume oder Partikeln innerhalb der Flüssigkeit, was LIGER-BELAIR bei Untersuchungen

2 Stand des Wissens

zu Blasenbildungsmechanismen in Champagner feststellte [121, 122]. Die Keimbildung an solchen Kavitäten ist abhängig von der Konzentration an in der Flüssigkeit gelöstem Gas und dem kritischen Blasenradius, der den zur Blasenbildung benötigten Radius beschreibt [31, 90, 121]. Abbildung 18 zeigt den vom CO₂-Gehalt abhängigen kritischen Radius in geschlossenen Flaschen.

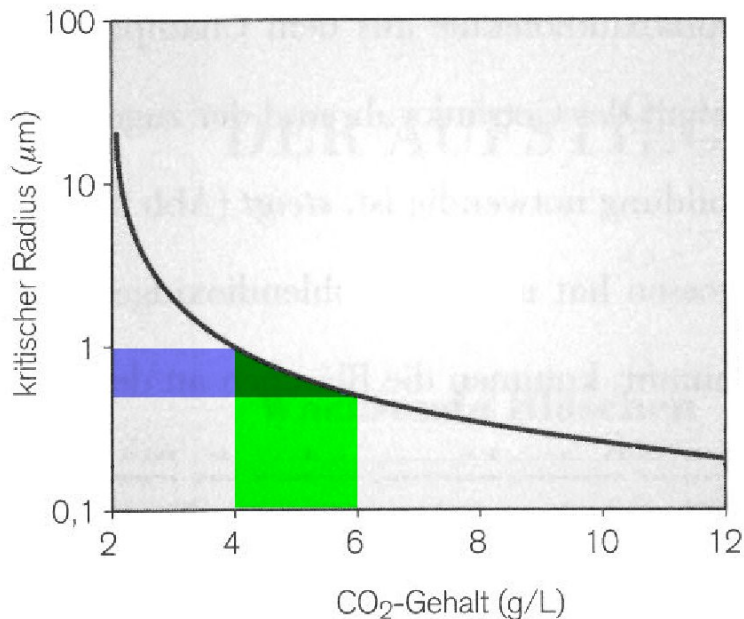


Abbildung 18: Kritischer Blasenradius (logarithmische Auftragung) in Abhängigkeit des CO₂-Gehalts nach LIGER-BELAIR [122]

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß mit einer abnehmenden CO₂-Konzentration der kritische Radius zunimmt (vgl. Gleichung 12 auf S. 73 für den kritischen Blasendurchmesser). Dieser wird vom Druck, vom Partialdruck des gelösten Gases, von der Temperatur und den Oberflächeneigenschaften beeinflusst, so daß er umgekehrt proportional zum Grad der Übersättigung mit CO₂ ist [121, 219]. Bei untergärigen Bieren mit CO₂-Gehalten zwischen 4 - 6 g/l befindet sich demnach der kritische Blasenradius in einem Bereich zwischen 0,5 - 1 µm, wobei die Dichte mit steigendem Durchmesser exponentiell abfällt (vgl. dazu auch Berechnungen von YOUNT ET AL. in [219]). Somit kann ein Zustand erreicht werden, bei dem die Blasenbildung nach den Gesetzen der Thermodynamik unmöglich ist [122].

2 Stand des Wissens

In LIGER-BELAIRS Untersuchungen zur Blasenbildung wurde auch eine Abweichung zur klassischen Keimbildungstheorie festgestellt. Danach ist der kritische Radius nicht festgelegt und steigt im Laufe der Zeit [121].

Die oben erwähnten Einschlüsse entstehen dann, wenn sich die Flüssigkeit über die Grenzfläche der Partikeln ausbreitet (s. Abbildung 19):

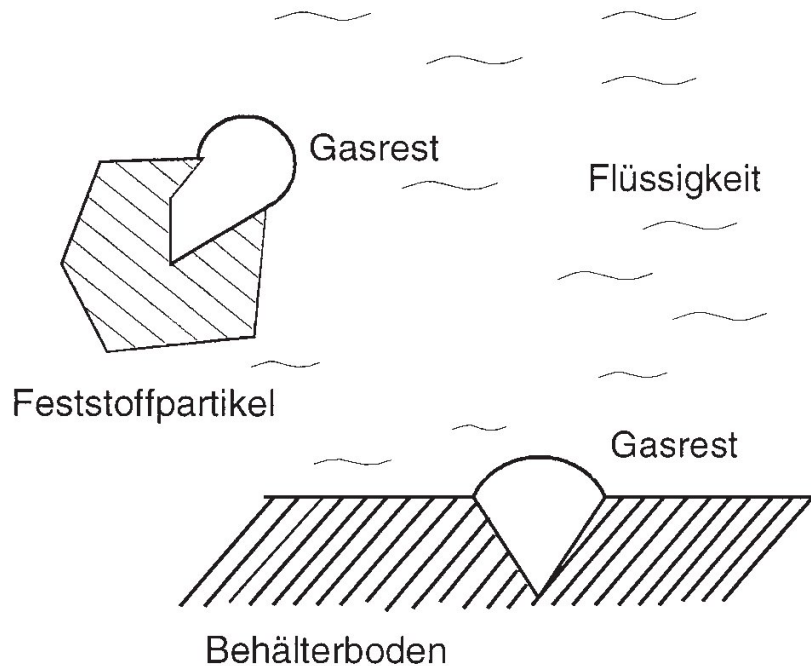


Abbildung 19: Lokalisation von Gasresten [50]

Von diesen Einschlüssen werden Phasengrenzflächen zwischen der flüssigen, festen und gasförmigen Phase ausgebildet. Die räumliche Ausdehnung der Phasengrenzfläche ist von den drei Medien und dem daraus resultierenden Θ abhängig. Falls der Einschluß zuvor nur aus Luft besteht, diffundiert so lange das in der Flüssigkeit gelöste Gas hinein, bis ein Gleichgewichtszustand hergestellt ist [50]. Die Hydrodynamik der Grenzfläche selbst hängt von der Gegebenheit des Systems (ruhend oder bewegt), von den Stoffeigenschaften der Lösung (Dichte, Grenzflächenspannung) und der Anwesenheit grenzflächenaktiver Inhaltsstoffe ab [149].

2 Stand des Wissens

Abbildung 20 zeigt hochauflösende Aufnahmen einer Blasenbildung an Feststoffpartikeln. Dabei sind Hohlräume an verschiedenen Partikeln und die für den kritischen Radius wichtigen Durchmesser zu erkennen:

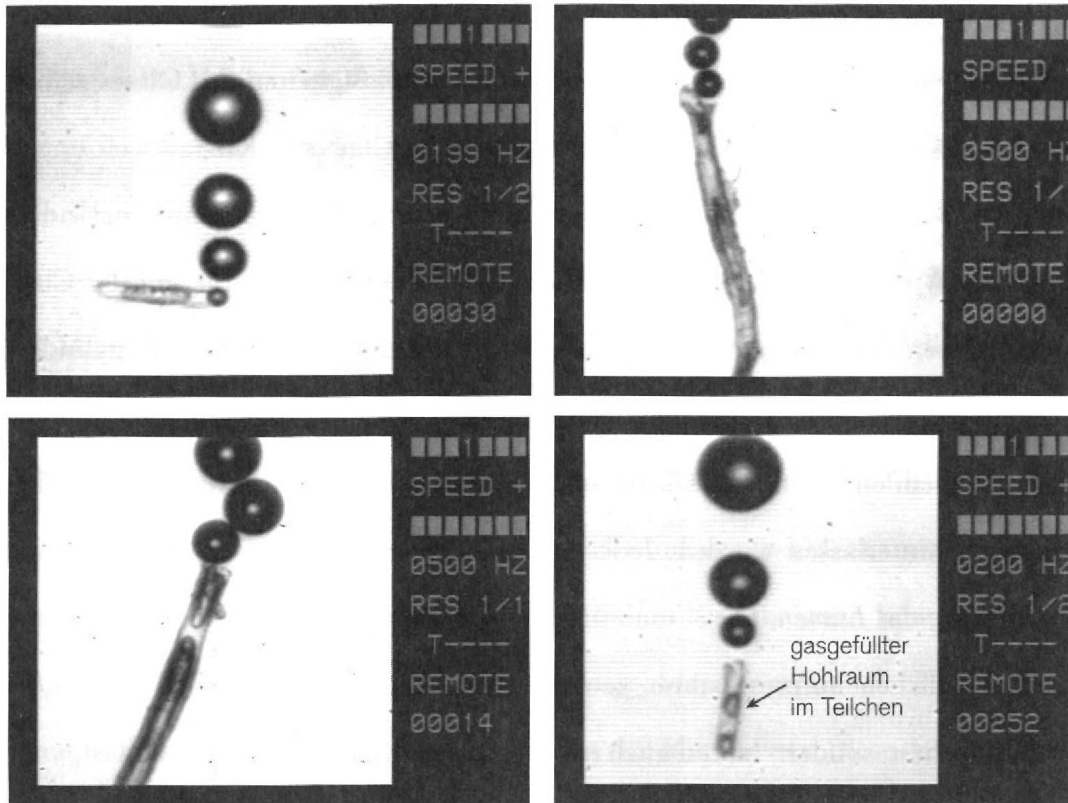


Abbildung 20: Blasenbildung an verschiedenen Festkörpern [122]

In Bierflaschen können sich Gasreste an Fremdkörpern wie Glassplittern oder Papierfasern aufhalten [218, 223]. Fand in Flaschen Glaskorrosion durch Reinigungsmittel statt, wird das Gushing ebenfalls begünstigt [10]. Erst bei einer forcierten Behandlung - wie etwa bei einem Gushingtest - kann kein signifikanter Unterschied mehr zwischen Alt- und Neuware ausgemacht werden [86].

2.2.4 Gleichgewichtszustände

Ein System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht (Gleichgewichtszustand), wenn sich die Zustandsgrößen nicht ändern und das System von den Einwirkungen der Umgebung isoliert sind (isoliertes System). Folglich dürfen keine mechanischen, thermischen, elektrischen oder chemischen Potenzialgradienten im System existieren. Für Blasen bedeutet dies, daß der tatsächliche Radius dem kritischen Radius entspricht [90].

2.2.4.1 Henry'sches Gesetz

Herrscht ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand, so ist dieser in einem physikalisch homogenen System durch zwei Zustandsgrößen vollständig bestimmt. Der Partialdruck des Gases in der Flüssigkeit ist proportional zu dem in der Flüssigkeit gelöstem Gas [122]. Diese lassen sich mit dem Gesetz nach HENRY (Gleichung 6) berechnen.

$$\text{Gesetz nach HENRY: } c_i^* = p_i^* \cdot \xi_i \quad (\text{Gleichung 6})$$

Die Konzentration gelösten Gases (c_i) in der Flüssigkeit ist abhängig vom Partialdruck gelösten Gases (p_i) in der Gasphase und dem Proportionalitätsfaktor (Absorptionskoeffizient) (ξ_i). Dieser Koeffizient wird vom Stoffsystem und der Temperatur beeinflusst (d. h. die Gaslöslichkeit sinkt mit steigender Temperatur). Bis zu hier relevanten Drücken und bei unveränderten übrigen Größen ist er nahezu konstant [121]. Da mit der Absorption von CO_2 , O_2 und N_2 keine Stoffumsetzungen auftreten, kann die Formel für diese rein physikalischen Absorptionen angewendet werden [50].

Durch eine Temperaturerhöhung und eine damit verbundene Druckerhöhung wird das ÜSV verringert, da möglicherweise die Stabilität der Mikroblasen und Gasreste beeinflusst wird [86, 110, 120]. In Versuchen von GJERTSEN konnte das Übersäumen völlig unterdrückt werden, als der Druck im Kopfraum unmittelbar vor dem Öffnen gesteigert wurde [66]. Eine vergleichbare Auswirkung ergab sich durch die Repasteuration von Flaschen [22, 45]. Bei einer Erwärmung des Bieres auf etwa 40 °C konnte das Gushing für einige Zeit oder gar vollständig unterdrückt werden [86], falls sich Blasen nicht wieder neu bilden [66].

2 Stand des Wissens

2.2.4.2 Gesetz nach Dalton

Setzt sich die Gasphase aus mehreren idealen Gaskomponenten i zusammen, so addieren sich nach dem Gesetz von DALTON (Gleichung 7) die Partialdrücke p_i der einzelnen Gase zum Gesamtdruck gelösten Gases (p_{ges}):

$$\text{Gesetz nach Dalton: } p_{ges}^* = \sum_{i=1}^n \cdot p_i^* \quad (\text{Gleichung 7})$$

CO_2 , O_2 und N_2 , die in Wasser (H_2O) gelöst sind, sind Nichtelektrolyte, welche als elektrisch neutrale Moleküle vorliegen. Unpolare Moleküle (O_2 und N_2) werden beim Lösen primär in Hohlräume zwischen den H_2O -Molekülen eingelagert, wodurch sich die Anordnung der H_2O -Moleküle in der Umgebung der gelösten Moleküle ändert. Dadurch wird eine weitere Einlagerung von Fremdmolekülen wesentlich erschwert, woraus eine geringe Löslichkeit für unpolare Stoffe resultiert. So läßt sich erklären, daß Biere, bei denen N_2 als Trägergas vorliegt, kein Gushing zeigen [152]. Polare Nichtelektrolyte (CO_2 : zentrales C-Atom, zwei polare O-Atome; elektronegativer Effekt hebt sich gegenseitig auf [11]) zeigen eine wesentlich höhere Löslichkeit, weil sie eine unsymmetrische Ladungsverteilung aufweisen und mit den ebenfalls polaren H_2O -Molekülen H-Brückenbindungen ausbilden. Daher können sie gut in die Struktur der H_2O -Moleküle eindringen (s. Abbildung 21) [8, 50, 175]. Die Löslichkeit von CO_2 in einer alkoholischen Lösung ist deshalb auch geringer als in einer wässrigen. Sind basische Kolloide enthalten, erhöht sich die CO_2 -Löslichkeit ebenfalls. Salze haben darauf keinen Einfluß [129].

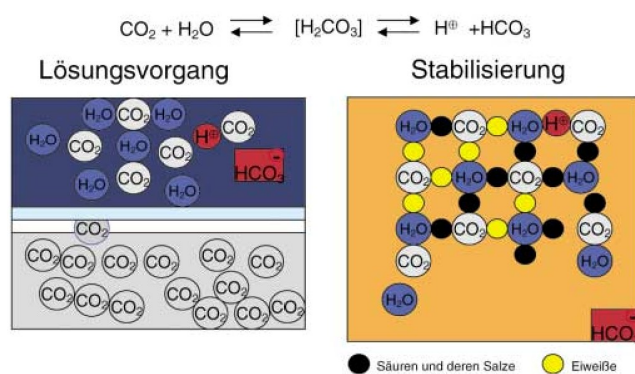


Abbildung 21: Lösungsvorgang von CO_2 über H-Brückenbindungen [175]

2 Stand des Wissens

Ferner ist anzumerken, daß im pH-Bereich von Bier (etwa 4 - 4,5) etwa 99 % des CO₂ als freies, gelöstes CO₂ vorliegt, da die Dissoziation von H₂CO₃ zu CO₂ einem temperaturabhängigen, vernachlässigbaren Faktor unterliegt. Nach ANDERSON ist etwa die Hälfte des CO₂ im Bier durch Proteine gebunden. Somit sieht er in einem geringeren ELG den Grund für weniger freien Aminostickstoff (FAN) und daraus resultierend mehr instabile Kolloidproteine, die für ein schlechteres CO₂-Bindungsvermögen verantwortlich sind [10]. Weitere Experimente bzgl. eines veränderten pH-Werts sind bei ANDERSON beschrieben [9].

Mehrere Autoren berichten, daß vollständig gefüllte Flaschen nicht gushen [6, 61, 62]. In Versuchen von HAYASHI konnte festgestellt werden, daß auch das Gas im Kopfraum der Flasche einen Einfluß auf das ÜSV hat: Dieses wurde jeweils mit CO₂, O₂, Wasserstoff (H₂), N₂ und Luft ersetzt, worauf das Bier mengenmäßig in dieser Reihenfolge weniger überschäumte [6].

2.2.5 Stabilisierung von Mikroblasen

Aufgrund der geometrischen Gesetzmäßigkeit, daß sich bei einer Kugel das kleinste Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen einstellt, nehmen Mikroblasen diese Form an [47]. Stehen der Auftrieb durch das eingeschlossene Gas und das Gewicht der Blasenhaut im Gleichgewicht, so bleibt die Mikroblase in Schwebelage [72]. Zur Stabilisierung dieser Struktur ist ein Innendruck notwendig, der sich mit der Laplace-Gleichung beschreiben läßt:

$$\text{Laplace-Gleichung: } \Delta p = 2 \cdot \frac{\sigma}{r} \quad (\text{Gleichung 8})$$

Dabei ist die Druckdifferenz abhängig von Oberflächenspannung und vom Radius. Bei einer Berechnung von Blasen mit Durchmessern kleiner als 10 µm ergeben sich extrem hohe Drücke [47] (s. Abbildung 22). Falls bei einem Ungleichgewicht das Gas in der Blase in der Flüssigkeit löslich ist, so wird die Blase noch kleiner und es resultieren daraus noch größere Differenzdrücke, was zu einer Auflösung der Blase führt [90]. Durch den Gleichgewichtszustand in einer geschlossenen Flasche schrumpfen alle Blasen durch den Laplace-Druck und gehen mitunter wieder in Lösung [219]. Sobald an der Grenzfläche eine ausreichend dicht gepackte Schicht an oberflächenaktiven Stoffen existiert, schrumpft die Blase nicht mehr weiter (alle

2 Stand des Wissens

Kräfte, die auf die Blase wirken, müssen ausgeglichen sein) [47, 122]. Das bedeutet, daß stabilisierte Mikroblasen klein genug sind, um nicht zur Oberfläche zu steigen und durch elastische Membranen stark genug, um nicht in Lösung zu gehen [219]. Die dafür notwendigen Stoffe werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

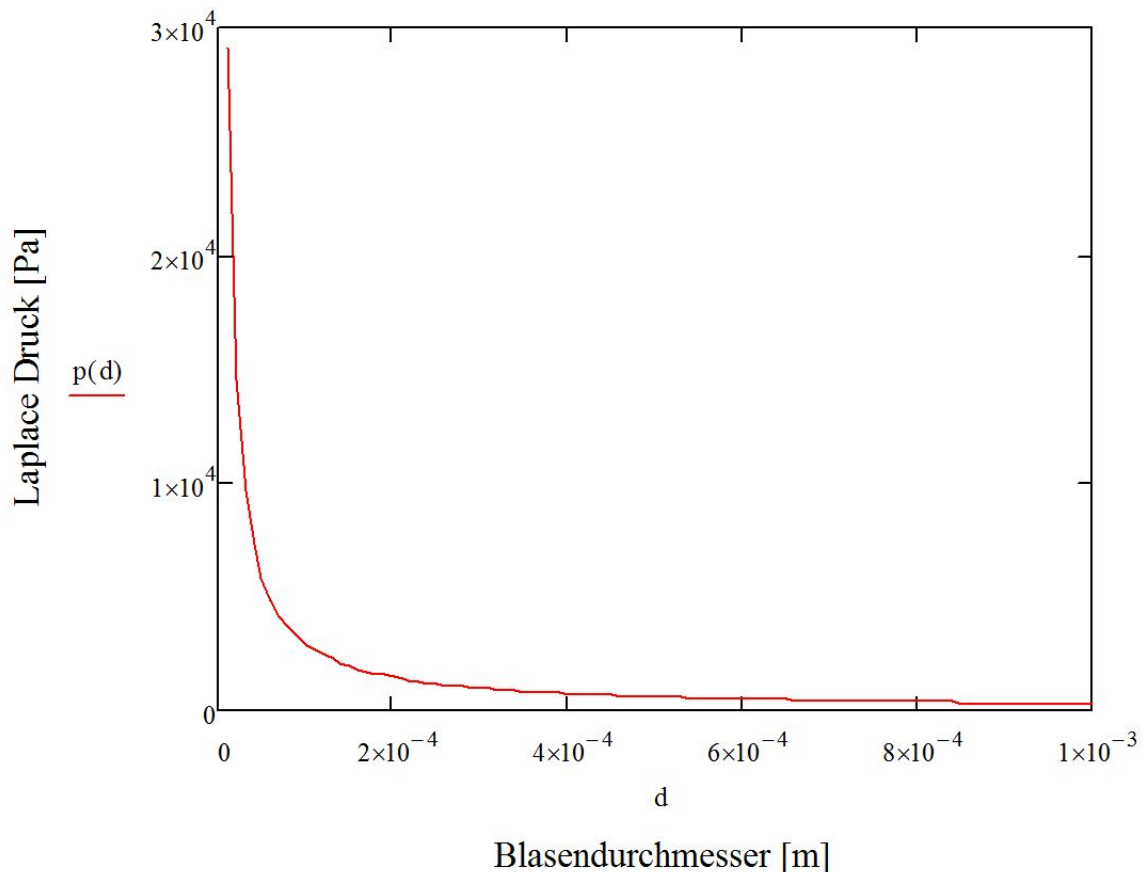


Abbildung 22: Auftragung des berechneten Laplace-Drucks gegen den Blasendurchmesser nach MÜLLER [138]

Erst beim Öffnen der Flasche liegt eine übersättigte Lösung vor, in der Blasen mit einem Durchmesser, der größer als der kritische ist, wieder wachsen können [45, 47, 219]. Weitere physikalische Hintergründe und Berechnungsmethoden von Parametern der Mikroblasen finden sich bei FRANKE ET AL. [53].

Stabilisierte Mikroblasen können ihre Beständigkeit teilweise über Jahre hinweg behalten. Dabei tritt nach Ansicht verschiedener Autoren weder Koaleszenz (Zusammenschluß mehrerer

Einzelblasen) noch eine Auflösung ein [72, 126, 128]. Allerdings sind diese dann nicht mehr gezwungenermaßen kugelförmig sondern nehmen eine Verformung an, wie sie in Abbildung 23 gezeigt ist:

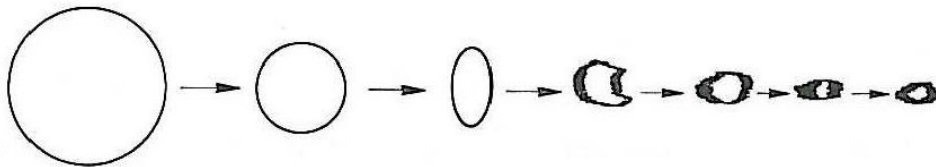


Abbildung 23: Kompression von Mikroblasen nach GUGGENBERGER und KLEBER [72]

Da hier eine Energiebarriere herrscht, ist es für geladene Teilchen schwierig, sich daran anzulagern. Durch Turbulenzen und Scherkräfte kann diese aber überwunden werden [47]. Bezüglich der Koaleszenz gehen YOUNT ET AL. davon aus, daß diese bei aneinanderliegenden Mikroblasen stattfinden kann [219].

2.2.5.1 Stabilisierung von Mikroblasen durch nanoskalige Partikeln

Werden nanoskalige Partikeln in eine Flüssigkeit eingebracht, so gibt es verschiedene Möglichkeiten der Anlagerung, welche konzentrationsabhängig an den Phasengrenzflächen (fest/ flüssig; flüssig/ gasförmig) erfolgt. Dadurch können polare Stoffe im Wasser (wie Gasblasen oder Öltropfen) stabilisiert und die Oberflächenspannung herabgesetzt werden [168, 217]. Im Bereich der Gushing-Problematik ist die Grenzfläche zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase die Grundlage. Hierbei reichern sich pflanzliche Proteine mit amphiphilen Charakter (wie etwa Hydrophobine, beschrieben in Abschnitt 2.1.2.1) radial an der Phasengrenzfläche der Blasen an, wobei die hydrophilen Molekülteile in der Flüssigkeit gelöst sind und die hydrophoben in die Gasphase ragen [45, 128, 143, 194, 216]. Dabei wird das Löslichkeitsverhalten von CO₂ in der Blase verändert. Je geringer das Molekulargewicht der Proteine ist, desto weniger oberflächenaktiv sind diese [159, 163]. Die Kontaktstellen, wo die Wassermoleküle mit den hydrophoben Molekülteilen aufeinandertreffen, sind aufgrund der freien Enthalpie besonders energiereich. Aufgrund dieses Mechanismus entstehen durch Hydrophobine stabilisierte Mikroblasen, wie sie in Abbildung 24 schematisch dargestellt sind:

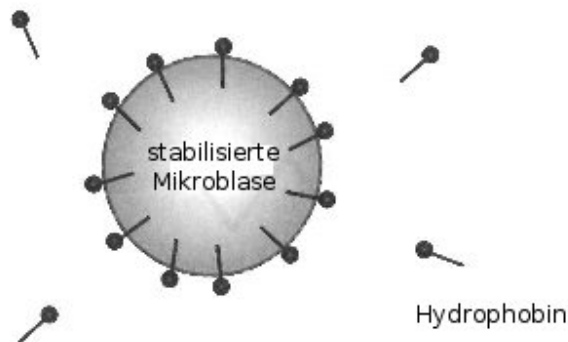


Abbildung 24: Durch Hydrophobine stabilisierte Mikroblase [128]

Um eine Abschirmung dieser Moleküle zu erreichen, ergeben sich verschiedene konzentrationsabhängige Anlagerungsformen, wie schematisch in folgender Abbildung 25 zu erkennen ist:

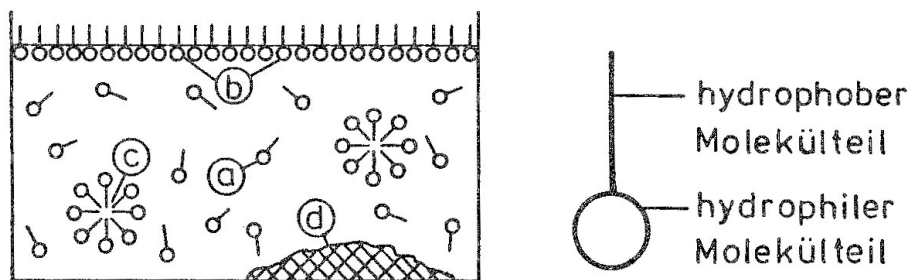


Abbildung 25: Möglichkeiten der Anlagerung von Tensiden nach ROTH [161]

Für die Stabilisierung von Mikroblasen sind zwei Formen von Bedeutung [161]:

1. An der Phasengrenzfläche Wasser-Luft lagern sich die Tensidmoleküle so an, daß die hydrophilen Teile in der Flüssigkeit gelöst bleiben und die hydrophoben Teile in die Luft ragen (in Abbildung 25 (b)). Dafür ist eine geringe Konzentration ausreichend.
2. Sind höhere Konzentrationen vorhanden, bilden sich aus den Einzelmolekülen Micellen (in Abbildung 25 (c)). Dabei sind die hydrophoben Bestandteile nach innen gerichtet, um einen Kontakt mit der Flüssigkeit zu vermeiden. Solche Micellen können als *nuclei* wirken.

Durch das Schrumpfen der Blasen bedingt durch den Laplace-Druck auf ca. 1 - 10 μm verlieren sie ihre spärliche Form. Vielmehr zeigen sie dann Beulen und Dellen [45] (Berech-

2 Stand des Wissens

nung der Mikroblasenform detailliert in [204] beschrieben), was schematisch in Abbildung 23 im vorherigen Abschnitt gezeigt ist.

Der Zeitraum, bis solche Hydrophobine eine Mikroblase stabilisieren können, liegt im Bereich von Tagen oder wenigen Wochen, abhängig von der Flüssigkeitsmatrix [30]. 1982 stellte YOUNT die Vermutung auf, daß in der Blasenhaut ein Vorrat an oberflächenaktiven Stoffen vorhanden sein muß [220]. Durch Aufnahmen mit Elektronenmikroskopen konnten YOUNT ET AL. diese bestätigen: sie fanden „Reservoir“, die die Fähigkeit von stabilisierten Mikroblasen, die Größe zu ändern, erlauben [219]:

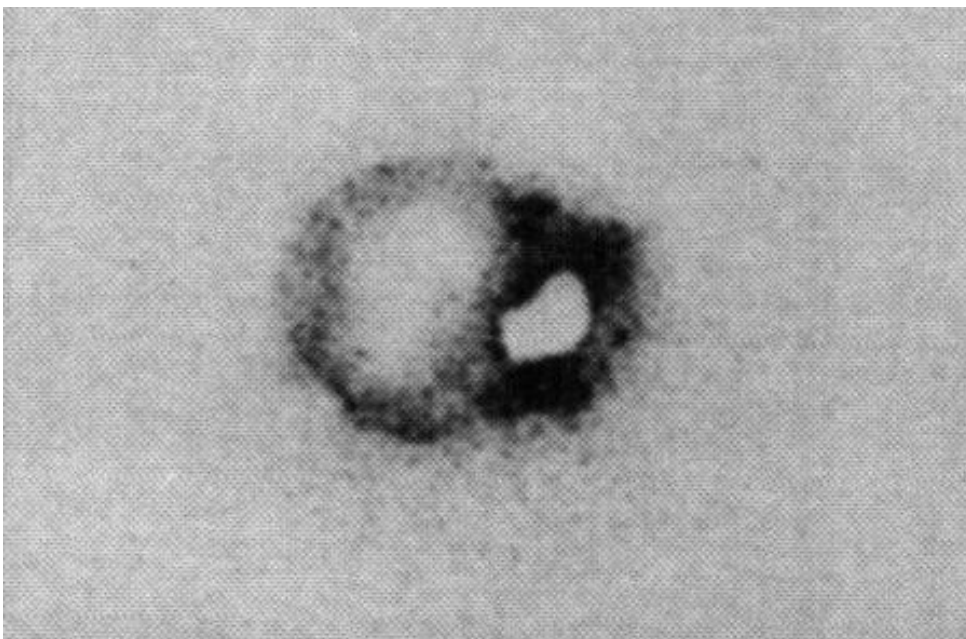


Abbildung 26: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Mikroblase mit „Reservoir“ aus YOUNT ET AL. [219]

Gelangen oberflächenaktive Fettsäuren mit der Membran einer stabilisierten Mikroblase in Berührung, so ziehen sie an den Flüssigkeitsmolekülen derer. Dies führt zu einer Verdünnung der Blasenhaut, was die Mikroblase destabilisiert. Folgende Abbildung 27 illustriert dieses Phänomen am Beispiel eines Öltröpfchens [122]:

2 Stand des Wissens

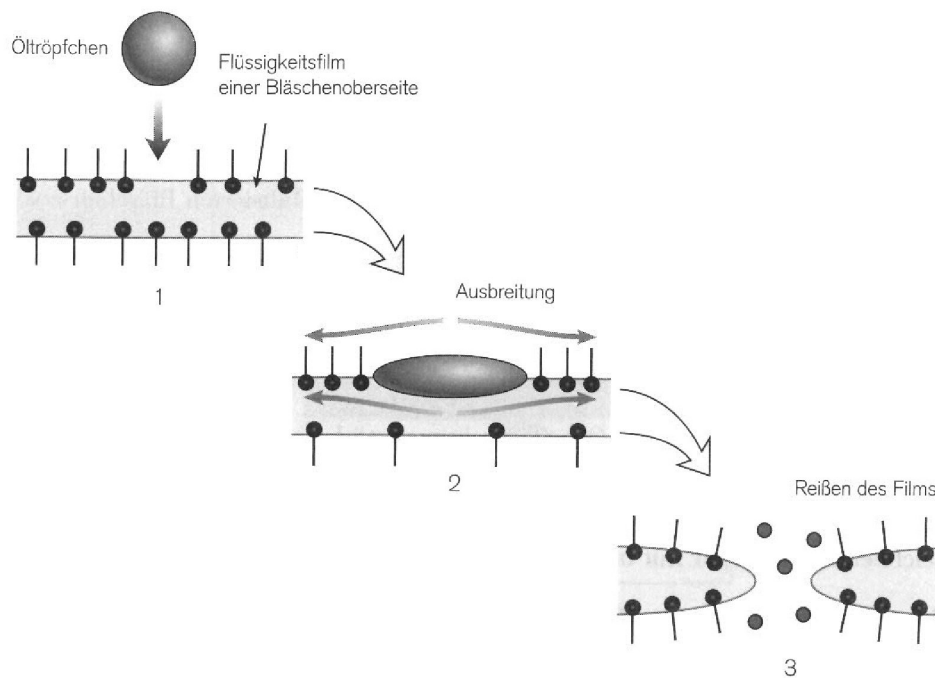


Abbildung 27: Reißen eines Flüssigkeitsfilms durch Öltröpfchen nach LIGER-BELAIR aus [122]

2.2.5.2 Stabilisierung von Mikroblasen durch Tenside

Tenside, die im Brauwesen zur Reinigung von Tanks oder Flaschen eingesetzt werden, können bei einer ungenügenden Entfernung in Leitungen oder gereinigten Gebinden verbleiben. Diese besitzen ähnliche Eigenschaften wie die in 2.2.5.1 beschriebenen Partikeln. Prinzipiell gehört diese Problematik durch die technologischen Grundlagen zum Bereich des sekundären Gushings, da das Phänomen nicht rohstoffbedingt ist. Aussagen von DACHS und NITSCHKE sprechen allerdings Tensiden eine für das sekundäre Gushing typische Wirkungsweise zu, da sie darin Kristallisationskeime für eine CO_2 -Entbindung nachweisen konnten [39]. Diese sehen JONES ET AL. als Katalysatoren, da sie die nötige Entbindungsenergie absenken [90]. ZEPF beschrieb hingegen Fettalkoholpolyglykolether, wie sie als Zusatz von Tensiden eingesetzt werden, durch ihre Oberflächenaktivität als Gushing-Auslöser. Seine Untersuchungen ergaben, daß die Länge des Fettsäurerests und die Anzahl der Glykoletherbausteine das ÜSV beeinflussen. Dabei wird davon ausgegangen, daß längere Kohlenstoffketten die hydrophobe Wirkung

2 Stand des Wissens

von Tensiden verstärken. Diese können in Kombination mit dem hydrophoben Teil der Moleküle und der damit verbundenen Oberflächenaktivität Mikroblasen stabilisieren [224]. Die Rolle der Tenside bzgl. der CO₂-Entbindung zeigt daher viele Gemeinsamkeiten mit dem primären Gushing, weil auch durch diese die Oberflächenspannung erniedrigt wird.

Werden die Blasen durch grenzflächenaktive Tenside stabilisiert, dann ist dies auf deren strukturelle Gemeinsamkeit des amphiphilen Charakters zurückzuführen. Dies bedeutet, daß diese Moleküle sowohl einen hydrophilen, als auch einen hydrophoben Molekülteil besitzen. In Abbildung 28 ist schematisch der hydrophobe Schwanzteil und der hydrophile Kopf gezeigt.

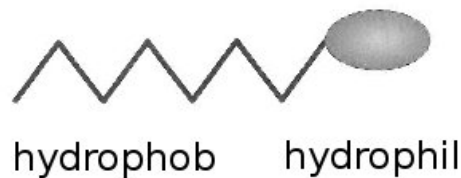


Abbildung 28: Schematischer Aufbau eines oberflächenaktiven Tensids [122]

In dieser Beziehung sind sie in ihrer Wirkweise den im vorhergehenden Absatz beschriebenen pflanzlichen Proteinen vergleichbar. Beim Gushing-Phänomen ist auch die Micellenbildung der Tensidmoleküle relevant. Mit ausreichender Konzentration richten sich die hydrophoben Molekülteile analog zu den Hydrophobinen nach innen, wodurch der Kontakt des Gases mit der flüssigen Phase vermindert wird. Diese so entstehenden Micellen können später auch als Blasenkeime wirken [161, 175].

CHRISTIAN ET AL. wandelten in einer Studie den MCT dahingehend ab, daß sie verschiedene Tenside unterhalb ihrer kritischer Micellenkonzentration karbonisiertem Wasser zugaben. Dabei konnten sie feststellen, daß nicht die CH-Kettenlänge dieser Moleküle sondern vielmehr die Konformation ihrer Kopfgruppe für das Auslösen des Gushings entscheidend war. Der Grund hierfür ist nach Aussage der Autoren im Micellenbildungsverhalten dieser Stoffe beim Schütteln zu finden, da CO₂-Moleküle in den hydrophoben Kern dieser hineindiffundieren. Ein horizontales Schütteln konnte den Prozeß des Partikelwachstums, der mittels der Ermittlung der PGV verfolgt wurde, beschleunigen, was die Anwesenheit von CO₂ voraussetzt [31].

2 Stand des Wissens

Nach DRENKHAN beruht diese Micellenbildung auf der „Pickering-Emulsion“: Hierbei lagern sich die mikro- oder nanometergroßen Teilchen an der Blasengrenzfläche an, so daß deren Oberfläche chemisch so modifiziert wird, daß sie partiell hydrophob sind. Ist die Dichte der Teilchen an der Grenzfläche ausreichend, so kann sich ein stabiler „Schutzpanzer“ ausbilden (s. Abbildung 29) [47].

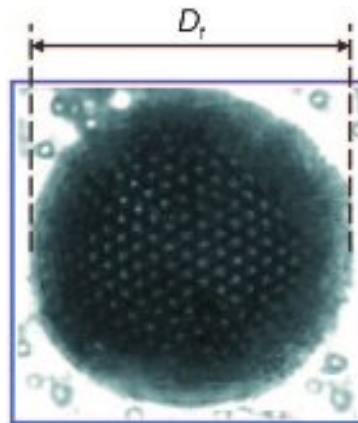


Abbildung 29: Durch Tenside ausgebildeter Schutzpanzer einer Mikroblase [47]

2.2.6 Vorgänge bei der Druckentlastung

Nach dem Henry'schen Gesetz (Gleichung 6) stellt sich nach ausreichender Zeit in einem geschlossenen System (hier: geschlossene Getränkeflasche oder -dose) ein Gleichgewicht zwischen den in der Flüssigkeit gelösten und den in der Gasphase vorhandenen Molekülen ein [41]. Wird dieses geschlossene System zerstört (Druckentlastung durch Öffnen der Flasche), so sinkt der Partialdruck der in der Gasphase gelösten Moleküle ab und das thermodynamische Gleichgewicht bricht zusammen [66, 72, 122]. Daraufhin dehnen sich die Gasreste in der Flüssigkeit gemäß dem Boyle-Mariott'schen Gesetz schlagartig aus:

$$\text{Boyle-Mariott'sches Gesetz (für } T, n = \text{const.): } p \cdot V = \text{const.} \quad (\text{Gleichung 9})$$

2 Stand des Wissens

Laut [Gleichung 9](#) muß bei einem Druckabfall das Volumen der Blasen anwachsen, was für eine Vergrößerung der Oberfläche sorgt. Die anfängliche Geschwindigkeit des Anwachsens ist gering, steigt aber mit einem größer werdenden Radius, da die Oberflächenspannung sinkt [[153](#)]. Die existenten Mikroblasen werden durch diesen Vorgang makroskopisch sichtbar. Nach LIGER-BELAIR bedeutet ein Aufstieg einer Blase im Champagner von 10 cm eine fast millionenfache Vergrößerung des Volumens (von 10 μm auf 1 mm) [[122](#)]. Im Bier ergibt sich durch den geringeren CO_2 -Gehalt eine etwa um eine Potenz geringere Vergrößerung. Der Druck in der aufsteigenden Blase ist dabei die Summe aus atmosphärischem Druck, dem hydrostatischen Druck (s. [Gleichung 10](#)) und dem Laplace-Druck (s. [Gleichung 8](#)).

$$\text{hydrostatischer Druck in einer Blase: } p_{\text{Blase}} = p_{\text{stat}} + p_{\text{stau}}(h) \quad (\text{Gleichung 10})$$

mit p_{stat} als dem statischen Druck und $p_{\text{stau}}(h)$ als dem von der Höhe abhängenden Staudruck. Dieser wiederum errechnet sich folgendermaßen:

$$\text{Staudruck: } p_{\text{stau}}(h) = p_{\text{atm}} + h \cdot \rho \cdot g \quad (\text{Gleichung 11})$$

mit p_{atm} als atmosphärischem Druck und h als der Höhe [[11](#)].

Der Druck des in der Flüssigkeit gelösten Gases wird aber nicht sofort auf den Sättigungsdruck p_{CO_2} (CO_2 -Konzentration in der Luft: 0,038 %) absinken. Vielmehr stellt sich ein thermodynamisches Ungleichgewicht ein, d. h. die Flüssigkeit ist mit Gas übersättigt, welches sich nur langsam entbindet, bis wieder ein neues Gleichgewicht entsteht [[54](#), [218](#)].

Bei ruhender Flüssigkeit und bei fehlenden Kondensationskeimen erfolgt die Nachlieferung an CO_2 -Molekülen durch Diffusion [[175](#)]. Die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen ist bei diesem Vorgang nicht von der Menge des Gases, sondern von der Blasengröße und den Stoffeigenschaften der Flüssigkeit abhängig. Je tiefer sich die Blase bei ansonsten gleichen Parametern in der Flüssigkeit befindet, desto kleiner wird sie aufgrund des Drucks. Nach LUBETKIN bewirken 10 cm mehr Tiefe einen Anstieg von 1 % Umgebungsdruck und einen um 0,3 % kleineren Radius [[128](#)]. Detaillierte Berechnungsmethoden können den Untersuchungsergebnissen von PAHL und ÖZKURT sowie EPSTEIN und PLESSET entnommen werden [[48](#), [149](#)].

2 Stand des Wissens

Zum Phänomen des Gushings kommt es, wenn genügend stabilisierte Mikroblasen mit kritischem Durchmesser vorliegen, d. h. sie eine Größe haben, daß sie beim Öffnen der Flasche durch den Druckabfall sofort anwachsen. Wenn die elastische Blasenhaut durch Partikeln unter Druck stabilisiert wurde, ist der Widerstand zu gering, um bei der Druckentlastung die Blase in ihrer Größe zu halten. In diesem Fall wirken die Mikroblasen als *nuclei*, an denen eine intensive Entbindung des CO₂ stattfindet. Wächst die Blase an, so zerreißt folglich die Blasenhaut und die Mikroblase wächst während ihres Aufstiegs zur Flüssigkeitsoberfläche weiter an. Die so wachsende Phasengrenzfläche gasförmig/ flüssig begünstigt den Stoffübergang von CO₂ aus der Flüssigkeit in die Blase [36, 52, 89, 120, 218], so daß nach GUGGENBERGER und KLEBER eine Eigenverstärkung eintritt [72].

Die vom Platzen übrig bleibenden Proteinf Fragmente der Blasenhaut exponieren die hydrophobe Innenseite dann zur wässrigen Umgebung hin. Daher entstehen in großer Zahl zusätzliche hydrophobe Kondensationskeime für eine weitere CO₂-Entbindung [45, 72, 89, 120, 143, 198, 220].

Aufgrund der Verarmung der Grenzschicht an CO₂ kommt es jedoch relativ schnell zu einer Ruhephase, in der die Bläschen nur langsam wachsen. Gespeist werden sie ausschließlich durch die Diffusion von CO₂ aus dem Inneren der Flüssigkeit. Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die relativ langsame Diffusionsgeschwindigkeit, die vom Diffusionskoeffizienten und vom CO₂-Gehalt des Getränks abhängt. Wenn die Bläschen eine Größe von 10⁻³ cm bis 10⁻² cm im Durchmesser erreicht haben, setzt der Auftrieb ein, der eine stetig zunehmende Vermischung der Flüssigkeit zur Folge hat. Der durch die relativ langsame Diffusion verursachte Konzentrationsgradient in der Umgebung der Bläschen verschwindet, was die CO₂-Diffusion in die Bläschen wieder beschleunigt. Die Gasentbindung findet nun fast ausschließlich im Inneren der Flüssigkeit statt, was das Volumen der Bläschen merklich vergrößert. Dadurch kommt es zum Überschäumen der Flüssigkeit aus der Flasche. Ein solcher Vorgang findet nur an Mikroblasen statt, die nach der Druckentlastung ein für einen Auftrieb genügend großes Volumen haben [72, 120, 122].

FRIEDEL beschreibt die Schritte bei der Druckentlastung mit folgender schematischer Darstellung (s. Abbildung 30) [55]:

2 Stand des Wissens

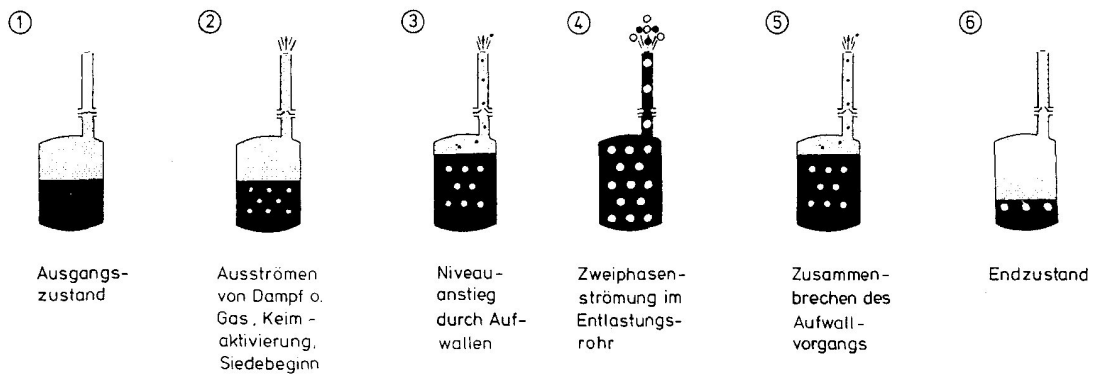


Abbildung 30: Vorgänge während der Druckentlastung nach FRIEDEL [55]

1. Im Ausgangszustand befindet sich das unter Druck stehende Gemisch aus Flüssigkeit und darüber befindlicher Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht.
2. Bei einer Druckentlastung strömt das Gas aus und der Systemdruck fällt schlagartig ab. Da die flüssige Phase zu träge ist, um durch eine plötzliche Temperaturabsenkung der Zustandsänderung zu folgen, wird sie im Vergleich zum fallenden Systemdruck überhitzt. In diesem Zeitintervall (Entlöseverzugszeit) erfolgt die Aktivierung von Kondensationskeimen in der überhitzten Flüssigkeit, um das durch den Druckabfall entstandene Ungleichgewicht wieder auszugleichen.
3. Mit dem Ablauf dieser Entlöseverzugszeit setzt eine heftige Entspannungsverdampfung an der Phasengrenze und an den Behälterwandungen ein. Durch die aufsteigenden Blasen kommt es zum Aufwallen der Flüssigkeit.
4. Wird die Behälterverengung (beim Gushing: Flaschenhals) erreicht, tritt ein Zweiphasengemisch aus Gas und Flüssigkeit aus.
5. Die anfängliche Überhitzung baut sich durch die Nachentlösung ab. Durch ein Abschwächen der Entspannungslösung bricht das aufwallende Gemisch zusammen und es strömt nur noch Gas ab.
6. Durch den nun erfolgten Druckausgleich sind Entspannungsverdampfung und Dampfausströmung zu Ruhe gekommen; der Endzustand wurde erreicht.

2 Stand des Wissens

Nach GEYS ist die Oberflächenspannung und die Viskosität des übergeschäumten Bieres niedriger als die des nicht übergeschäumten. Auch konnte er eine in erstgenanntem einen höheren Stickstoffgehalt ermitteln [65].

Es werden allerdings nicht alle Mikroblasen nach der Druckentlastung in der hier beschriebenen Weise anwachsen. Kleinere Mikroblasen, die eine kritische Mindestgröße nicht erreicht haben, bleiben in der Flüssigkeit schweben und bilden erneut potenzielle Gasentbindungspunkte, die im Folgenden für die Gasentbindung im Inneren der Flüssigkeit verantwortlich sein können (s. dazu auch Abbildung 32 auf S. 74) [72, 218].

Beim Aufstieg der Blasen werden die oberflächenaktiven Moleküle durch die von der Auftriebskraft hervorgerufenen Scherkraft zum unteren Teil der Blase transportiert. Dadurch kommt es zu einer höheren Stoffbelegung in diesem Teil (s. Abbildung 31).

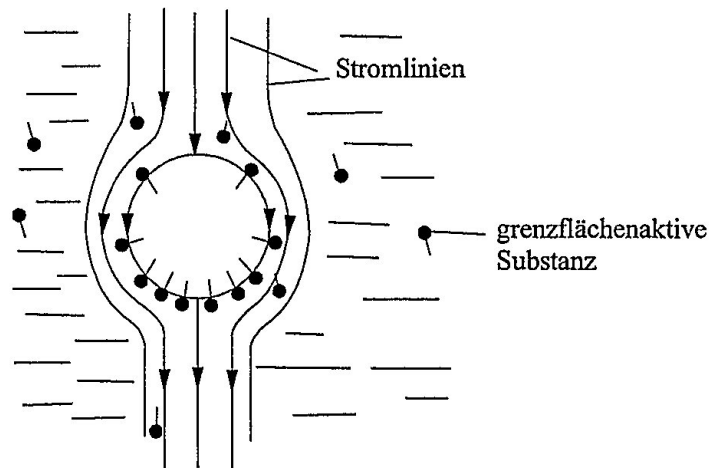


Abbildung 31: Verhalten von gelösten grenzflächenaktiven Substanzen im System Gasblase/ Flüssigkeit [149]

Diese veränderte Belegung der Blasengrenzfläche bewirkt einen gegen die Aufstiegsrichtung gerichteten Grenzflächenspannungs-Gradienten, der die Beweglichkeit der Oberfläche verringert und die Hydrodynamik der Grenzfläche hemmt. Dadurch stellt sich ein ruhigerer (geradlinigerer) Blasenanstieg ein, der zur Abnahme der Aufstiegs geschwindigkeit führt. Dabei gelten für die Aufstiegs geschwindigkeit von Blasen bis zu einem Durchmesser von 1,5 mm in diesem Bereich die Gesetze der Festkörperumströmung, da Blasen in dieser Größe noch als kugelig angesehen werden können. An zitierten Literaturstellen finden sich auch Berech-

2 Stand des Wissens

nungsmöglichkeiten für Auftriebsgeschwindigkeiten und -verhalten bei Blasen unter anderen Systembedingungen [111, 149].

Detaillierte Beschreibungen der Physik und des Chemismus bei der Blasenbildung sowie der „Lebenszyklus“ einer Blase finden sich bei LIGER-BELAIR [120]; die CO₂-Entbindung ist ausführlich bei GUGGENBERGER und KLEBER erläutert [72]. Generell gilt, daß dabei physikalische Prozesse immer wichtiger sind als chemische [163].

Mit der Betrachtung des kritischen Blasendurchmessers kann auf die für das Gushing verantwortlichen Partikelfractionen geschlossen werden. Ein Blasenkeim muß eine bestimmte Mindestgröße besitzen (abhängig von den Systembedingungen), sowohl wenn er an Feststoffpartikeln oder als stabilisierte Mikroblase vorliegt. Andernfalls könnte er nach dem Absenken des Systemdrucks, wo sich die Blase schlagartig ausdehnt, nicht aktiv werden. Der Blasendurchmesser bedingt auch den Innendruck, der sich vom Gleichgewichtsdruck des Behälters unterscheidet. Dieser wiederum ist vom Stoffsystem, der CO₂-Konzentration und der Temperatur abhängig und daher nicht konstant [122]. Der kritische Blasendurchmesser ist genau dann erreicht, wenn nach Absenkung des Systemdrucks der vorhergehende Gleichgewichtsdruck unterschritten wird [50].

FISCHER ET AL. errechneten mit der Laplace-Formel (Gleichung 12) den kritischen Blasendurchmesser $d_{Bl,krit}$ für das System Wasser/ CO₂ mit einem Überdruck von $p_{\bar{u}} = 4,0$ bar, einer Oberflächenspannung $\sigma_{H_2O} = 72,75$ mN/m und einer Entspannung auf Atmosphärendruck p_{at} :

$$\text{kritischer Blasendurchmesser: } d_{Bl,krit} = 4 \cdot \frac{\sigma_{H_2O}}{(p_{\bar{u}} - p_{at})} \quad (\text{Gleichung 12})$$

Bei einem Einsatz von Latexkügelchen (errechneter $d_{Bl,krit} \cong 1,0$ µm; Verwendung von Latexkügelchen mit $d_1 = 0,9$ µm; $d_2 = 1,1$ µm) konnte keine schlagartige CO₂-Entbindung induziert werden, so daß diese Partikelform nicht als Entbindungskeim dienen konnte. Auch Kieselgur, Aktivkohle und PVPP konnten in einer reinen karbonisierten Wasserlösung nicht zum Überschäumen führen [51].

2 Stand des Wissens

FISCHER berechnet für Blasen mit drei verschiedenen Durchmessern (100 nm, 200 nm und 220 nm; s. Abbildung 32) bei einem Systemdruck von $p = 4$ bar (Gleichgewichtszustand) das Anwachsen bei der Druckentlastung durch Diffusion von CO_2 :

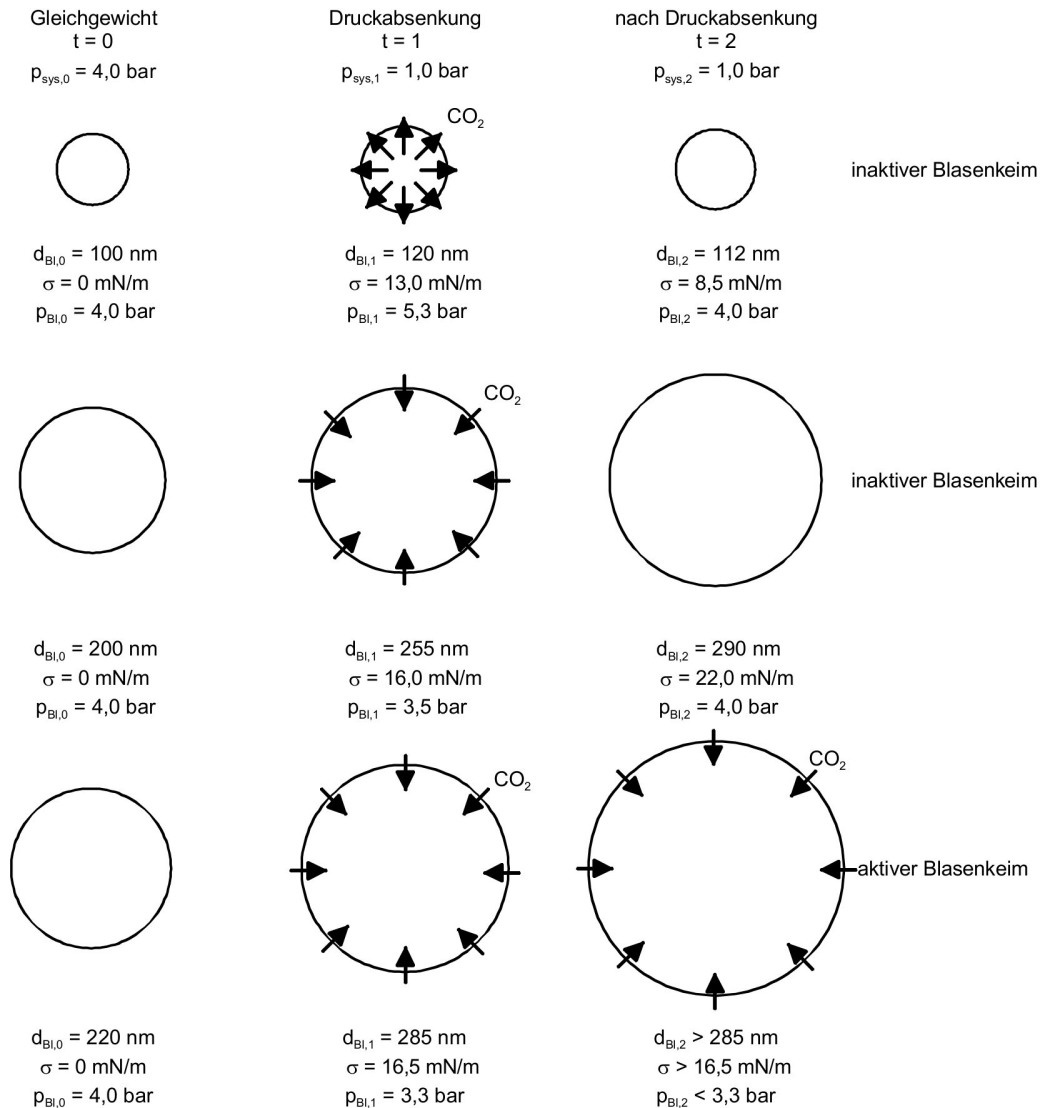


Abbildung 32: Aktivität von Blasenkeimen bei unterschiedlichen Ausgangsdurchmessern nach FISCHER [50]

Wird ein kritischer Blasendurchmesser im Gleichgewicht ($t = 0$) unterschritten, bleiben die Keime inaktiv. Dies bedeutet, daß sie nach der Druckentlastung ($t = 2$) bei der Flaschenöffnung

2 Stand des Wissens

nicht anwachsen. Daraus ist ersichtlich, daß ein vom Systemdruck abhängiger Mindestblasendurchmesser gegeben sein muß, damit der Blasenkeim aktiv wird. Dabei können schon geringfügige Änderungen der chemischen Zusammensetzung des Bieres wie bei der Alterung durch Oxidation die Matrix derart verändern, daß Blasen einerseits verschwinden oder andererseits von einem unkritischen Bereich heraus stabilisiert werden [43, 52]. Diesen Aspekt konnten VAAG ET AL. nicht bestätigen [201].

Experimentell konnte ein solcher Verlust des Gushingverhaltens beispielsweise von SCHUMACHER festgestellt werden, wo Fruchtsaftschorlen diese Eigenschaft nach etwa 2 - 3 Monaten verloren [174, 175]. Beim Bier machten MUNAR und SEBREE identische Beobachtungen [135]. Im Gegensatz dazu konnte SCHILDBACH bei Bier Gushing beobachten, das nach zwei Wochen stärker als nach vier Wochen war [170]. Eine mögliche Deutung für beide Phänomene, also ein schwächer und stärker werdendes Gushing, kann bei WÜRDIG und MÜLLER bezüglich der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Blasenhaut gefunden werden: Bekanntermaßen können sich bei der Alterung durch Oxidationsvorgänge Eiweiße in der Blasenhaut verändern, wodurch das Gushing-Potenzial mit der Zeit abnimmt. Dagegen sind in frischen Bieren die Blasenhäute durch eine höhere Anfangskonzentration schwerer, so daß diese Konglomerate eher zum Absetzen neigen. Diesbezüglich ist in der Flüssigkeit anfangs weniger kritische Oberfläche vorhanden, weshalb das Gushing dabei geringer ausfällt und erst mit der Zeit (nach Einstellung eines Gleichgewichts) zunimmt [218].

Wird durch einen Pasteurisationsschritt das Bier erwärmt, so dehnt sich das Volumen bis zu einer Temperatur von 60 °C nur vernachlässigbar aus [50] (s. dazu auch Abschnitt 2.2.4.1). Enthaltene Gas wird aber durch die Wärme ausgetrieben und geht beim Abkühlen wieder in Lösung [129], wobei das Volumen des CO₂ (gasförmig im Kopfraum oder als Mikroblase) als annähernd konstant angesehen werden kann. Der Druckanstieg in den Mikroblasen kann folglich mit einer Umwandlung von Gleichung 9 zu Gleichung 13 abgeschätzt werden, wo das Produkt aus Druck und Volumen im gasförmigen Zustand proportional zur Temperatur ist:

$$\text{Berechnung des Druckanstiegs in Mikroblasen: } \frac{P_T \cdot V_T}{P_{273} \cdot V_{273}} = \frac{T}{273} \quad (\text{Gleichung 13})$$

2 Stand des Wissens

P_T und V_T sind dabei Druck und Volumen innerhalb der Mikroblase bei der Temperatur T (in K); P_{273} und V_{273} sind Druck und Volumen innerhalb der Mikroblase bei 0 °C ($\hat{=}$ 273 K). Da sich das Volumen des gasförmigen CO_2 während der Pasteurisation in der geschlossenen Flasche nur minimal verändern kann, ist V_T/V_{273} als ≤ 1 anzusehen. Mit diesem Quotienten lässt sich Gleichung 13 folgendermaßen umformulieren [41]:

$$\frac{P_T}{P_{273}} \geq \frac{T}{273} \quad (\text{Gleichung 14})$$

Aus Gleichung 14 läßt sich eine gushingreduzierende Wirkung durch eine Erwärmung der Flüssigkeit ableiten. Dabei gibt es zwei verschiedene Erklärungsmodelle: Einerseits könnte es durch einen Temperaturanstieg zur Vergrößerung kritischer Stickstoffe kommen, so daß diese über einen kritischen Bereich hinaus anwachsen. Andererseits könnten durch einen mit der Erhitzung verbundenen Temperaturanstieg kritische Mikroblasen in einen unkritischen Bereich schrumpfen [22, 50, 94, 110]. Die Pasteurisation kann aber je nach anderen Faktoren (wie etwa dem Reduktionspotenzial, der Konzentration von Metallen und Luft sowie der Aktivität von Enzymen) das Gushing begünstigen oder hemmen [10]. WINDISCH, LÜERS und BRENNER nehmen an, daß es durch die Denaturierung von Eiweißen zu einer Veränderung des Dispersitätsgrades kommt und durch eine geringere Kohlensäurebindefähigkeit das Gushing begünstigt wird [22, 129, 211]. GJERTSEN ET AL. konnten diese Ergebnisse nicht bestätigen [67].

2.3 Vorhersagbarkeit des Gushings mittels Testverfahren

Seitens der Malz- und Brauindustrie besteht seit dem Auftreten des ungewollten Überschäumens eine große Nachfrage nach der Entwicklung von zuverlässigen und reproduzierbaren Gushing-Tests zur Rohstoffbeurteilung und Risikovorhersage. Seit etwa 20 Jahren wurden deshalb im Rahmen der WiFö Prognosemethoden zur Vorhersagemöglichkeit entwickelt, wobei allerdings früh klar wurde, daß bei der Matrix Bier keine einzelnen Stoffe singular betrachtet werden dürfen. Ferner stehen bekanntermaßen den Promotoren immer auch Inhibitoren entgegen, weshalb das Gushing-Potenzial eines Bieres immer als das Resultat des Zusammenspiels beider zu verstehen ist [6, 14, 213]. Daraus ergibt sich, daß es derzeit keinen validierten

2 Stand des Wissens

Gushing-Test gibt, der zwischen verschiedenen Laboren reproduzierbar, schnell durchführbar und zuverlässig ist. Durch die mangelnde Vergleichbarkeit unterschiedlicher Labore, wo beispielsweise identische Malze von unkritisch bis sehr problematisch eingestuft wurden, kam es auch in der Vergangenheit zur Verwerfung von Tests [139, 200]. Ein Beispiel dafür ist in Quelle [73] gegeben.

Hauptprobleme der meisten Methoden sind die mangelnde Homogenität und Repräsentativität der analysierten Probe, da verhältnismäßig kleine Muster von ca. 100 g häufig keine ausreichend genaue Gesamtsituation der zum Brauen eingesetzten Charge aufgrund von Ungleichmäßigkeiten (Mischungen in Silos usw.) wiedergeben können [160]. Auch bedeutet ein existentes Gushingpotenzial des Malzes nicht zwingend, daß das fertige Bier tatsächlich überschäumt, weil viele technologische Schritte in der Brauerei darauf noch Einfluß nehmen [57, 86]. Gerade die Bestimmung eines Grenzwerts, der gefährdete von ungefährdeten Partien trennen soll, ist schwierig, da die Übergänge fließend sind [43].

Da dieser Themenbereich eher der naßchemischen Laboranalytik zuzuordnen ist, soll lediglich eine Übersicht samt kritischer Beurteilung gängiger Verfahren aufgezeigt werden. Grundsätzliche Faktoren bei den Tests für die Ermittlung des ÜSV sind [198]:

- Dauer und Temperatur bei der Lagerung des fertigen Bieres vor dem Test
- Intensität, Dauer und Temperatur des Schüttelns vor dem Öffnen
- Länge und Ruhephase nach dem Schütteln vor dem Öffnen
- Temperatur beim Öffnen

Die Effekte dieser Faktoren wurden bereits früh von HELM und RICHARDT 1938 erforscht [80]. Eine zusammengefaßte Gegenüberstellung verschiedener Gushingstests findet sich bei AMAHA und KITABATAKE [6] und CASEY [28]. Im Folgenden werden die bekanntesten und am häufigst eingesetzten Gushing-Tests näher beschrieben.

2.3.1 Auszählen roter Körner

Bei einer Infektion mit *Fusarium sp.* ergibt sich eine charakteristische Rotfärbung befallener Körner durch Naphtoquinon Pigmente [58] (s. Abbildung 33), weshalb zur Risikoeinschätzung schon früh das Auszählen dieser gefärbten Körner vorgeschlagen wurde.



Abbildung 33: Durch Fusarien verursachte Rotfärbung auf Gerstenmalzkörnern

Nach SCHWARZ ET AL. haben diese eine erhöhte Aktivität an β -Glucanasen und Proteasen [182]. Ab einem Richtwert von 5 roten Körnern in 100 g Malz wird von einem starken Gushingrisiko ausgegangen [205]. Es finden sich in der Literatur aber auch andere Grenzwerte (0 - 20 rote Körner pro 200 g Malz [110]; weniger als 2 % bis hin zu mehr als 50 % [152]). Allerdings ist der Umkehrschluß, daß ein von roten Körnern freies Malz kein Gushing auslösen kann, nicht zulässig. Die Färbung stellt lediglich eine Begleiterscheinung der Infektion bei feuchter Witterung dar, weshalb auch bei normalem Aussehen oder einer leichten Schwarz-Färbung Chargen mitunter riskant sein können [43, 135, 141, 160]. Ferner korreliert das Befallsstadium nicht mit dem ÜSV [17, 179, 205]. Auch gilt es zu bedenken, daß es einer guten Expertise bedarf, die rot-relevanten roten Körner von den unbedenklichen zu unterscheiden [110], was durch REM-Aufnahmen vereinfacht werden kann [141].

2 Stand des Wissens

Daß die rein optische Kontrolle nicht immer das tatsächliche Gefahrenpotenzial widerspiegelt, zeigt ein Beispiel von ZARNKOW: In Mälzungs- und Brauversuchen, wo bis zu 300 rot-relevante Körner in 100 g Malz gezählt wurden, kam es zu keiner auffälligen Gushing-Neigung [223]. Das belegt zum einen, daß hier ein besonderes Augenmerk auf Art und Stärke des Befalls gelegt werden muß und zum anderen, daß diese Methode für eine verlässliche Vorhersagbarkeit untauglich ist. Nichtsdestotrotz muß ein hoher Anteil von Verfärbungen als Alarmzeichen gesehen werden, da dann die Wahrscheinlichkeit des Übersäumens größer ist und damit auch eine höhere Konzentration an Mykotoxinen (vgl. Abschnitt 2.3.4) einhergeht.

2.3.2 Weihenstephaner Test

Da dieser Gushingschnelltest unter der Leitung von Prof. DONHAUSER in Weihenstephan entwickelt wurde, ist er auch unter dem Namen „Donhauser Test“ bekannt. Er hat die Ermittlung des ÜSV eines karbonisierten Malzauszuges zum Prinzip. Hierbei wird aus Feinschrot mittels Extraktion, Kochung und Filtration eine Würze erzeugt (Stammwürze (StW)-Konzentration 12 Grad Plato $\hat{=}$ Gewichts-/ Gewichts-% ($^{\circ}$ P)). Nach der Abtrennung des Kühltrubs wird ein CO₂-Gehalt von 9 g/l eingestellt und die Flüssigkeit in Halb-Liter-Flaschen gefüllt. Nach einer 2-tägigen Lagerung wird die Übersäummenge ermittelt. Mit folgendem Bewertungsschema (s. Tabelle 3) werden die Proben in die drei Bereiche „stabil“, „labil“ und „instabil“ eingeteilt [43]:

Tabelle 3: Bewertungsschema für den Weihenstephaner Test [43]

Gushingverhalten	stabil	labil	instabil
ÜSV [ml]	0 - 10	11 - 30	> 30

Bei diesem Test müssen die gushingauslösenden Faktoren bereits im Malz vorhanden sein. Durch die folgenden Bedingungen wird die Tendenz zum Übersäumen forciert:

- intensive Extraktion aller Kornteile durch Verwendung von Feinschrot
- keine Filtration oder Stabilisierung
- hoher CO₂-Gehalt
- Öffnung bei erhöhter Temperatur (Raumtemperatur)
- physikalische Belastung (Bewegung und Durchmischung) vor dem Öffnen

2 Stand des Wissens

Eine detailliertere Beschreibung des Ablaufs ist in erwähnter Literaturquelle zu finden.

Nach ZAPF ET. AL verstärkt in diesem Test ein Kochen der Proben das ÜSV [221]. Eine Gegenüberstellung dieses Verfahrens von ILBERG ET AL. mit einer alternativen Vorhersagemethode namens „MCT“ (vgl. Abschnitt 2.3.3) ergab, daß erstgenannter in der Regel sensibler auf kritische Chargen reagiert [86].

2.3.3 Modifizierter Carlsberg Test

Im Rahmen des *European Brewery Convention* (EBC)-Kongresses in Oslo 1993 wurde ein neuer Schnelltest namens „modifizierter Carlsberg Test“ für die Gushing-Vorhersage vorgestellt. Da gebrautes Bier für solch einen reproduzierbaren Test keine ausreichend konstante Grundlage darstellen kann, wird Bonaqua® von Coca Cola™ als gleichbleibende Matrix eingesetzt. Dieses Tafelwasser hat auch aufgrund des hohen CO₂-Gehalts eine höhere Sensitivität gegenüber eines Übersäuerns. Dazu wird eine definierte Menge Malzextrakt zugegeben, die Mischung anschließend geschüttelt und das ÜSV ermittelt. Das Ergebnis ist von der Malzzerkleinerung, dem Schütteln, der Flaschenform und der Öffnungstechnik abhängig. Eine genauere Beschreibung findet sich bei RADAU ET AL. [158].

Im Zuge der bereits erwähnten Erntesituation 2007, wo durch sehr trockene Aprilmonate und darauf folgende niederschlagsreiche Mai-, Juni- und Juliwochen eine für Fusarien günstige Infektionsbedingung bestand, stellte RATH Veränderungen bei den Ergebnissen des MCT fest: Die Malze zeigten bedeutende Anstiege der mittleren Übersäuervolumina im Vergleich zu den vorhergehenden Jahrgängen. Eine spätere großtechnische Verarbeitung bestätigte das in den Rohstoffen schon vorhandene Gushing-Potenzial. Daher wird dieser Test bis dato als empfindliches Instrument angesehen [160], der zudem noch ein geringes Probevolumen (5 - 10 ml) benötigt und schnell (72 h) durchgeführt werden kann. Entscheidend ist aber weniger die Menge, sondern vielmehr die Konzentration an gushing-auslösenden Substanzen, da Hydrophobine in einer Mindestmenge vorhanden sein müssen [32, 33]. Bei einem Verschnitt mit 10 % gushing-negativer Würze konnte ein vorher starkes Gushing unterdrückt werden [33]. Die Reproduzierbarkeit nimmt mit steigendem Gushingpotenzial zu [158].

2 Stand des Wissens

Der MCT weist den Nachteil auf, daß sich zwar innerhalb eines Labors eine gute Reproduzierbarkeit ergab, in einem Ringversuch allerdings eine identische Malzcharge von unkritisch bis hochriskant eingestuft wurde. Dies läßt sich damit begründen, daß die Mitteleuropäische Brau- und Analysenkommission (MEBAK) in ihrer hierfür herausgegebenen Analysenvorschrift Laborausstattung und Durchführung nicht exakt beschreibt. Ferner wird die Dauer kritisiert, da die komplette Untersuchung mehrere Tage benötigt [160].

Eine Forschergruppe an der TU / VLB Berlin entwickelte den MCT weiter und vergab dabei den Namen „zweifach modifizierter Carlsberg Test (M²CT)“. Im Vergleich zum MCT wird hier Feinschrot und Kongreß-/ Brauereiwürze verwendet. Dieser zeigt laut den Autoren ein größeres ÜSV und daher eine höhere Empfindlichkeit. Sie konnten auch eine direkte Korrelation zwischen dem M²CT und dem Hydrophobin bzw. DON-Gehalt des Malzes feststellen [57].

2.3.4 Mykotoxingehalte

Bei der Infektion von Gerste werden durch Schimmelpilze stammabhängig Mykotoxine wie DON, ZEA oder das T2-/ HT2-Toxin ausgeschieden (*F. graminearum* produziert dabei weitaus mehr *F. culmorum*). Diese werden während des Mälzens gebildet und können den Brauprozess überstehen, auch wenn die Schädlinge selber abgetötet werden [16, 21, 105, 117, 179, 182, 215]. Gersten mit einem hohen DON-Gehalt führen in der Regel auch zu Malzen mit hohen DON-Gehalten [181, 183]. Dabei besteht keine unterschiedliche Verteilung hinsichtlich der Korngröße, da dieses Pilzgift in den Spelzen kaum vorkommt. Das Weichen verringert die Konzentration an Mykotoxinen signifikant [180]. Durch die Mykotoxine werden auch die α -Amylase-Aktivität und der α -Amino-Stickstoff vermindert, was zu einem schlechteren Hefewachstum führt [106]. Ein Konzentrationsverlauf während des Mälzens findet sich in gegebener Literaturstelle [180]. Beim Vergleich zwischen verschiedenen Brauereien konnte von KOSTELANSKA ET AL. keine Korrelation ausgemacht werden [105].

Im fertigen Bier finden sich diese Gifte im ppb-Bereich wieder [215], wobei durch Infektionsgrad und Verarbeitungsweise kaum eine Vorhersage getroffen werden kann. Ubiquitär sind DON-3-Glc und acetylierte Formen des DON vorhanden, wobei ein erhöhter Malzeinsatz mit erhöhten Konzentrationen einher geht. Laut SCHWARZ ET AL. werden 80 - 93 % des im Malz

2 Stand des Wissens

vorhandenen DON ins Bier transferiert. ZEA konnte aufgrund der Löslichkeit im Bier nicht mehr detektiert werden. Generell gilt, daß durch die Verdünnung im Brauprozeß der Gehalt im Malz etwa 10-fach so hoch wie im Bier ist [105].

Durch *F. graminearum* bzw. *F. culmorum* wird auf dem Feld durch ungünstige Witterungsbedingungen die Krankheit *Fusarium Head Blight* (partielle Weißährickeit) (FHB) ausgelöst, das neben einer Belastung mit Pilzgiften auch zu kleineren Körnern und einem damit verbundenen Ausbeute-Verlust führt [130, 132, 151, 156, 181, 183, 192]. Besonders betroffen waren Ernten in den USA und in Osteuropa [87]. Es kann sowohl Gerste als auch Weizen davon betroffen werden [16], was das Getreide aus qualitativen Gründen für den Braurozeß unbrauchbar macht [151]. Ferner werden bei einer Infektion vom Schädling Zellwand-degradierende Enzyme und Proteasen gebildet, die zu weiteren Qualitätsveränderungen wie Umsetzungen im Endosperm, führen [182, 183]. MA ET AL. fanden eine positive Korrelation zwischen FHB und dem DON-Gehalt [130], was aber von HILL ET AL. aufgrund von Witterungseinflüssen nicht so gesehen wird [82]. Zum FHB kommt es bei langen Phasen hoher Feuchtigkeit und hohen Temperaturen auf dem Feld [16, 132], vor allem bei der Reife [156].

Durch derartige Infektionen ergab sich bei SCHWARZ ET AL. der Ansatz, über den Nachweis gebildeter Mykotoxine auf die Fusarien-Aktivität und somit das Gushing-Risiko zurückzuschließen, was in einer ersten Versuchsreihe gut korrelierte. Die Autoren ermittelten dabei den Grad des Befalls: Je höher dieser war, desto größer war das ÜSV [179, 183]. Da aber auch Malze mit einer geringen Belastung an Mykotoxinen zu einem stark gushendem Bier führen können, wird dieser Methode derzeit kaum noch Beachtung geschenkt. Es wird vermutet, daß eine Korrelation zwischen der Konzentration an Mykotoxinen und dem ÜSV nur bei bestimmten Anbaugebieten zutrifft [127]. Begründet ist dies durch einen nicht gegebenen Zusammenhang zwischen der Mykotoxin- und Hydrophobin-Produktion relevanter Mikroorganismen, was sich bei der Analyse durch RATH von 300 Malzen in einem niedrigen Korrelationskoeffizienten (r) von 0,30 äußerte (s. Abbildung 34) [160]:

2 Stand des Wissens

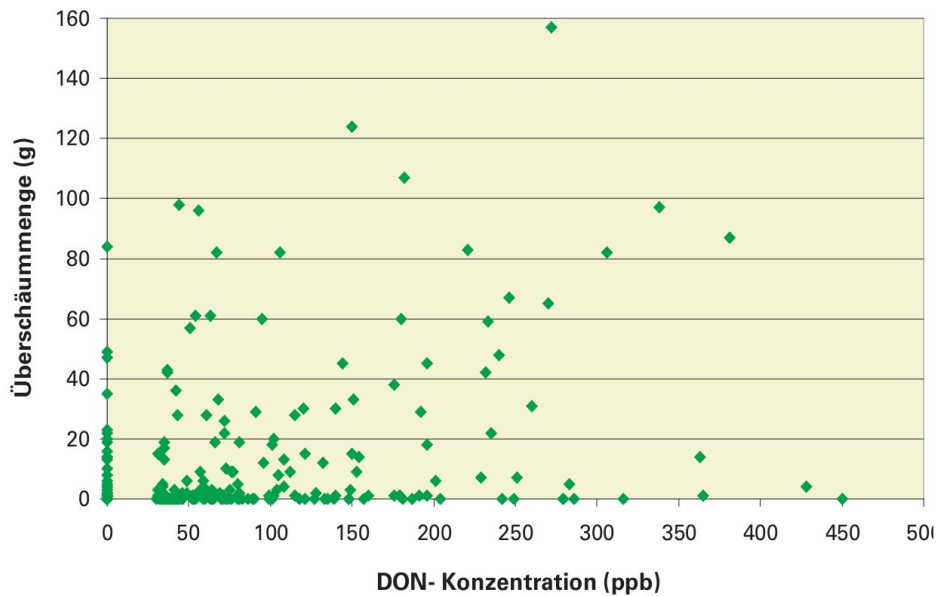


Abbildung 34: Zusammenhang zwischen der DON-Konzentration von Handelsmalzen und deren Gushing-Potenzial im MCT [160]

SARLIN ET AL. konnten weder einen Zusammenhang zwischen dem DON-Gehalt und der mittels ELISA gefundenen Hydrophobinmenge (s. dazu Abschnitt 2.3.5), noch mit dem Gushing-Volumen feststellen [165, 167, 168], was auch von AASTRUP, BELLMER sowie MUNAR und SEBREE bestätigt wurde [3, 17, 135]. Nach HILL ET AL. produzieren verschiedene Fusarien-Stämme unterschiedliche Gehalte an DON [82]. Mittlerweile herrscht Einigkeit darüber, daß Mykotoxine wie DON kein Gushing auslösen [179].

In einer weiteren Arbeit konnten SARLIN ET AL. mittels einer *Polymerase Chain Reaction* (Polymerase-Kettenreaktion) (PCR) den DON-Gehalt bei amerikanischer Gerste und Malz gut abschätzen, was allerdings bei finnischer Ware weitaus schlechter gelang. Dennoch sehen sie die PCR als empfindliche, spezifische und schnelle Methode, um den Pilzbefall zu testen [169].

Es gibt allerdings einen groben Zusammenhang zwischen dem Mykotoxin-Gehalt und der Biomasse der Fusarien [192]. Trotzdem ist eine Malzcharge mit einem erhöhten Mykotoxingehalt schon allein aus Gründen der Produktsicherheit nicht zum Brauen geeignet [17]. Weitere Analysen, wie etwa die Detektion der Ergosterinmenge (die laut DONHAUSER ET AL. gut mit der Anzahl roter Körner korreliert [43], was laut NARZISS ET AL. nicht der Fall ist [141]), machen

daher eine Messung von Mykotoxingehalten für die Vorhersage des Gushingrisikos unnötig [160, 213], woran aber immer noch von verschiedenen Autoren festgehalten wird.

2.3.5 ELISA

An der VTT Biotechnologie in Finnland wurde ein Nachweis von gushing-auslösenden Hydrophobinen im ppm-Bereich entwickelt, der auf einem kompetitiven ELISA-Nachweis basiert. Dabei wird eine Probe der Körner zermahlen und mit einer Pufferlösung behandelt. Nach einer Zentrifugation wird das Supernatant mit aus *F. poae* isolierten Antikörpern versetzt und eine Messung bei 405 nm durchgeführt. Mittels Analyse der Absorption kann auf den reziproken Wert des Gehalts geschlossen werden. Nähere Informationen dazu finden sich an gegebener Literaturstelle (s. dazu auch Abschnitt 2.1.2.1.2) [103, 165]. Die Ergebnisse der ELISA-Analyse konnten auch von VAAG und PEDERSEN [200] sowie AASTRUP [3] bestätigt werden.

2.3.6 LAMP

Von NIESSEN ET AL. wurde die *Loop-Mediated Isothermal Amplification* (LAMP)-Methode zur Detektion von Fusarien entwickelt. Diese hat gegenüber der PCR den Vorteil, daß sie den Zeitbedarf auf nur wenige Stunden verkürzt und die analytischen Anforderungen geringer sind. *F. graminearum* konnte damit in Reinkulturen als auch Extrakten nachgewiesen werden [193].

2.3.7 Termamyl 120 L

Um einen kostengünstigen und schnellen Nachweis zu finden, wählte AASTRUP einen enzymatischen Ansatz: ein Extrakt aus den Körnern wird mit destilliertem Wasser vermischt und nach Zentrifugation mit *Termamyl 120 L* versetzt. Dieser Ansatz wird gekocht und nach Abkühlung in abgefüllte Flaschen mit nicht-gushendem Bier transferiert. Nach einem Pasteurisationsschritt und erneutem Abkühlen werden die Flaschen analog dem in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen MCT behandelt und das ÜSV durch Differenzwägung ermittelt [3]. Bei diesem Test ergab sich aber im Vergleich zu den bereits etablierten keine Zeitersparnis. Ferner muß dafür ein kommerziell erhältlicher Enzym-Kit angeschafft werden, weshalb er sich nicht durchsetzen konnte.

2.4 Praxisempfehlungen zur Vermeidung des primären Gushings

An dieser Stelle soll neben den Erkenntnissen, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden (zusammengefaßt in Abschnitt 5), ein tabellarischer Spiegel von Aussagen in der Literatur gegeben werden. Dieser ist allerdings nur als Aufzählung zu verstehen; eine kritische Differenzierung wird nicht vorgenommen. Zu beachten ist, daß die mit „*“ gekennzeichneten Punkte nicht reinheitsgebotskonform sind.

Tabelle 4: Zusammenfassung von in der Literatur erwähnten Praxisempfehlungen zur Gushing-Verminderung

Bereich	mögliche Maßnahmen	Literaturquelle
Züchtung/ Anbau	Züchtung Fusarien-resistenter Sorten	[130]
	Anbau frühreifer Sorten	[170]
	kein Mais als Vorfrucht/ keine pfluglose Bodenbearbeitung	[132, 213]
	Verhindern von Schimmelpilzwachstum im Getreide	[3, 214]
Rohware	systematischer Einkauf der Braugerste	[170]
	Verminderung der Feuchtigkeit während Reife, Ernte und Lagerung	[6]
	Verlängerung der Lagerung und Belüftung der Gerste → Absenken der Fusarienviabilität (keine Inaktivierung!)	[16, 160]
	Handbonitierung der Gerste (Farbe, Auswuchs, Keimfähigkeit)	[6, 170]
	auf niedrigen Gersteneiweißgehalt achten	[64]
	Erfassung des mikrobiellen Befalls, Auswuchs und Keimeigenschaften	[170]
Vermälzung	Sauberkeit: Vermeidung von Sekundärinfektionen	[66]
	Sortieren der Gerste → Abtrennung verkümmerter Körner	[24, 106]
	kurzes Waschen mit Heißwasser → Verringerung der Pilzbelastung an der Außenseite	[24, 58, 106]
	kürzere Weich- und Keimdauer	[214]
	Alkali-Weiche vermindert Gushing, H ₂ O ₂ -Weiche* erhöht es	[170]
	Zusatz von 0,1 % Formaldehyd* zum Weichwasser	[68, 95, 182]
	keine Wiederverwendung von Weichwasser	[214]
	fallende Temperatur bei Keimung	[6, 214]
	keine intensive Proteolyse	[6, 95, 155]

2 Stand des Wissens

	Gründliches Entfernen der Wurzelkeime → dort höhere Fusarien-Konzentration	[168]
Maischen	Verwendung von Malzen < 3 % Fusarien	[214]
	Verschnitte von kritischen Malzchargen bis zu 15 %	[214]
	keine zu starke Schrotung	[214]
	keine intensive Proteolyse	[6, 95, 155]
	Einhaltung einer Rast über 72 °C	[214]
Würzebereitung	intensive Kochung	[214]
	Erhöhung der Hopfengabe	[36, 66, 97]
	späte Hopfengabe	[6]
	Verwendung von Hopfensorten mit hohem Ölanteil	[97]
	gute Heiß- und Kühltrubabscheidung	[64]
	keine Kühltrubabscheidung durch Flotation	[214]
Gärung/ Lagerung	Kaltlagerung unter 3 °C	[214]
Filtration/ Stabilisierung	Eiweißseitige Bierstabilisierung	[43]
	Trübung bei 25° beachten	[214]
	Behandlung mit Xerogel und Bentonit	[67, 95, 141]
	Einsatz von Pepsin*	[6]
fertiges Bier	keine Nachkarbonisierung	[64, 86, 214]
	wird Bier nachkarbonisiert, dann langsamerer Transfer	[8]
	CO ₂ nur aus Spundung	[64, 214]
	CO ₂ -Gehalt auf ca. 5 g/l absenken	[86, 185, 214]
	Pasteurisation / Temperaturerhöhung bei der Abfüllung	[64, 80, 86]
	Verschnitt von gushenden mit nicht-gushenden Bieren	[33, 58, 95]
Abfüllung	Einsatz von Flaschen mit fließendem Hals → weniger Wirbel	[175]
	Einsatz von Kronkorken mit geschlossener Kunststoffschicht	[170]

3 Material und Methoden

Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden die Analysen gemäß der Methodensammlung der MEBAK durchgeführt [46].

3.1 Rohstoffe

3.1.1 Brauwasser

Für die Sudversuche am Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie (BGT), die im Kleinsudwerk (KS) durchgeführt wurden (10-Liter-Maßstab), kam ausschließlich entmineralisiertes, vollentsalztes Wasser zum Einsatz (Mischbett-Wasservollentsalzer Seradest SD 4000, Erich Allhäuser GmbH, München). Dabei fungierte es als Einmisch- und Anschwänzwasser und zum Aufwiegen bei der StammwürzeEinstellung nach dem Kochende.

Wurden die Brauversuche im Pilotsudwerk (PS) des BGT vorgenommen (60- bis 80-Liter-Maßstab), so wurde Brauwasser mit einer Restalkalität (RA) von 6 Grad Deutscher Härte (°dH) benutzt [46], das über eine zweistufige Kalkfällungsanlage (System Morgenstern) aufbereitet wurde.

Falls an dieser Anlage lediglich eine Pfannevoll-Würze (Pf_{voll}-Würze) hergestellt wurde, um diese nach einer Aufteilung noch einer weiteren Behandlung im KS zu unterziehen (im jeweiligen Versuchsablauf beschrieben), so wurde dort vorher beschriebenes Wasser verwendet.

Beide Wässer wurden im Vorfeld auf ihre Ionenzusammensetzung nach MEBAK I 1.1.13 untersucht, um ein Ca-Ox bedingtes, sekundäres Gushing und andere störende Einflußfaktoren auszuschließen.

3.1.2 Malze

Neben einem Referenzmalz kamen Malze zum Einsatz, die im Vorfeld einer WiFö-Untersuchung (Forschungsvorhaben R 415 TUM / TUB „Erarbeitung technologischer Maßnahmen in der Brauerei bzw. Mälzerei zur Vermeidung von Gushing bei Verwendung von Rohstoffen mit erhöhtem Gushing-Potenzial unter Beachtung des Reinheitsgebots“) ausgewählt wurden. Aus einer Menge von acht Proben (Malze A - H) wurden zwei Chargen (Malze G + H) ausgewählt, die vorher im Rahmen mykotoxologischer Studien und Brauversuchen als am kritischsten bewertet wurden. Bei allen Malzen handelte es sich um verarbeitete zweizeilige Sommergersten.

Der Tabelle 45 auf Seite A - 7 im Anhang ist der mykotoxologische Befallsstatus der betreffenden Malze nach NIESSEN ET AL. (Lehrstuhl für Technische Mikrobiologie) zu entnehmen. Dort ist ersichtlich, daß zwar die klassischen, unter Verdacht stehenden Mikroorganismen (*F. culmorum* und *F. graminearum*) bei den Malzen G und H kaum vertreten sind, jedoch ein sehr hoher Anteil von *F. tricinctum* nachgewiesen wurde. Dieser Stamm kann ebenfalls eine große Menge an Hydrophobinen absondern und so das primäre Gushing auslösen (vgl. Abschnitt 2.1.2.1.2).

Referenzmalz (K03B)

Als nicht-gushendes Referenzmalz wurde ein helles Gerstenmalz der Malzfabrik Mich. Weyermann® GmbH & Co. KG, Bamberg mit der Chargennummer K03B verwendet. Als Ausgangsgerste wurde eine 2008 geerntete Charge der Sorte Scarlett eingesetzt. Dieses Malz zeigte weder im MCT (vgl. Abschnitt 2.3.3) noch in einem der im Vorfeld durchgeführten Reproduzierbarkeitsversuche ein auffälliges ÜSV.

Malz G

Als Rohstoff wurde hierbei eine 2007 geerntete Gerste der Sorte Braemar eingesetzt. Im MCT wurde das Malz als instabil bewertet und löst demnach mit einer 92 %-igen Wahrscheinlichkeit Gushing aus, wobei das ÜSV in dieser Analyse 123 g betrug (analysiert durch das Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität (FOZ) am 19. 06. 2009).

Malz H

Bei diesem Malz diente die Gerstensorte Sebastian als Ausgangsgetreide. Auch hier ergab sich im MCT ein ÜSV von 126 g mit einer Wahrscheinlichkeit von 92 %, wodurch auch diese Probe ebenfalls als instabil eingestuft wurde (analysiert durch das FOZ am 19. 06. 2009).

Die Analysen dieser drei Malze finden sich in Tabelle 44 auf Seite A - 6 im Anhang. Daraus ist ersichtlich, daß jede der Chargen den heute geltenden Parameter-Standards größtenteils entspricht. Geringfügig abweichend ist lediglich beim Referenzmalz ein niedrigerer scheinbarer EVG von 76,2 %, sowie ein erhöhter Wassergehalt und ein niedrigerer FAN-Wert bei Malz H.

3.1.3 Hopfenpellets und -extrakt

Die Bestimmung des α -Säure-Gehalts der verschiedenen Hopfenchargen wurde nach MEBAK I 5.1.5.1 vorgenommen. Bei allen Versuchen, wo die Bittere des Bieres konstant gehalten werden sollte, wurden 20 Bittereinheiten $\hat{=}$ mg iso- α -Säure / l (BE) angestrebt. Die Hopfengabe wurde anhand der Ausschlagwürze (AW)-Menge berechnet, wobei als Ausbeute $\frac{1}{3}$ angesetzt wurde, was den Erfahrungswerten der jeweiligen Sudanlagen und dem Stand des Wissens [109] entspricht. Sofern nicht anders angegeben, wurde mit nur einer einzigen Hopfengabe gearbeitet, die zu Beginn des Kochvorgangs erfolgte.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der verwendeten Hopfenpellets bzw. des Hopfenextrakts und die jeweilige Sudreihe, in der sie zum Einsatz kamen:

Tabelle 5: eingesetzte Hopfenpellets bzw. Hopfenextrakt

Bez.	Sorte	Form	α -Säure-Gehalt [%]	verwendet in Sudreihe (Abschnitt)
H 1	Hallertauer Tradition (HHT) (Standard-Hopfen)	90er Pellets	7,9	4.0, 4.1, 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.3, 4.4
H 2	Hallertauer Taurus (HTU)	CO ₂ -Extrakt	58,5	4.0
H 3	Tettnanger (TTE)	90er Pellets	6,0	4.0
H 4	Tettnanger (TTE)	90er Pellets	5,1	4.2.1, 4.2.2
H 5	Hallertauer Perle (HPE)	90er Pellets	8,3	4.2.1, 4.2.2, 4.2.3
H 6	Hallertauer Saphir (HSR)	90er Pellets	8,0	4.2.1, 4.2.2, 4.2.3
H 7	Hallertauer Tradition (HHT)	45er Pellets	10,0	4.2.1
H 8	Hallertauer Perle (HPE)	45er Pellets	10,4	4.2.3

3.1.4 weitere Hopfenprodukte

Neben den vorher genannten Reinheitsgebots-konformen Hopfenpellets und -extrakten wurden auch Sude mit anderen Hopfenprodukten gebraut. Allen diesen ist gemein, daß sie nach aktueller Rechtslage in Deutschland nicht verwendet werden dürfen.

Folgende kommerziell erhältlichen *Downstream*-Hopfenprodukte aus dem Hause Simon H. Steiner GmbH (Mainburg) kamen in der Versuchsreihe in Abschnitt 4.2.4 zum Einsatz:

Gushing-Inhibitor

Laut Herstellerangaben wird eine Dosagemenge von 0,5 - 1,5 g/hl (höhere Dosage bei stärkerem Gushing) empfohlen. Ferner wird vermerkt, daß sich das Produkt nicht schaum-negativ auswirkt. Um in den Kleinversuchen eine genauere Dosierung zu gewährleisten, wurde eine 1 %-ige Lösung mit destilliertem Wasser angefertigt. Es gilt zu bedenken, daß der Inhibitor eine iso- α -Säuren-Konzentration von 30 % aufweist (bestätigt durch BGT-interne HPLC-Analyse), weshalb mit einem Anstieg der BE zu rechnen ist [186]. Eine Analyse nach Gaschromatographie-Massenspektrometer (GC-MS) ergab, daß dieses Additiv verschiedene Methylester-Gruppen von Fettsäuren enthält.

In dieser Arbeit wurde den Dosageempfehlungen für extremes Gushing (1,5 g/hl) gefolgt.

Iso-Extrakt 30 %

Dieser CO₂-Extrakt enthält zu 30 % iso- α -Säuren als wirksame Komponente. Weitere wertgebende Inhaltsstoffe (α -Säuren, β -Säuren, Hopfenöle) sind nur in sehr geringer Konzentration vorhanden. Normalerweise wird er aus Kostengründen *downstream* vor der Filtration eingesetzt, um eine konventionelle Hopfendosage zu verringern. Im Industriemaßstab wird diese 30 %-ige Lösung in reiner Form angewandt [189].

Hier erfolgte unmittelbar vor der Dosage eine 1 : 15 Verdünnung. Beim Zusatz dieser Mischung ist mit einem Anstieg von etwa 7 BE im fertigen Bier zu rechnen.

Hopfenöl Typ Dry

Dieses Produkt wird aus Hopfendolden hergestellt und enthält die gesamte Bandbreite der essentiellen Hopfenöle (v. a. Myrcen, Humulen und Caryophyllen). Je nach Dosagezeitpunkt vermittelt es ein leichtes bis deutliches Hopfenöl-Aroma im fertigen Bier. Das Bitter-Niveau wird dabei nicht beeinflusst. Nach Angaben des Herstellers kann es in der Würzpfanne, vor und nach der Vergärung eingesetzt werden, wobei spätere Gaben in einem deutlicheren Aroma resultieren [187].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine 1 : 1 Verdünnung mit Ethanol angewandt.

Hopfenöl Typ Noble Plus

Das Hopfenöl Typ Noble Plus wird analog dem Typ Dry hergestellt, wobei durch weitere Verarbeitungsschritte flüchtige, nicht-polare Stoffe entfernt werden. Des Weiteren ist der Linalool-Anteil erhöht, so daß ein blumigeres und zitrusartigeres Aroma erzielt werden kann. Auch hierbei werden die BE nicht verändert. Dieses Öl ist für den Einsatz vor der Filtration gedacht [188].

Für die Dosage wurde eine 1 : 100 Verdünnung mit Ethanol angefertigt.

3.1.5 Hefe

Als Standard-Hefe wurde der untergärige, hochvergärende Hefestamm W 34/70 der Hefebank Weihenestephan (Freising) gebraucht. Zur Bestimmung der Hefequalität wurde jeweils vor der Dosage die Viabilität der Hefesuspension bestimmt. Diese wurde mittels der Metylen-Blau-Methode (nach MEBAK III 10.11.4.4 und 10.11.3.3, wobei abweichend von der Angabe zitrieretes Metylen-Blau eingesetzt wurde) erfaßt. Die Zellen in Schwebelösung wurden mit der Zählmethode nach THOMA (Thomakammer Assistent, Brand GmbH & Co. KG, Wertheim) durch ein Hellfeldmikroskop (640-fache Vergrößerung, Axiolab, Carl Zeiss, Jena) bestimmt. Die jeweils frisch assimilierten Kulturen wurden unter Berücksichtigung der Konzentration vitaler Zellen gravimetrisch in die frische Würze zudosiert. Der Richtwert lag bei einem Gehalt von 12 Mio. vitaler Zellen/ml.

Bei Versuchen mit konstanter Hefequalität wurden Inokulate einer hohen Vitalität eingesetzt. Wurde dieser Parameter variiert, erfolgte die Bestimmung über den ICP-Wert [13].

3 Material und Methoden

Für die künstliche Alterung der Hefezellen wurde die Methode nach THIELE angewandt: Die Hefesuspension wurde mit kaltem, sterilen, bidestilliertem Wasser mit 10 %-igem Ethanol p. a. vermischt und für 90 min bei 36 °C inkubiert. Anschließend folgte eine Zentrifugation bei 9000 U/min für 5 min und eine 3-malige Waschung der Suspension mit sterilem und bidestilliertem Wasser bei 0 °C [196].

3.1.6 Polyphenol-Produkte

Für die in Abschnitt 4.4 beschriebene Versuchsreihe kamen Brewtan-Produkte der Firma S. A. Ajinomoto OmniChem N. V. (OmniChem NaturalSpecialities, Louvain-la-Neuve, Belgien) zum Einsatz. Bei Brewtan B, Brewtan C und Brewtan F handelt es sich um hochmolekulare, hydrolysierbare Tanninsäuren, welche mit sauren Proteinsäuren, die SH-Gruppen besitzen, über Adsorption und Ausfällung reagieren. Die Produkte lassen sich durch Maßnahmen wie der Abscheidung im Whirlpool, Sedimentation oder Filtration entfernen [144–146].

Alle drei eingesetzten Produkte sind speziell für die Brauindustrie entwickelt worden und verbessern laut Hersteller die kolloidale Stabilität als auch die Geschmacksstabilität, da selektiv trübungsverursachende Proteine entfernt werden. Sie sind leicht gelbliche, wasserlösliche Pulver, die optisch keine Verunreinigungen zeigen. Ferner gelten sie als geschmacks- und geruchsneutral. Die verschiedenen Ausführungen unterscheiden sich im Anteil an Gallussäure, pH-Wert und dem Aschegehalt. Auch empfiehlt der Hersteller einen jeweils anderen Dosagezeitpunkt, wie folgende Abbildung 35 zeigt:

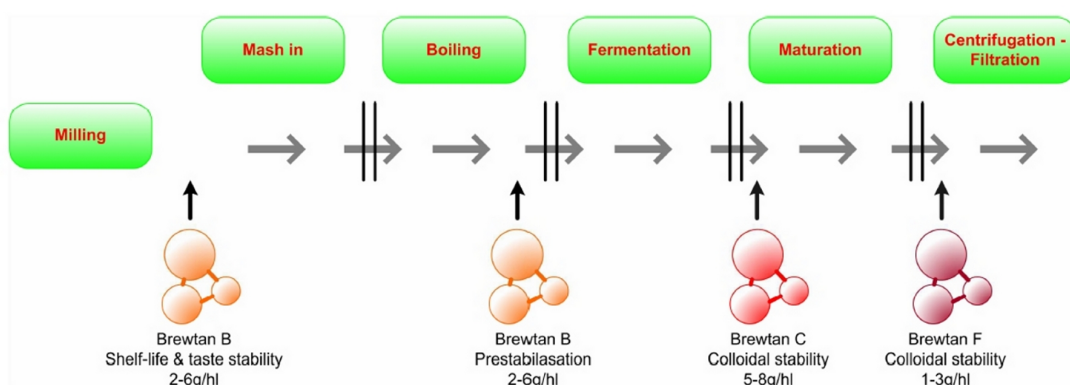


Abbildung 35: Empfohlene Dosagepunkte für verschiedene Brewtan-Produkte [1]

3 Material und Methoden

Hieraus ist ersichtlich, daß für Brewtan B eine Gabe beim Einmaischen oder nach dem Kochen empfohlen wird, um bessere Stabilitäten bzw. eine bessere Vorstabilisierung zu erreichen. Für eine bessere kolloidale Stabilität werden Brewtan C vor der Reifung und Brewtan F vor der Filtration als Zusatz angegeben. Auszüge der Produktdatenblätter der drei verschiedenen Zusatzstoffe finden sich auf den Seiten [A - 8](#) bis [A - 10](#) im Anhang.

3.2 Sudanlagen

3.2.1 Kleinsudwerk (10-Liter-Maßstab)

3.2.1.1 Schrotmühle

Das Malz wurde mit einer Zweiwalzenmühle (MIAG, Braunschweig, Abbildung [73.1](#) auf S. [A - 11](#) im Anhang) trocken geschrotet. Der Walzenabstand wurde auf 0,6 mm eingestellt.

3.2.1.2 Brauanlage

Das KS besteht aus zwei parallelen Sudstraßen, welche zeitgleich und unabhängig voneinander betrieben werden können. Als Maischgefäße dienen Rundgaskolben (10 Liter, Abbildung [73.2](#) auf S. [A - 11](#) im Anhang), die über Dreizonen-Heizpilze erwärmt werden. Die Temperatur wird über ein elektronisches Thermometer erfaßt und über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) geregelt (Nerb, Freising), um die vorgegebenen Rasten einzuhalten. Zur Homogenisierung ist ein über einen stufenlos (240 bis 2000 Umdrehungen/ min) regelbaren Elektromotor angetriebenes Rührwerk installiert.

Das Abmaischen erfolgt manuell durch das Überführen der Maische von oben in die Läuterbottichgefäße (Abbildung [73.3](#)). Diese zylindrischen Behälter (Durchmesser: 0,15 m; Höhe: 0,63 m) sind mit herausnehmbaren Senkböden bestückt und werden durch mit Warmwasser durchflossenen Heizmänteln auf 78 °C temperiert. Bei Bedarf kann manuell aufgehackt werden. Als Vorlauf- und Sammelgefäße dienen ebenfalls temperierte 20-Liter-Corneliusbehälter (IMI Cornelius Inc., Minneapolis, USA).

3 Material und Methoden

Die gewonnene Läuterwürze wird von den Containern mittels CO₂ in tarierte 20-Liter-Rundglaskolben (Abbildung 73.4) transferiert, in denen über Dreizonen-Heizpilze die Kochung erfolgt. Als „Kochbeginn“ wurde der Zeitpunkt des ersten Aufwallens der Würze definiert.

Nach dem Kochvorgang wird die AW in den Rundkolben belassen, so daß diese nun als Sedimentationsgefäße (Abbildung 73.5) fungieren. Hat sich der Heißtrub abgesetzt, wird über Unterdruck mittels einer Glasburette die Würze über einen Glykol-Kühler (Rohrbündel-Wärmeüberträger) in 20-Liter-Corneliusbehälter geleitet.

3.2.2 Pilotsudwerk (60- bis 80-Liter-Maßstab)

3.2.2.1 Schrotmühle

Wie im KS wurde das Malz mit einer Zweiwalzenmühle (Typ MM 40, Heger GbR, Herrenberg-Oberjesingen, Abbildung 74.1 auf S. A - 12 im Anhang) trocken geschrotet. Der Walzenabstand wurde ebenfalls auf 0,6 mm eingestellt.

3.2.2.2 Brauanlage

Alle Gefäße und Rohrleitungen des PS (Hersteller: Nerb, Freising, Abbildung 74.2 auf S. A - 12 im Anhang) bestehen aus rostfreiem Edelstahl. Gesteuert wird die Anlage über eine SPS (Si-matic PCS 7, Siemens, München, Abbildung 74.3), die alle elektrischen und elektronischen Operationen ausführt. Das Öffnen und Schließen von Rohrleitungsventilen muß vom Bediener manuell übernommen werden.

Das geschrotete Malz wird manuell in den mit temperiertem Brauwasser (Abbildung 74.4) befüllten Maischbottich gegeben, welcher mit einem regelbaren Rührwerk homogenisiert wird.

Nach dem Maischvorgang wird die Flüssigkeit in den zylinderförmigen Läuterbottich (temperiert auf 78 °C, Abbildung 74.6) geleitet. Nach der Sedimentation der groben Treberbestandteile und dem Klären der Trubwürze wird die Läuterwürze in der Würzepfanne als Vorlauf- und Temperiergefäß gesammelt. Das Druckniveau wird über eine Niveausonde (Ultraschallsensoren) erfaßt, so daß ein konstanter Druckgradient und somit eine gleichbleibende Fließgeschwindigkeit sichergestellt werden kann. Die über einen Durchflußzähler bestimmten Nachgüsse

3 Material und Methoden

ebenfalls temperierten Brauwassers werden über einen Sprühkopf von oben in den Läuterbotich gegeben, um Kanalbildungen im Treberkuchen zu vermeiden. Im Bedarfsfall (sinkender Druckgradient) kann ein Hackwerk zugeschaltet werden, um diesen wieder aufzulockern.

Ist die Pf_{voll}-Würze gesammelt, schließt sich die Würzekochung bei Atmosphärendruck (Abbildung 74.7) bei mitlaufendem Rührwerk an. Nach Kochende wird die AW tangential in den mantelbeheizten Whirlpool gepumpt. Nach der Sedimentation des Heißtrubs (Whirlpoolrast 20 min bei 80 °C, Abbildung 74.8) wird die Würze durch einen Seitenanstich abgezogen und über einen Plattenkühler auf die jeweilige Anstelltemperatur gekühlt.

3.3 Gärung, Filtration und Abfüllung

Für die Hauptgärung, Reifung und Lagerung der Sude wurde ein Ein-Tank-Verfahren angewandt, das in 20-Liter-Corneliusbehältern (Abbildung 75 auf S. A - 15 im Anhang) durchgeführt wurde.

Die fertig gelagerten Biere wurden über einen Schichtenfilter geklärt. Dabei wurden K 150 Filterschichten (Seitz® K-Series Depth Filter Sheets, Pall GmbH, Dreieich; Abbildung 76) verwendet, wobei CO₂ als Fördergas diente.

Für die Abfüllung der Biere wurde ein handbetriebender Einzelflaschenfüller (Abbildung 77 auf Seite A - 16 im Anhang) eingesetzt. Der Füller besteht aus einem Langrohrfüllkopf, einer Vakuumpumpe und einem CO₂-Puffergefäß. Als Flaschenverschließer diente eine manuell bedienter Handkronenkorker.

Als Gebinde wurden 500 ml NRW-Flaschen bzw. 330 ml Longneck-Flaschen verwendet. Diese wurden mittels einer Flaschenwaschanlage im Industriemaßstab gereinigt.

3.4 Technologische Kriterien des Brauvorgangs

Grundlage aller hier durchgeführten Versuche war, daß im Vergleich zu den Standard-Suden nur ein einziger Aspekt bewußt variiert wird. Gerade die Multikausalität des Gushing-Phänomens [64, 214] bedingt eine größtmögliche Konstanz der restlichen Produkteigenschaften, um sich gegenseitig beeinflussende Wechselwirkungen zu minimieren. Ferner wurde ein

3 Material und Methoden

vergleichbarer „Nullsud“ angefertigt, um bei den Proben die Vergleichbarkeit ohne veränderte Parameter zu haben.

Die in den verschiedenen Experimenten durchgeführten Änderungen sind bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen angegeben. Im Folgenden werden die Standard-Brauversuche bei den verschiedenen Sudanlagen dargestellt.

3.4.1 Brauversuche im Kleinsudwerk

3.4.1.1 Würzengewinnung

Das Gerstenmalz (Schüttung: 1,8 kg) wurde mittels der Zweiwalzen-Mühle bei einem eingestellten Walzenabstand von 0,6 mm trocken geschrotet.

Im Anschluß daran erfolgte das Einmaischen mit 6 Litern entmineralisiertem Wasser bei 52 °C. Diese Temperaturreast wurde 30 min gehalten. Darauf folgend wurde auf 62 °C bzw. auf 72 °C aufgeheizt, wobei bei diesen Temperaturen ebenfalls jeweils eine 30-minütige Rast eingelegt wurde. Nach einer abschließenden Rast bei 76 °C für 5 min wurde abgemaischt. Die Aufheizrate im Maischprozeß betrug 1 °C/min. Das Maischdiagramm, das für alle Sude identisch angewandt wurde, ist in Abbildung 79 auf Seite A - 17 im Anhang zu finden.

Nach dem Transfer der Maische in den Läuterbottich wurde eine 10-minütige Läuterrast eingehalten. Die abgezogene Trubwürze (250 ml) wurde wieder von oben in den Läuterbottich gegeben. Sobald der Treberkuchen sichtbar war, wurden die Nachgüsse (3, 2 und 1 l) über ein eingelassenes Sieb gegeben, um eine Kanalbildung zu vermeiden. Dabei wurde ebenfalls auf 78 °C temperiertes, entmineralisiertes Wasser eingesetzt.

Von der gesammelten Pf_{voll}-Würze wurden StW und Masse bestimmt, um nach dem Kochvorgang die gewünschte AW-Konzentration einstellen zu können. Kurz vor dem Erreichen der Kochtemperatur erfolgte die Hopfengabe, die standardmäßig auf 20 BE ausgelegt wurde. Anschließend wurde 60 min bei Atmosphärendruck gekocht und die gravimetrischen Ausdampfverluste mit entmineralisiertem Wasser wieder ausgeglichen, so daß eine StW-Konzentration von 11 °P daraus resultierte.

3 Material und Methoden

Zur Heißtrubabscheidung wurde eine Whirlpoolrast von 20 min eingehalten. Im Anschluß daran folgte die Würzekühlung auf Anstelltemperatur (12 °C) über einen mit Glykol betriebenen Rohrbündelwärmeüberträger.

3.4.1.2 Anstellen, Gärung und Lagerung

Beim Anstellen wurde die gekühlte Würze ohne eine zusätzliche Belüftung bei 12 °C mit der Hefesuspension versetzt und in 20-Liter-Corneliusbehältern vergoren. Die Hauptgärung (Dauer: 4 Tage) bei einer konstanten Temperatur von 12 °C wurde so durchgeführt, bis ein scheinbarer Restextrakt (E_s) von ca. 4,5 °P erreicht wurde, so daß noch ausreichend vergärbare Kohlenhydrate für den Druckaufbau vorhanden waren. Die anschließende Reifung für den Diacetylabbau bei 16 °C dauerte 3 Tage. Diese beiden Schritte wurden in einem Umluft-Gewerbe-Kühlschrank mit automatischer Kühlung (UGK 4600, Liebherr, Biberach an der Riss) vollzogen. Zur abschließenden Kaltlagerung bei 0 °C von drei Wochen wurden die Container in eine Kühlkammer gestellt. Der standardmäßige Temperaturverlauf für die Gärungen ist in [Abbildung 80](#) auf Seite [A - 17](#) im Anhang zu finden.

3.4.1.3 Filtration und Abfüllung

Die Filtration der Biere wurde mit einem Horizontal-Schichtenfilter durchgeführt. Dabei wurden 3,9 mm dicke K 150 Filterschichten eingesetzt. Es wurde in mit CO₂ vorgespannte 10-Liter-Corneliusbehälter filtriert, die bis zur Abfüllung mit einem Überdruck von 1 bar bei 0 °C gelagert wurden, woraus eine CO₂-Konzentration von etwa 6 g/l resultierte. Die Abfüllung erfolgte isobarometrisch in 330 ml Longneck-Flaschen.

3.4.2 Brauversuche im Pilotsudwerk

3.4.2.1 Würzegewinnung

12,5 kg des Malzes wurden mittels der Zweiwalzen-Mühle bei einem Abstand von 0,6 mm trocken geschrotet.

3 Material und Methoden

Im Maischbottich wurden 40 Liter Brauwasser auf Einmaischttemperatur (52 °C) erwärmt, wobei das Rührwerk auf maximaler Stufe mitlief. Nach dem Einmischen des Schrotetes wurde die voreingestellte Temperatur 30 min lang gehalten. Im Anschluß an diese proteolytische Rast wurden amylytische Rasten bei 62 °C und 72 °C eingelegt, die ebenfalls 30 min lang gehalten wurden. Abschließend wurde eine 5-minütige Rast bei 76 °C gehalten. Die Aufheizrate betrug 1 °C/min. Das für alle Sude und mit dem Brauvorgang im KS identische Maischdiagramm ist in Abbildung 79 auf Seite A - 17 im Anhang zu finden.

Nach dem Maischprozeß erfolgte der Transfer in den Läuterbottich durch das manuelle Öffnen der betreffenden Leitungsklappen. Unter Verwendung von temperierem Brauwasser (2 l bei 78 °C) wurden Maischereste nachgespült, die noch an den Gefäßrändern und am Rührwerk hafteten. Im Anschluß daran wurde zur Ausbildung eines Treberkuchens eine Läuterrast für 10 min gehalten, worauf das Abziehen von etwa 4 Litern Trubwürze folgte. Diese wurde wieder manuell von oben in den Läuterbottich gegeben. Darauf schloß sich der eigentliche Läutervorgang an, der über ein Tellerventil und die über eine Niveausonde geregelte Durchflußgeschwindigkeit gesteuert wurde. Als Sammelgefäß diente die Würzpfanne, worin die Pfannvoll-Würze (ca. 75 Liter) ab dem Einlaufen des ersten Nachgusses auf 90 °C temperiert wurde. Beide Nachgüsse betragen jeweils 20 Liter, wobei auch hier auf 78 °C temperiertes Brauwasser zum Einsatz kam. Diese wurden zugesetzt, sobald der Treberkuchen von oben im Läuterbottich sichtbar war. Um einem steigenden Druckgradienten entgegenzuwirken, wurde mit dem Ablauf des zweiten Nachgusses das Hackwerk auf einer Höhe von 15 cm über dem Senkboden (entspricht etwa dem oberen Drittel des Treberkuchens) bei einer Frequenz von 2 Umdrehungen/ min mitlaufen gelassen.

Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Hopfengabe kurz vor Erreichen der Kochtemperatur bei 95 °C. Diese wurde nach der Ermittlung der StW und des Gesamtvolumens auf 20 BE ausgelegt. Im Anschluß daran wurde die Würze bei atmosphärischem Druck und maximal mitlaufendem Rührwerk für 60 min gekocht. Kurz vor Kochende erfolgte erneut eine Volumen- und StW-Bestimmung, um eine AW-Konzentration von 11 °P zu erreichen, die mit Brauwasser eingestellt wurde.

3 Material und Methoden

Im Anschluß an den Kochprozeß wurde die Würze tangential in den beheizten Whirlpool gepumpt. Nach einer 20-minütigen Sedimentation lag der Heißtrub als Kegel in der Mitte des Gefäßes vor, wodurch die geklärte AW über einen Seitenantrieb abgezogen werden konnte. Die Kühlung der Würze auf Anstelltemperatur wurde mit einem mit Kaltwasser betriebenen Plattenkühler bewerkstelligt. Die Proben wurden darauffolgend entweder in Stapelgefäßen für eine spätere Aufteilung gesammelt oder direkt in die entsprechenden Gärgefäße transferiert.

3.4.2.2 Anstellen, Gärung und Lagerung

Die Vorgänge im Kaltbereich der Bierherstellung wurden analog zu denen in [3.4.1.2](#) beschrieben durchgeführt.

3.4.2.3 Filtration und Abfüllung

Analog zum Kaltbereich waren auch diese Prozeßschritte mit denen in [3.4.1.3](#) identisch.

3.4.3 Zielwerte der fertigen Biere

3.4.3.1 Zielwerte bei orientierenden Untersuchungen

Für die erste Reihe der Reproduzierbarkeitsversuche (vgl. Versuchsreihe [4.0](#)) im PS wurden die nach Abschnitt [3.4.2](#) verarbeiteten Biere folgende Zielwerte angestrebt:

- StW: 12 °P
- Hopfung auf 15 BE (α -Gabe zu $\frac{2}{3}$ bei Kochbeginn mit H 2, zu $\frac{1}{3}$ bei Kochende mit H 3; vgl. Abschnitt [3.1.3](#))
- Einstellen des pH-Wertes auf 5,2 in der AW mittels technischer Milchsäure bei Kochende
- CaCl₂-Gabe bei Kochende, um 60 mg/l Calcium-Gehalt zu erreichen
- Schlauchen bei einem E_s von 4 °P, um durch Spundung auf einen CO₂-Gehalt von 5,5 g/l zu kommen

3 Material und Methoden

Ferner wurde mit folgenden Prozeßparametern gearbeitet:

- 2-wöchige Lagerung bei 0 °C
- Filtration ohne Kieselgur (um sekundäres Gushing durch Fe-Eintrag auszuschließen)
- Abfüllung in 0,5-l NRW-Flaschen (im Industriemaßstab gereinigt)

3.4.3.2 Zielwerte der Untersuchungen - optimierte Werte

Durch die gewonnenen Ergebnisse der ersten Reihe der Reproduzierbarkeitsversuche (vgl. Abschnitt 4.0) konnten verschiedene Optimierungsmöglichkeiten der Parameter aus Abschnitt 3.4.3.1 erarbeitet werden. Diese dienen zum einen der Verminderung von Fehlerquellen und zum anderen einer erhöhten Praktikabilität:

- Senkung der StW auf 11 °P (mehr Probematerial für öftere Öffnungsversuche)
- keine Würzesäuerung (kein signifikanter Einfluß auf das ÜSV mit eingesetzter Konzentration)
- keine Calciumchloridgabe (durch Wasseranalysen konnte ein sekundäres Gushing ausgeschlossen werden)
- Erhöhung der Hopfengabe auf 20 BE (einzige α -Gabe mit H 1 (vgl. 3.1.3) zu Kochbeginn)
- Schlauchen bei einem E_s von 4,5 °P, um nach Spundung auf einen CO₂-Gehalt von 6,0 g/l zu kommen (deutlichere Unterschiede beim ÜSV)
- anschließende 3-wöchige Lagerung bei 0 °C
- Abfüllung in 0,33-l Longneck-Flaschen (gereinigt im Industrie-Maßstab; mehr Öffnungsversuche mit der gleichen Menge Bier)

3.5 Analysen

3.5.1 Würzeanalysen

Die Würzeproben wurden jeweils am Ende des Kochprozesses bei der Würzekühlung über einen Bypass (KS), bzw. über einen Probenahmehahn (PS) in 600 ml Aluminiumflaschen steril abgefüllt. Diese wurden nach sofort nach dem Verschließen in ein Kaltwasserbad gelegt, um weitere thermische und chemische Umsetzungen in der Probewürze zu vermeiden. Bis zur jeweiligen Analyse wurden die Proben bei 0 °C aufbewahrt.

Für die Messung des pH-Wertes, der Farbe und der Stammwürze wurde die Würze über einen Faltenfilter mit Kieselgurzugabe filtriert.

pH-Wert (EBC-Methode)

Die pH-Messung wurde nach MEBAK II 2.14 (pH-Meter inoLab pH Level 1, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim) durchgeführt.

Stammwürze

Die Extrakt-Bestimmung erfolgte nach MEBAK II 2.10.2.3 und wurde mit einem Alcolyzer, Beer bzw. Biegeschwinger DMA 4500, Densitymeter (beide Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) durchgeführt.

Farbe (EBC-Methode)

Die Würzefarbe wurde nach MEBAK II 2.13.2 bestimmt. Die Extinktion wurde in einer 10-mm Küvette bei 430 nm (Spektralphotometer Cadas 200, Dr. Bruno Lange AG, Hegnau, Schweiz) gegen destilliertes Wasser gemessen und mit einem geeigneten Faktor umgerechnet.

Bittereinheiten (EBC-Methode)

Die BE wurden nach Temperieren der Würzeproben auf 20 °C und Abzentrifugieren von Trubstoffen bestimmt. Eine Filtration wurde nicht durchgeführt, um die Bitterstoffe nicht zu ent-

3 Material und Methoden

fernen. Die Bestimmung erfolgte nach EBC-Methode aus MEBAK II 2.18.1. Die Bitterstoffe, hauptsächlich iso- α -Säuren, wurden mit iso-Oktan (p. a.; Merck KGgA, Darmstadt) aus der angesäuerten Probe extrahiert und die Konzentration im Auszug spektralphotometrisch gegen iso-Oktan der gleichen Qualität mittels Quarzküvette als Doppelbestimmung bei 275 nm gemessen (Spektralphotometer Cadas 200, Dr. Bruno Lange AG, Hegnau, Schweiz).

Thiobarbitursäurezahl

Die Thiobarbitursäurezahl (TBZ) beschreibt die thermische Belastung von Malz und Würze. Die Bestimmung erfolgte nach MEBAK II 2.4. Die Proben wurden mit essigsaurer Thiobarbitursäurelösung in Reaktion gebracht und die entstandene Gelbfärbung in 1-cm-Küvetten spektralphotometrisch bei 448 nm gegen Wasser gemessen (Spektralphotometer Cadas 200, Dr. Bruno Lange AG, Hegnau, Schweiz).

Gesamtpolyphenole (EBC-Methode)

Das Prinzip der Polyphenolbestimmung beruht auf der Reaktion von Fe(III)-Ionen in alkalischer Lösung unter Bildung gefärbter Eisenkomplexe. Nach MEBAK II 2.17.1 wurde die entstandene Braunfärbung spektralphotometrisch in 1-cm-Küvetten bei 600 nm gemessen (Spektralphotometer Cadas 200, Dr. Bruno Lange AG, Hegnau, Schweiz).

3.5.2 Bieranalysen

pH-Wert (EBC-Methode)

Diese Analyse erfolgte analog zur Bestimmung bei der Würzeanalyse nach MEBAK II 2.14.

Farbe (EBC-Methode)

Die Farbanalyse war gleich dem Prinzip der Würzefarbebestimmung nach MEBAK II 2.13.2.

Bittereinheiten (EBC-Methode)

Die Analyse wurde nach demselben Prinzip der Bittereinheitenmessung in der Würze in Doppelbestimmung nach MEBAK II 2.18.1 durchgeführt.

Stammwürze und Alkoholgehalt

Die Extrakt- und Ethanolbestimmung erfolgte nach MEBAK II 2.10.2.3. Zusätzlich wurden Vergärungsgrad und Restextrakt der Bierproben errechnet.

Gesamtpolyphenole (EBC-Methode)

Diese Analyse war analog zur Bestimmung der Gesamtpolyphenole in der Würze nach MEBAK II 2.17.1.

Thiobarbitursäurezahl

Die Bestimmung geschah nach MEBAK II 2.4 in Doppelbestimmung analog der Würzeanalysen.

Kohlendioxid-Gehalt

Zur Ermittlung des Kohlendioxidgehalts wurde die Schnellbestimmung im Flaschenbier nach STADLER und ZELLER (MEBAK II 2.30.1.2) angewandt. Hierbei wurde der CO₂-Gehalt nach dem Temperieren auf 20 °C aus dem nach Durchstechen des Kronenkorkens der Flasche und kräftigem Schütteln sich einstellenden Druck und der Temperatur berechnet.

Schaumbestimmung nach NIBEM

Die Schaumbestimmung erfolgte nach MEBAK II 2.19.2 mittels NIBEM (Typ NIBEM-T, Hoffmanns B. V., Venlo, Niederlande). Es wurden die Zeiten gemessen, in denen sich die Oberfläche einer Schaumkrone in einem Standardglas absenkt. Zur Analyse wurde der NIBEM-T-Wert

3 Material und Methoden

ermittelt. Die Durchführung erfolgte als Doppelbestimmung. Schaumzerfallszeiten unter 220 s werden dabei als schlecht, Zeiten über 300 s als sehr gut bezeichnet.

Bieraromastoffe

Die Bestimmung der Bieraromastoffe wurde nach der Methode MEBAK III 1.1.3 durchgeführt. Die flüchtigen Inhaltsstoffe des Bieres wurden destillativ angereichert und mit Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethan-Perle, in welcher die Bieraromastoffe vorliegen, wurde von der restlichen Flüssigkeit getrennt und mit einem Gaschromatograph (GC) analysiert.

Bitterstoffe (HPLC)

Alternativ zu der EBC-Methode in Abschnitt 3.5.2 wurden die Hopfenbitterstoffe und deren Derivate mittels der Umkehrphasen *High Performance Liquid Chromatography* (Hochleistungsflüssigchromatographie) (HPLC) (Reversed Phase [RP]-HPLC) nach MEBAK III 3.1.1 spektralphotometrisch bei 314 nm bestimmt. Dies ist an entsprechender Stelle vermerkt.

Modifizierter Carlsberg Test

Als Basis für diesen Test diente der MCT nach MEBAK III 3.1.4.21.2 [158]. Da sich diese Analysenvorschrift auf eine speziell hergestellte Würze stützt, wurde das Vorgehen den hier vorliegenden Gegebenheiten angepaßt:

Die fertig abgefüllten Flaschen wurden auf einem Horizontal-Schüttler (VKS 75, Edmund Bühler, Tübingen, Abbildung 78 auf S. A - 16 im Anhang) 72 Stunden bei 20 °C Raumtemperatur in der Querachse bei 75 Hüben/ min geschüttelt. Damit werden die Bedingungen, wie sie im Vollgutlager und beim Transport herrschen, imitiert und forciert. Nach dem Schütteln wurden die Flaschen 10 min lang ruhig gestellt. Anschließend wurden die Flaschen innerhalb 10 s dreimal um 360° gedreht, für weitere 30 s ruhig stehen gelassen und darauf geöffnet.

Die Überschäummenge in g/ Flasche wurde durch Differenzwägung (Genauigkeit: 0,1 g) zwischen den ungeöffneten, vollen Flaschen und den geöffneten Flaschen ermittelt. Für die

3 Material und Methoden

Berechnung der prozentualen Überschäumvolumina wurde das Flaschenleergewicht bestimmt, indem die Flaschen in einem Trockenschrank bei 50 °C getrocknet wurden. Dies war notwendig, da zum einen die Flaschen teilweise einen Gewichtsunterschied von bis zu 30 g aufwiesen und zum anderen aus der manuellen Abfüllung ein zwar geringer, jedoch nicht zu vernachlässigender Füllmengenunterschied resultierte.

Die Flaschen der Sudversuche wurden jeweils in zeitlichen Abständen geöffnet. Mit der Erfassung des ÜSV nach einer und zwei Wochen, nach etwa einem Monat und nach etwa zwei Monaten konnte so ein sich über die Lagerdauer verändernder Verlauf erfasst werden.

3.5.3 Weitere Analysen

Hefevitalität

Die Messung der Hefevitalität über den ICP-Wert wurde nach der Methode von IMAI durchgeführt [13]. Dabei werden 2 ml abzentrifugierter (3000 U/min, 3 min, 2 °C) Hefe zweimal mit 50 mM Citronensäure / 50 mM Natriumhydrogenphosphat-Puffer (pH 3,0, mit 110 mM NaCl, 5 mM KCl) und 1 mM MgCl₂ (= Puffer) gewaschen, wobei ein jedesmal die Hefe wieder abzentrifugiert wird. Nach dem Waschen wird diese erneut mit kaltem Puffer (0 °C) auf ein Volumen von 3 ml aufgefüllt. Anschließend werden 0,3 ml einer 10 mM 5(6)-Carboxyfluorescein-Diacetat-Lösung in Dimethylsulfoxid zugegeben und 1 min kräftig geschüttelt, worauf die Mischung 30 min auf Eis aufbewahrt wird. Nach weiteren 15 min wird die Mischung erneut homogenisiert und wieder dreimal mit kaltem Puffer gewaschen.

Danach wird die Hefe mit Puffer auf 4 ml aufgefüllt. Von der Mischung werden 0,3 ml zu 8 ml kaltem Puffer gegeben (Doppelbestimmung). Nach der Zentrifugation wird die sedimentierte Hefe zweimal mit kaltem Puffer gewaschen und erneut mit 8 ml des Puffers vermischt. Diese Mischung wird 90 min auf Eis bewahrt (Schütteln nach jeweils 30 min). Nach einer nochmaligen Zentrifugation wird die sedimentierte Hefe mit 3 ml Puffer bei Raumtemperatur vermischt. Die resultierende Suspension wird in einem Fluoreszenzspektrometer bei einer Wellenlänge von 518 nm und Anregungs-Wellenlängen von 441 nm und 488 nm gemessen.

Für die Kalibration des Fluoreszenzspektrometers werden Pufferlösungen auf verschiedene pH-Werte (in 0,2er-Schritten zwischen 6,4 und 4,8) mit 5(6)-Carboxyfluorescein analog zum Puffer eingestellt. Diese Lösungen werden analog zu den Hefeproben fluoreszenzpho-

3 Material und Methoden

tometrisch gemessen. Mit einer logarithmischen Auftragung des Verhältnisses der Fluoreszenzintensitäten als Funktion des pH-Wertes wird eine Kalibrierkurve angefertigt, mit der der ICP-Wert ermittelt werden kann [196].

Der ICP-Wert umfaßt verschiedene zentrale Stoffwechselprozesse der Hefe. Vor allem wird die Aktivität der Plasma-Membran-ATPase, die für den Nährstoff- und Spurenelementtransport verantwortlich ist, charakterisiert. Ferner wird auch die Aktivität von Schlüsselenzymen miteinbezogen. Daraus ergibt sich ein direkter Zusammenhang des ICP-Wertes und der Physiologie der Hefezellen. Ein Wert von über 6,2 kann mit einem vitalen, ein Wert unter 5,8 mit einem schlechten Hefezustand gleichgesetzt werden [12, 13, 196].

Hopfenöle

Um die Hopfenöle aus den Pellets zu gewinnen, wurde eine Destillationsapparatur, bestehend aus einem Fünf-Liter-Rundkolben, einem Destillationsrohr und einem Rückflußkühler (s. Abbildung 36) gemäß EBC-Analytica 7.10 eingesetzt. Das Aufheizen erfolgte über einen dreistufig-regelbaren Heizpilz, in den der Rundkolben eingesetzt wurde.

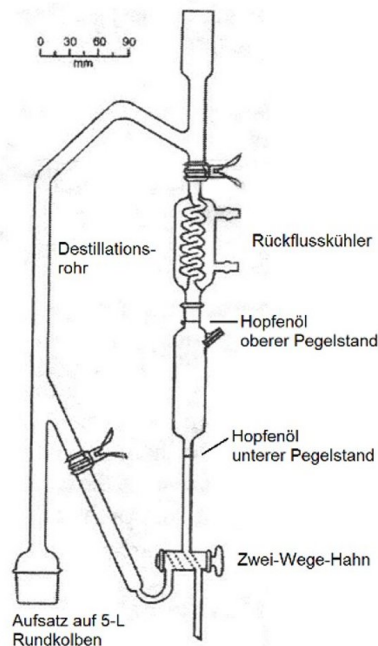


Abbildung 36: Destillationsapparatur zur Gewinnung der Hopfenöle

3 Material und Methoden

Zur Gewinnung der Hopfenöle wurden 200 g Pellets in den Rundkolben eingewogen und mit 2 l destilliertem Wasser vermischt. Nach Anschluß an die Destillationsapparatur wurde mit dem Heizpilz auf höchster Stufe erwärmt. Nach Siedebeginn wurde die Energiezufuhr verringert, um ein Überschäumen zu verhindern und der Rückflußkühler gestartet. Die Kochdauer betrug 3 h, während die volatilen Hopfenöle durch Kondensation am Rückflußkühler gesammelt wurden. Danach wurde über den Zwei-Wege-Hahn Wasser langsam von unten zu dem destillierten Öl geleitet, um mittels einer Skala die genaue Menge des Destillats bestimmen zu können. Das gewonnene Öl wurde zum Schluß in 2-ml-Vials pipettiert und mittels Bördelung verschlossen.

Die anschließende Analyse der Hopfenöle wurde extern von der Firma NATECO₂ GmbH & Co. KG, Wolnzach übernommen. Die Einzelkomponenten der Hopfenöle wurden durch einen Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor (GC-FID) aufgespalten und der jeweilige Anteil ermittelt.

3.6 Statistik

Berechnung des Mittelwertes

Der Mittelwert (MW) wird über das arithmetische Mittel und die Standardabweichung (StabW) der jeweiligen Analysenwerte gebildet. Das Konfidenzintervall (KI) bezieht sich auf eine statistische Sicherheit (p) von 95 % und ist in den Diagrammen als vertikaler Fehlerbalken eingezeichnet. Bei mehrfach durchgeführten Versuchen innerhalb einer Reihe gibt „n“ die Anzahl derer an.

Bestimmung von Ausreißern

Für eine Bestimmung von Ausreißern wird eine Berechnung nach GRUBBS durchgeführt. Die Prüfgröße (\hat{r}_m) wird aus dem Produkt des Quotienten des Betrags der Differenz zwischen dem verdächtigen Wert (x_i) und dem Mittelwert der Analysen (x_m) mit der StabW und der Wurzel des Quotienten der Anzahl der Stichproben (n) und einer um 1 verringerten Stichprobenanzahl errechnet:

3 Material und Methoden

$$\text{Ausreißertest: } \hat{r}_m = \frac{|x_i - x_m|}{\text{StabW}} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad (\text{Gleichung 15})$$

Ist dabei \hat{r}_m kleiner als die Prüfgrenze, so handelt es sich aufgrund eines zufälligen Unterschieds nicht um einen Ausreißer; ist \hat{r}_m größer als die Prüfgrenze, so ist x_i aufgrund eines signifikanten Unterschieds als Ausreißer einzuschätzen.

statistische Versuchsplanung

Um Meßergebnisse auszuwerten, wurde eine zwei-faktorielle statistische Versuchsplanung eingesetzt. Diese wird zur Identifikation von Faktoren herangezogen, die einen signifikanten Einfluß auf die zu untersuchenden Eigenschaften haben. Das Ziel ist hier, mit möglichst wenig Versuchsaufwand möglichst viel über die Zusammenhänge von Einflußfaktoren und Zielgrößen zu erfahren. Dabei wird ein linearer Verlauf zwischen den Untersuchungspunkten angenommen, so daß eine Auswertung über Regressionsmodelle nicht notwendig ist. Es werden alle möglichen Kombinationen an Faktoren als Versuch durchgeführt. Damit können die Einflüsse der Einzelfaktoren und die Wechselwirkungen derer durch die Verwendung von mathematischen Modellen untersucht werden. Sind die Ergebnisse normalverteilt (unterliegen also dem Zufall), so befinden sich alle Werte auf einer Linie bei einer Auftragung der kleinsten Quadrate. Ist dies nicht der Fall, so liegt der Wert nicht auf der Linie der Normalverteilung. Es gilt zu bedenken, daß nicht alle Variablen, die untersucht werden, einen Einfluß auf die Zielgröße haben [108, 150, 196].

Zur Auswertung für eine genauere Darstellung und Belichtung der Analysenwerte wurde die *Response Surface Methodology* (RSM) nach MONTGOMERY für das *Design of Experiments* (DoE) verwendet. Die hier eingesetzte Variante ist das *Central Composite Design* (CCD), wo die Versuche Eckpunkte eines Rechtecks darstellen und ein Zentralpunkt zu Hilfe genommen wird. Ferner werden auch Sternpunkte analysiert, die Extremwerte der Parameter darstellen [134].

Die gewonnenen Informationen über die Zusammenhänge sind somit statistisch abgesichert und die Effekte der *Inputvariablen* und ihrer Wechselwirkungen auf den *Output* sind objektiv quantifizierbar. Dazu wurde die kommerzielle, windows®-basierte Software *Design Ex-*

3 Material und Methoden

per der Firma Stat-Ease, Inc. (Minneapolis, USA) in der Version 6.0.11 verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisermittlung, die aufzeigt, welche Berechnungen seitens des Programms durchgeführt werden, kann bei MONTGOMERY gefunden werden [134]. Eine mathematische Erklärung der Modelle findet sich in der Fachliteratur für Mathematik [25, 108, 150].

Die Güte der Modelle, die die Qualität der Ergebnisse beschreibt, wird durch verschiedene statistische Kennzahlen beschrieben. Dabei müssen mathematische Kriterien erfüllt werden, damit das Modell eine gute Näherung für die Zusammenhänge widerspiegelt [196]. Das Handbuch des Herstellers erklärt das Vorgehen im Umgang mit den verschiedenen Kennzahlen [107].

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

4.0 Reproduzierbarkeitsversuche

Um im Vorfeld der eigentlichen Hauptversuche, bei denen verschiedene brauereitechnologische Parameter variiert werden sollen, verschiedene Malze auf ihre Gushing-Eigenschaften zu überprüfen, wurden Reproduzierbarkeitsversuche durchgeführt. Diese hatten zum Ziel, ein passendes Malz auszuwählen, die Wiederholbarkeit der Analysendaten (v. a. des ÜSV) zu überprüfen und die Prozeßparameter zu optimieren.

Dabei wurden die in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Malzchargen nach dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Brauvorgang im PS in einem zeitlichen Abstand von ca. einem Monat dreimal verarbeitet. Die geplanten Eckdaten der daraus resultierenden Biere sind in Abschnitt 3.4.3.1 zusammengefaßt.

Die Überschäumvolumina nach dem angepaßten MCT (vgl. Abschnitt 3.5.2) der drei verschiedenen Malzchargen (Referenzmalz, Malz G und Malz H) bei einer Öffnung nach zwei Wochen sind in nachfolgender Abbildung 37 gezeigt. Daraus ist ersichtlich, daß das Referenzmalz keine Gushing-Neigung aufwies. Das Bier aus Malz G zeigte ein Überschäumen von etwa 18 % (\cong 90 ml), das mit Malz H eines von etwa 12,5 % (\cong 65 ml). Ferner ist ersichtlich, daß sich die jeweiligen Versuchsreihen nicht signifikant unterschieden, weshalb das angewandte Brauverfahren mit diesen Malzchargen als reproduzierbar eingestuft wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

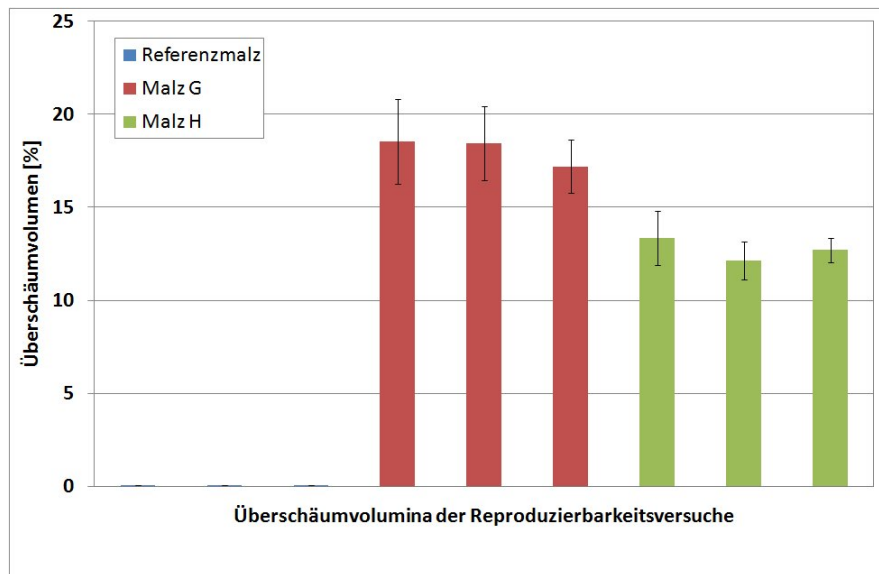


Abbildung 37: ÜSV der Reproduzierbarkeitsversuche mit Referenzmalz, Malz G und Malz H (n = 4; p = 0,95)

Im Anschluß an diese erste Versuchsreihe wurde eine mit abgeänderten Parametern (vgl. Abschnitt 3.4.3.2) wiederholt. Die Ergebnisse eines erneuten dreimaligen Verbrauens mit den abgewandelten Bedingungen zeigt Abbildung 38:

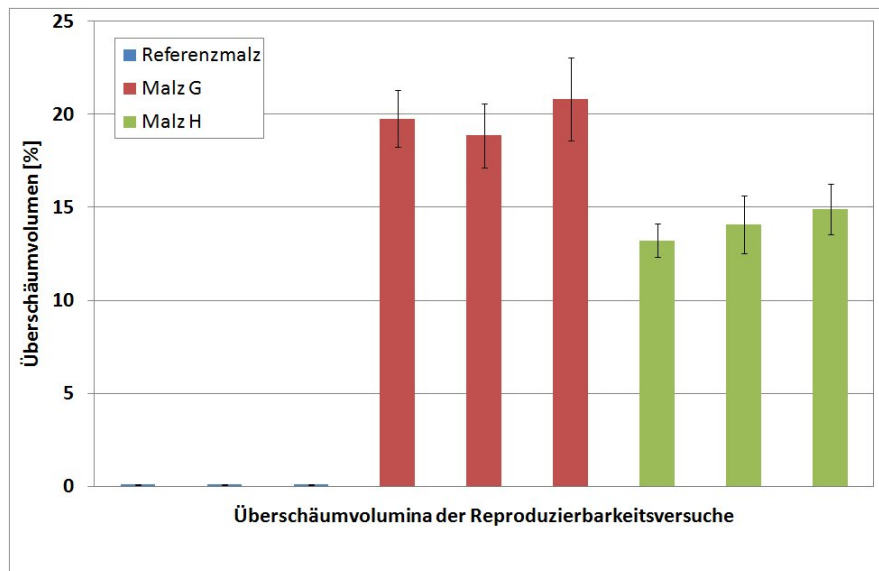


Abbildung 38: ÜSV der Reproduzierbarkeitsversuche mit Referenzmalz, Malz G und Malz H; abgewandelte Bedingungen (n = 4; p = 0,95)

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Daraus ist ersichtlich, daß sich erneut keine signifikanten Unterschiede innerhalb der Malzchargen ergaben, was die Annahme der Reproduzierbarkeit unterstreicht. Die aus Malz G hergestellten Biere zeigten im Schnitt ein ÜSV von fast 20 % ($\hat{=}$ 65 ml), die mit Malz H etwa 14 % ($\hat{=}$ 47 ml), wohingegen die Biere des Referenzmalzes wiederum nicht überschäumten. Die Abänderung der in Abschnitt 3.4.3.2 aufgezählten Bedingungen resultierte somit in einer Erhöhung des prozentualen ÜSV von ca. 2 %.

4.1 Variation von pH-Wert und Kochdauer

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurde untersucht, inwiefern durch eine Variation klassischer Kochparameter ein primäres Gushing beeinflusst werden kann. Wie in Abschnitt 2.1.2.1.4 beschrieben [36, 205], konnte eine pH-Wert-Absenkung auf 3,3 das Gushing des Bieres vollständig unterdrücken. In Kombination mit den eingangs beschriebenen Praxiserfahrungen bzgl. der Beeinflussbarkeit des Gushings über die Kochdauer wurde eine Versuchsreihe gestartet, bei der die Parameter pH-Wert und Kochdauer variiert wurden.

Bei der Würzekochung laufen eine Reihe von chemischen Reaktionen und thermischen Prozessen (z. B. Eiweißkoagulation, Hopfenisomerisierung) ab, die auf das ÜSV Einfluß nehmen können. Die o. g. Faktoren spielen dabei eine elementare Rolle.

Die Versuchsplanung wurde so angelegt, daß unter Zuhilfenahme der RSM (vgl. Abschnitt 3.6) entsprechende Werte für pH-Wert und Kochdauer berechnet wurden. Dazu wurde ein zwei-faktorieller Versuchsplan ausgearbeitet, wobei pH-Wert und Kochdauer die *Inputs* waren und das ÜSV als *Output* gesetzt wurde. Darüber hinaus wurden in diesem DoE aber auch die Auswirkungen einer Variation der *Inputs* mit den anderen Meßwerten betrachtet. In diesem Zusammenhang lag der Fokus der RSM-Auswertung auch darauf, den anteiligen Einfluß der beiden Größen in den untersuchten Bereichen untereinander zu klären.

In den Brauversuchen wurde der pH-Wert bei jedem Sud zu Kochbeginn auf den festgelegten Versuchswert eingestellt und die Kochdauer entsprechend eingehalten. Die restlichen Parameter, wie sie in Abschnitt 3.4 beschrieben sind (v. a. Stammwürze und Hopfengabe), wurden dabei nicht verändert.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

4.1.1 Versuchsplan

Zur Verminderung der Zahl der durchzuführenden Versuche wurde mittels DoE ein Versuchsplan erstellt, um die Ergebnisse später mittels der RSM auszuwerten. Dafür wurde ein CCD angelegt, wobei der pH-Wert und die Kochdauer als Variablen definiert wurden. Die Bandbreite des pH-Bereichs war zwischen 5,2 und 5,8, die der Kochdauer von 30 min bis 90 min. Aus diesen Vorgaben wurden durch *Design Expert* fünf identische Center Points, vier Rechteckspunkte und vier Sternpunkte angelegt:

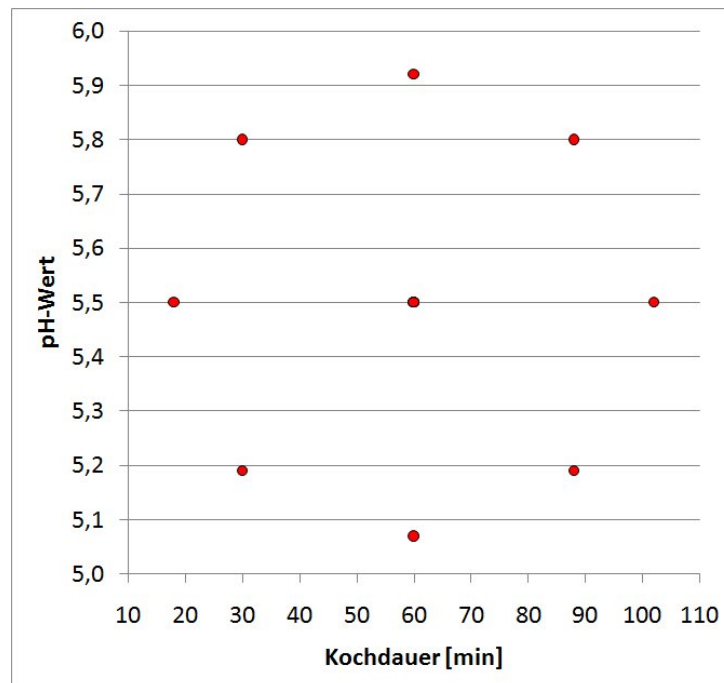


Abbildung 39: Sudparameter der Versuche mit pH-Wert- und Kochdauervariation; *Center Point* fünffach bestimmt (pH-Wert 5,5; Kochdauer 60 min)

Die Abbildung 39 zeigt die von *Design Expert* generierten Sudparameter nach der RSM, wobei der pH-Wert und die Kochdauer als *Factor* und die daraus resultierenden Ergebnisse als *Responses* bezeichnet werden. Der Mittelpunkt (*Center-Point*) wurde fünffach (pH-Wert 5,5/ Kochdauer 60 min; im Folgenden: „Standard-Sude“) in die Versuchsabfolge eingefügt.

4.1.2 Ergebnisse

Würzproben

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die 13 verschiedenen Sude und deren gemäß Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Analysen. pH-Wert und Kochdauer sind die eingestellten *Inputs*, die restlichen Werte die gemessenen *Responses*. Die grau hinterlegten Zeilen repräsentieren die fünf Standard-Versuche, die zusammen den *Center Point* bilden:

Tabelle 6: Würzeanalysen der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer

Sud-Nr.	pH-Wert	Kochzeit [min]	pH-Wert gemessen	StW [% mas.]	Farbe [EBC]	BE [EBC]	TBZ AW	Polyphenole [mg/l]
1	5,5	60	5,63	11,47	7,1	35	29	218
2	5,5	60	5,64	11,56	7,5	36	30	235
3	5,5	18	5,71	11,45	6,4	33	24	239
4	5,5	60	5,64	11,98	7,6	37	31	228
5	5,07	60	5,30	11,31	7,4	31	32	216
6	5,92	60	6,13	10,98	13,4	40	28	239
7	5,5	60	5,59	11,10	7,5	35	29	220
8	5,8	88	5,90	11,03	12,4	36	31	184
9	5,8	30	5,93	11,04	8,2	35	26	177
10	5,5	102	5,52	11,57	7,6	34	35	195
11	5,19	88	5,32	11,51	7,0	32	35	189
12	5,19	30	5,35	11,33	6,8	30	27	193
13	5,5	60	5,62	11,32	7,4	31	30	193

Mittels der durch *Design Expert* unterstützten Student-t-Verteilung wurden alle Analysenwerte auf irreguläre Abweichungen geprüft. Es wurden keine Ausreißer innerhalb dieser Versuchsreihe ausgemacht.

Bei allen Suden wurde eine konstante Stammwürzekonzentration angestrebt. Dabei liegen die Standard-Sude zwischen 11,10 und 11,98 °P. Auch die anderen Proben zeigen keine markanten Abweichungen und variieren maximal um 0,59 % mas.

Bezüglich des pH-Wertes der AW ist während der Kochung ein Anstieg von etwa 0,1 bis 0,2 festzustellen, der mit steigender Dauer geringer wird. Nach NARZISS nimmt der pH-Wert im Laufe der Kochung durch Hopfenbittersäuren, gebildete Melanoidine und v. a. durch Ca- und Mg-Ionen sowie die Ausscheidung tertiären Phosphats um 0,15 - 0,25 ab [140]. Die Ergebnisse

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

der pH-Wert-Bestimmung sprechen hier für einen systematischen Fehler, so daß an dieser Stelle keine weitere Aussage über die Verschiebung der Werte gemacht werden kann.

Die Würzefarben liegen in einem Bereich von 7,1 bis 7,5 EBC-Einheiten. Die anderen Sude bewegen sich zwischen 6,4 und 13,4 EBC und steigen mit einer Erhöhung des pH-Wertes und einer Verlängerung der Kochdauer.

Die BE bei den Standard-Suden bewegen sich im Bereich von 31 bis 37. Bei den Suden mit veränderten Parametern schwanken sie zwischen 30 und 40 BE, wobei die Ausbeute laut diesen Werten in der AW mit einem höheren pH-Wert und einer längeren Kochdauer steigt. Dabei zeigte ersterer in diesem Turnus einen größeren Einfluß. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Aussagen der einschlägigen Literatur [140].

Zur Beurteilung der thermischen Belastung der Würzen wurde die TBZ herangezogen. Die Werte der Standard-Sude liegen zwischen 29 und 31 Einheiten. Durch die divergenten Kochzeiten rangieren die anderen Sude zwischen 24 und 35 Einheiten. Hierbei ist eine hohe Korrelation von $r = 0,90$ mit der Kochdauer festzuhalten.

Im Bereich der Polyphenolgehalte liegen die Standard-Sude zwischen 193 und 235 mg/l. Die restlichen Würze haben ein leicht breiteres Spektrum von 177 bis 239 mg/l, wobei mit sinkendem pH-Wert und steigender Kochdauer die Gehalte marginal fallen.

Die Diagramme (s. Abbildung 81) der Farb-, BE-, TBZ- und Polyphenol-Analysen finden sich auf Seite A - 18 im Anhang.

Bierproben

Tabelle 7 gibt einen Überblick der Ergebnisse der Bieranalysen der 13 Sude (vgl. Abschnitt 3.5.2). Auch hier sind die grau hinterlegten Zeilen die fünf Standard-Versuche, die zusammen den *Center Point* bilden.

Analog zu den Würzeproben wurden die Ergebnisse der Bieranalysen durch die von *Design Expert* unterstützte Student-t-Verteilung auf Ausreißer überprüft, wobei auch hier keine Auffälligkeiten ausgemacht wurden. Anzumerken ist an dieser Stelle, daß es durch eine Undichtigkeit im Verschuß der Aluminiumflasche zu einer Oxidation der Probe 4 kam. Auf abweichende Ergebnisse wird an jeweiliger Stelle hingewiesen.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 7: Bieranalysen der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer

Sud-Nr.	pH-Wert	Kochzeit [min]	gemessener pH-Wert (Absenkung)	Farbe [EBC]	BE [EBC]	TBZ	Polyphenole [mg/l]
1	5,5	60	4,88 (- 0,75)	4,7	20	23	110
2	5,5	60	4,89 (- 0,75)	5,2	20	23	135
3	5,5	18	4,77 (- 0,94)	4,8	19	19	140
4	5,5	60	4,70 (- 0,94)	6,1	25	23	157
5	5,07	60	4,52 (- 0,78)	4,9	22	24	133
6	5,92	60	5,02 (- 1,11)	6,2	24	23	128
7	5,5	60	4,68 (- 0,91)	5,2	20	23	135
8	5,8	88	4,78 (- 0,80)	5,8	24	24	115
9	5,8	30	4,85 (- 1,05)	4,6	18	18	109
10	5,5	102	4,72 (- 1,21)	5,0	22	25	118
11	5,19	88	4,65 (- 0,87)	4,7	19	27	106
12	5,19	30	4,52 (- 0,80)	4,5	18	20	120
13	5,5	60	4,54 (- 0,81)	5,2	19	23	132

Im Bereich der pH-Werte weichen die Ergebnisse der Standard-Sude geringfügig voneinander ab (4,54 - 4,89); im gesamten Feld ist das Maximum bei 5,02 (Sud 6) und das Minimum bei 4,52 (Sude 5 und 12), was auf den jeweiligen, zu Kochbeginn eingestellten Wert zurückzuführen ist. Der mittlere pH-Sturz bedingt durch die Gärung liegt bei ca. 0,9 und tendierte ($r = 0,79$) zu höheren Werten, wenn ein höherer pH-Wert eingestellt wurde.

Die Bierfarbe variiert bei den Standard-Suden zwischen 4,7 und 6,1 EBC, wobei sich die o. g. Oxidation von Probe 4 in dieser Analyse widerspiegelt. Die restlichen Biere befinden sich ebenfalls in diesem Spektrum. Mit einer längeren Kochdauer und einem höheren pH-Wert wurden die Biere dunkler, so daß eine Erhöhung des pH-Wertes um etwa 0,15 sowie eine Verlängerung der Kochzeit von 30 min eine Erhöhung von 1 EBC bewirkte.

Wie auch schon in der Würze bewirkten die variierten Prozeßparameter bei einer konstanten Hopfengabe eine unterschiedliche Bierbittere: Abgesehen von der oxidierten Probe 4 haben die Standard-Sude 19 - 20 BE. Das restliche Feld der Chargen bewegt sich zwischen 18 und 24 BE. Hier resultierte eine pH-Wert-Erhöhung von 0,3 und eine Kochzeitverlängerung von 30 min in einer Zunahme von ca. 1,4 BE.

Die TBZ der Standard-Sude schwanken nur geringfügig zwischen 23 und 24 Einheiten. Die Gesamtheit der Biere zeigt ein Spektrum von 18 bis 27 TBZ-Einheiten, wobei bekann-

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

termaßen eine längere Kochzeit mit einer Erhöhung der Werte einhergeht. Die Zunahme der TBZ durch geringere pH-Werte hat nur einen geringfügigen Einfluß. So bewirkte in diesem Versuchsfeld eine Kochzeitverlängerung von 30 min eine TBZ-Zunahme von fast 3 Einheiten.

Die Polyphenolgehalte der Biere verhalten sich ähnlich wie die der Würzen (vgl. Tabelle 6), wobei auch hier Sud 4 durch eine Oxidation einen erhöhten Wert von 157 mg/l aufzeigt. Von den eingestellten Parametern abhängige Tendenzen ließen sich hier allerdings nicht ausmachen.

Auf Seite A - 19 im Anhang finden sich die *Design Expert*-Abbildungen der Farb-, BE-, TBZ- und Polyphenol-Analysen (s. Abbildung 82).

Über diese Analysen hinaus wurden bei den Bieren auch der E_w , der Alkohol- und CO_2 -Gehalt sowie die Schaumzahlen nach NIBEM ermittelt:

Tabelle 8: Bieranalysen der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (Fortsetzung)

Sud-Nr.	pH-Wert	Kochzeit [min]	E_w [% mas.]	Alkohol [% Vol.]	CO_2 -Gehalt [Gew.-%]	Schaum nach NIBEM [s]
1	5,5	60	4,67	3,52	0,51	259
2	5,5	60	4,19	3,58	0,51	257
3	5,5	18	3,09	4,27	0,52	265
4	5,5	60	2,82	4,42	0,43	290
5	5,07	60	3,00	4,29	0,46	264
6	5,92	60	3,31	4,10	0,51	256
7	5,5	60	2,91	4,13	0,49	258
8	5,8	88	2,75	4,35	0,41	281
9	5,8	30	2,76	4,07	0,52	278
10	5,5	102	2,94	4,09	0,51	246
11	5,19	88	3,35	4,21	0,49	250
12	5,19	30	2,83	4,28	0,55	276
13	5,5	60	2,69	4,44	0,57	266

Die E_w -Werte der Biere schwanken zwischen 2,69 und 4,67 % mas. Durch den EVG, der bei den ersten beiden Suden nicht so hoch wie bei den restlichen Suden im Feld war, liegt dort der E_w höher. Abbildung 83 auf Seite A - 20 im Anhang zeigt, daß alle Werte nach Student-t normalverteilt sind. Auch die Alkoholgehalte der Biere schwanken demnach zwischen 3,52 und 4,44 % Vol. Sud 1 und Sud 2 zeigen aufgrund eines leicht erhöhten E_w entsprechend geringere Alkoholgehalte (s. Abbildung 83 auf S. A - 20 im Anhang).

Auch die CO_2 -Gehalte der Sude zeigen keine Auffälligkeiten und es konnten nur geringe Schwankungen festgestellt werden, da nach der Filtration bei allen Bieren derselbe Druck für die Lagerung vor der Abfüllung eingestellt wurde. Dabei liegt der Minimalwert bei 0,42 Gew.-%

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

und der Maximalwert bei 0,57 Gew.-%, der nach THORNE noch kein erhöhtes Gushing-Risiko bewirkt [197]. In diesem Bereich ist laut Literaturquellen keine signifikante Veränderung des ÜSV zu erwarten (vgl. Abschnitt 2.2.6). Da der CO₂-Gehalt ein Produkt von Gärung, Lagerung und Reifung sowie der darauffolgenden Filtrationseigenschaften ist, besteht kein Zusammenhang mit der Kochdauer und dem Würze-pH-Wert.

Für eine Beurteilung der Bierschäume wurden die Werte nach NIBEM bestimmt. Auch hier ist Sud 4 auffallend, der eine erhöhte Schaumzerfallszeit von 290 s aufweist. Bei den restlichen Standard-Suden wurden Werte von 257 bis 266 s erreicht. In Abhängigkeit der Parametervariation schwankten die Schaumwerte der übrigen Sude zwischen 246 und 281 s. Nach MEBAK-Richtlinien sind diese Schäume als durchschnittlich einzustufen. Es wurde festgestellt, daß die Schaumzahlen mit einem höheren pH-Wert und einer kürzeren Kochdauer ansteigen (s. Abbildung 84 auf S. A - 20 im Anhang). So führte ein um 0,1 geringerer pH-Wert als auch eine Verlängerung der Kochzeit von 5 min zu einer Verschlechterung der Schaumzahlen von etwa einer Sekunde.

Überschäumvolumina

Die Überschäumvolumina der Sude wurden nach dem in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen angepaßten MCT bestimmt. Tabelle 9 zeigt die MW der prozentualen ÜSV samt der 95 %-igen Vertrauensintervalle nach einer, drei, fünf und acht Wochen:

Tabelle 9: ÜSV der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)

Sud-Nr.	pH-Wert	Kochzeit [min]	ÜSV [%] nach 1 Wo.	ÜSV [%] nach 3 Wo.	ÜSV [%] nach 5 Wo.	ÜSV [%] nach 8 Wo.
1	5,5	60	9,1 ± 2,0	11,7 ± 2,3	10,1 ± 3,8	9,7 ± 2,7
2	5,5	60	9,5 ± 1,9	6,9 ± 0,3	13,1 ± 4,9	8,9 ± 1,1
3	5,5	18	3,4 ± 2,0	3,5 ± 2,1	1,4 ± 1,7	3,9 ± 2,9
4*	5,5	60	8,0 ± 4,9	n. v.	n. v.	14,9 ± 3,9
5	5,07	60	5,8 ± 3,2	2,4 ± 1,8	2,3 ± 1,0	11,0 ± 1,6
6	5,92	60	12,5 ± 1,7	8,7 ± 1,8	15,0 ± 2,1	8,0 ± 3,1
7	5,5	60	9,0 ± 0,9	8,4 ± 1,4	11,1 ± 1,3	9,1 ± 2,7
8	5,8	88	4,3 ± 1,5	2,3 ± 1,2	5,7 ± 1,4	7,2 ± 2,1
9	5,8	30	6,2 ± 1,0	8,2 ± 1,9	7,3 ± 0,7	9,8 ± 2,3
10	5,5	102	12,2 ± 2,3	11,6 ± 1,4	10,8 ± 0,8	15,6 ± 0,5
11	5,19	88	9,4 ± 2,0	5,2 ± 2,8	8,8 ± 2,2	11,6 ± 0,9
12	5,19	30	6,4 ± 2,3	6,8 ± 2,2	6,5 ± 1,3	9,3 ± 1,1
13	5,5	60	6,8 ± 1,4	7,8 ± 2,1	7,8 ± 4,1	10,1 ± 3,0

*: Die Überschäumvolumina nach drei bzw. fünf Wochen konnten bei Probe 4 aufgrund eines Mangels an abgefüllten Flaschen nicht bestimmt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

parameterspezifische Betrachtung des ÜSV - konstanter pH-Wert

Bei konstantem pH-Wert von 5,5 führte eine Verlängerung der Kochzeit (Sud 10: 102 min.; grüne Linie in Abbildung 40) zu einer tendenziellen Erhöhung des ÜSV im Vergleich zu den Standard-Suden. Aus einer Verkürzung der Kochzeit (Sud 3: 18 min.; rote Linie) ergibt sich dazu sogar eine signifikante Verringerung des ÜSV über den gesamten Untersuchungszeitraum:

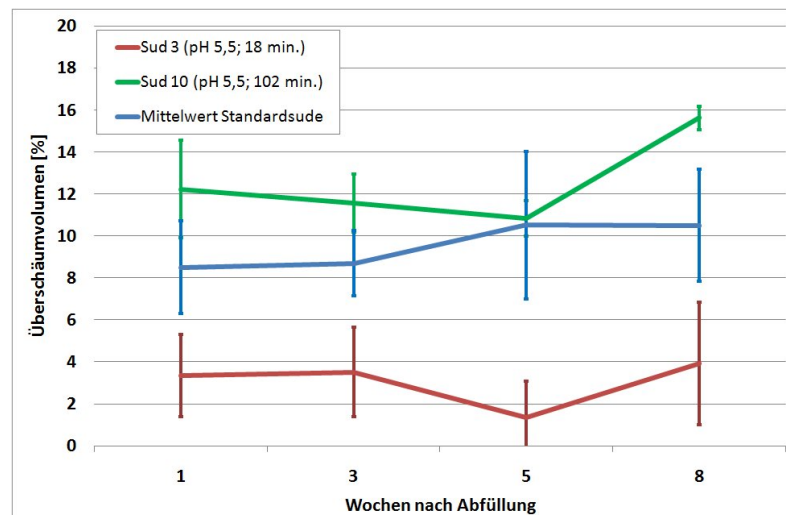


Abbildung 40: ÜSV bei konstantem pH-Wert der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)

parameterspezifische Betrachtung des ÜSV - konstante Kochdauer

Bei einer konstanten Kochdauer von 60 min führt ein geringerer pH-Wert tendenziell zu einer Verringerung des ÜSV: Ein pH-Wert von 5,07 (Sud 5; rote Linie in Abbildung 41) zeigt gerade im mittleren Versuchszeitraum (drei bzw. fünf Wochen) sogar signifikante Verbesserungen bezüglich des ÜSV im Vergleich zu den Standard-Suden (pH 5,5; blaue Linie), was sich allerdings nach acht Wochen wieder egalisiert. Ein hoher pH-Wert (Sud 6: pH 5,92; grüne Linie) resultierte unter Berücksichtigung der üblichen Schwankungen der ÜSV in vergleichbaren Werten.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

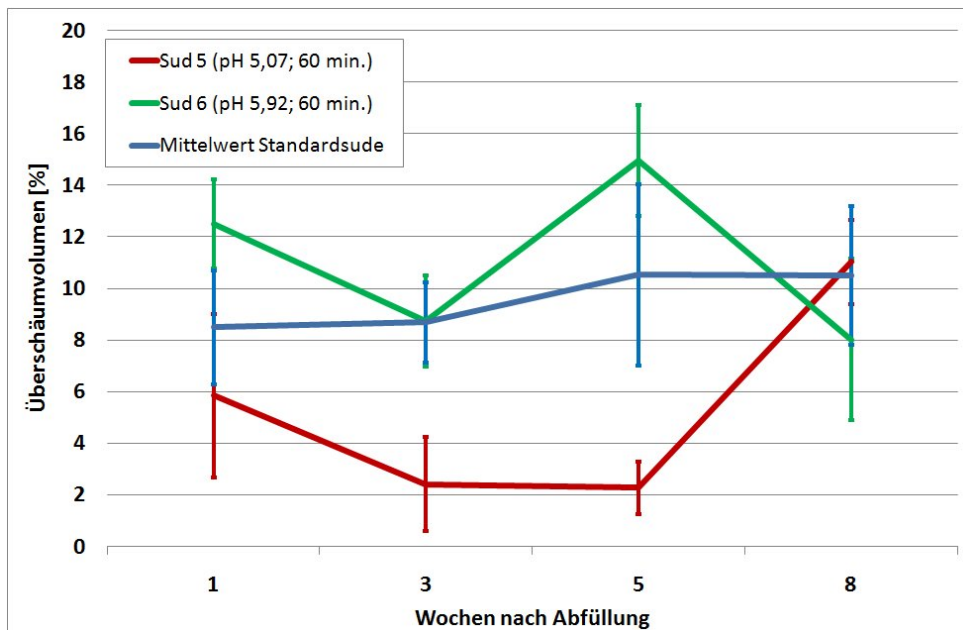


Abbildung 41: ÜSV bei konstanter Kochdauer der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)

parameterspezifische Betrachtung des ÜSV - Variation von pH-Wert und Kochdauer

Im Versuchsplan befinden sich auch vier Versuche, wo sowohl pH-Wert als auch Kochdauer von den Werten der Standard-Sude unterschiedlich sind (Sude 8, 9, 11 und 12; vgl. Tabelle 9). In den Versuchen mit verlängerter Kochdauer (Sude 8 und 11, 88 min.; rote und violette Linie in Abbildung 42) zeigt sich ein annähernd paralleler Verlauf, wobei ein geringerer pH-Wert (Sud 11) zu höheren ÜSV führt. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu den o. g. Ergebnissen, wo nur der pH-Wert variiert wurde. Bei einer kürzeren Kochdauer (Sude 9 und 12, 30 min.; grüne und hellblaue Linie) verlaufen die ÜSV-Werte der Chargen unterschiedlicher pH-Werte annähernd gleich. Daraus ergibt sich, daß bei kurzer Kochdauer der pH-Wert kaum einen Einfluß hat. Aus einem höheren pH-Wert von 5,8 und einer längeren Kochdauer (Sud 8, 88 min., rote Linie) resultierte ein niedrigeres ÜSV als bei einer kürzeren Kochdauer (Sud 9, 30 min., grüne Linie), was im Gegensatz zu den Ergebnissen mit konstantem pH-Wert steht. Beide Reihen zeigen in etwa einen vergleichbaren Verlauf der Mittelwerte.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

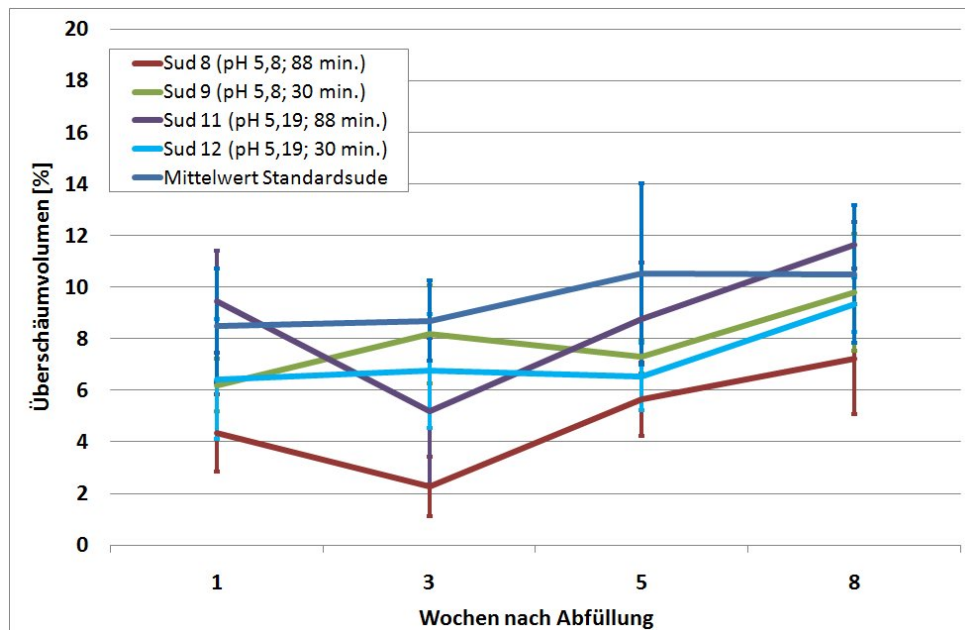


Abbildung 42: ÜSV bei Variation beider Parameter der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)

Die Graphen der Sude mit niedrigerem pH-Wert von 5,19 (Sude 11 und 12; 88 min. bzw. 30 min.; violette bzw. hellblaue Linie) offenbaren keinen eindeutigen Trend, wie es auch beim o. g. Vergleich der Sude 9 und 12 der Fall ist.

Generell wachsen die ÜSV im untersuchten Zeitraum im Schnitt geringfügig an, liegen aber tendenziell immer unter denen der Mittelwerte der Standard-Sude.

4.1.3 Diskussion

Um die Einflüsse der veränderten Parameter auf das resultierende ÜSV genauer zu betrachten, sollen im Folgenden diese gesondert diskutiert werden. Die Abbildung 43 zeigt die prozentualen MW der ÜSV über den gesamten Versuchszeitraum:

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

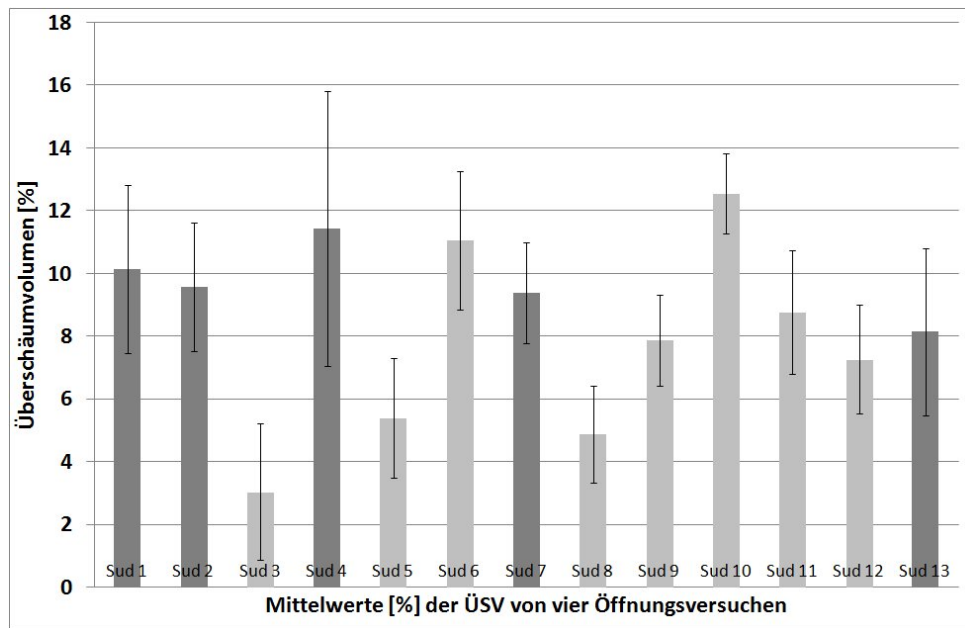


Abbildung 43: ÜSV der Versuchsreihe mit verändertem pH-Wert und Kochdauer (n = 3; p = 0,95)

Einfluß des pH-Wertes auf das Überschäumvolumen

Für eine pH-Wert-spezifische Ergebnisanalyse werden alle diejenigen Versuche herangezogen, die eine identische Kochdauer von 60 min haben. Diese sind die Sude mit den Nummern 1, 2, 4, 5, 6, 7 und 13 (vgl. Tabelle 9). Das Mittel der fünf Standard-Sude liegt bei $9,6 \pm 2,5$ %. Sud 5 (pH-Wert 5,07) hat ein mittleres ÜSV von $5,4 \pm 1,9$ %, Sud 6 (pH-Wert 5,92) $11,1 \pm 2,2$ % (s. Abbildung 43). Daraus ist zu erkennen, daß mit steigendem pH-Wert das ÜSV zunimmt. Folglich kann ein niedrigerer Würze-pH-Wert, wie er beispielsweise durch eine Anwendung der Würzesäuerung im Sudhaus zu Stande kommen kann, das ÜSV absenken. Im Umkehrschluß führt ein höherer Würze-pH-Wert hingegen nicht zu einer deutlichen Zunahme des ÜSV.

Diese Erkenntnisse unterstreichen die Untersuchungen von CURTIS und MARTINDALE [36] sowie von WEIDENER [205], wo bei einer pH-Wert-Absenkung auch nach längerem Schütteln kein Gushing-Effekt mehr zu beobachten war. Diese Annahmen werden auch durch die Auswertung mit *Design Expert* bestätigt (s. Abbildung 44):

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

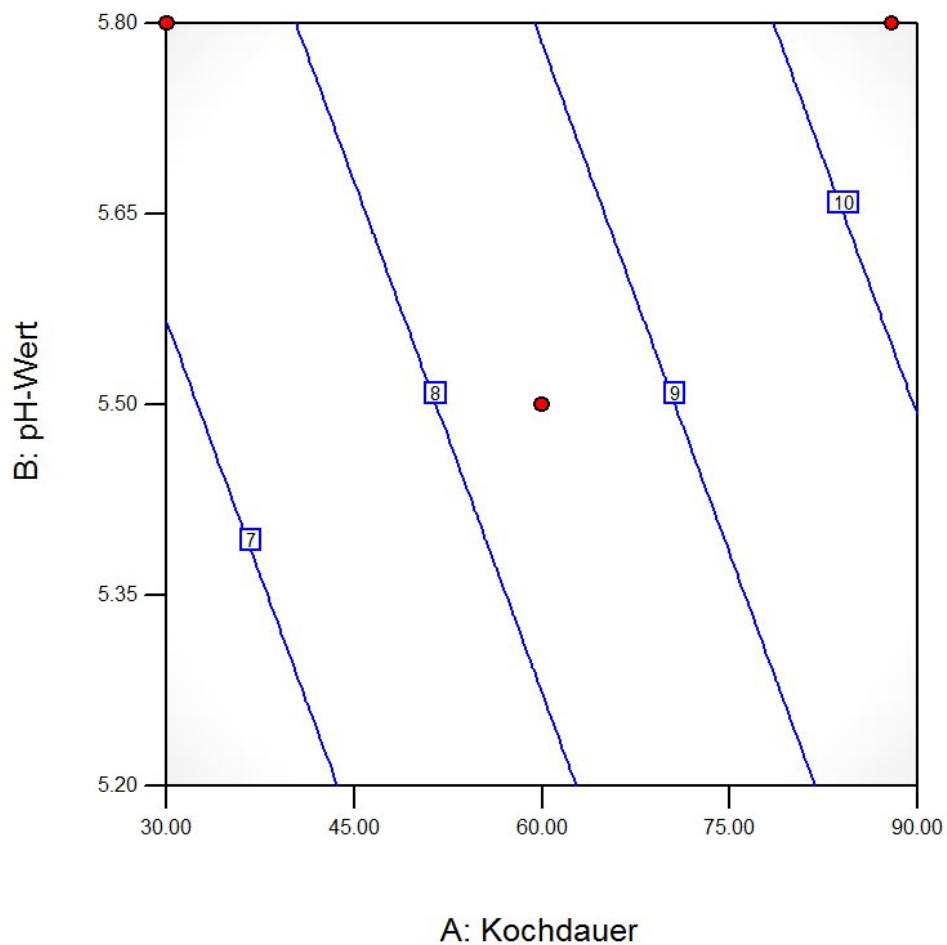


Abbildung 44: *Design-Expert*-Diagramm der mittleren Überschäumvolumina bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer

Einfluß der Kochdauer auf das Überschäumvolumen

Bei den Suden 1, 2, 3, 4, 7, 10 und 13 lag ein konstanter pH-Wert von 5,5 zu Grunde (vgl. Tabelle 9). Dem mittleren ÜSV der Standard-Sude von $9,6 \pm 2,5$ % wird hier Sud 3 (18 min.; $3,0 \pm 2,2$ %) und Sud 10 (102 min.; $12,6 \pm 1,3$ %) gegenübergestellt. Hierbei zeigt Sud 10 ein im Schnitt um fast 10 % höheres ÜSV als Sud 3. Daraus ist zu schließen, daß eine kürzere Kochzeit ein geringeres ÜSV begünstigt. Analog zu der Interpretation des pH-Wertes

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

kann auch hier nicht von einem vergleichbaren Anstieg des ÜSV bei verlängerter Kochdauer ausgegangen werden.

Bei einem höheren pH-Wert (Sude 8 und 9; mittlere Differenz 3,0 %) wirkt sich die Kochdauer deutlicher auf das ÜSV aus, als das bei einem niedrigeren pH-Wert der Fall ist (Sude 11 und 12; mittlere Differenz 1,5 %). Mit diesen Ergebnissen konnten die Umfrageergebnisse von KUNERT ET AL. bzgl. einer Verminderung des ÜSV durch ein kürzeres Kochen [110] bestätigt werden. Ferner konnte mit der Auswertung dieses Aspekts der Vorstellung, daß sich eine intensivere Kochung vermindern auf das Gushing-Volumen auswirkt, entgegengetreten werden. Dies spricht für die Theorie einer Bildung von Gushing-Promotoren während des Kochvorgangs.

Zusammenfassung der Auswirkungen bei Variation von pH-Wert und Kochdauer

Durch eine Analyse der negativen Steigung in Abbildung 44, mit der sich der Einfluß der beiden Parameter pH-Wert und Kochdauer gewichten läßt, ergibt sich, daß in diesem Versuchsfeld die Kochdauer eine deutlichere Auswirkung auf das ÜSV als der pH-Wert hat. Die Aussagen über einen veränderten pH-Wert und eine Variation der Kochdauer könne aber nicht verallgemeinert werden: Sinkt das ÜSV signifikant, wenn ein Parameter konstant ist und der andere variiert wird (s. Sud 3 in Abbildung 40 und Sud 5 in Abbildung 41), ergeben sich dennoch bei der gleichzeitigen Verschiebung beider Werte (kürzere Kochdauer und niedrigerer pH-Wert) nicht die erwarteten Auswirkungen (Sud 12 mit niedrigerem pH-Wert und kürzerer Kochdauer schäumt mehr über als Sud 8 mit höherem pH-Wert und längerer Kochdauer). Diese Tatsache unterstreicht die durch korrelative Effekte bedingte Komplexität des Gushing-Phänomens.

Vermutet wird, daß das Überschäumen stark von der Proteinzusammensetzung abhängt, auf die die hier variierten Parameter einen wichtigen Einfluß haben [140]. In diesem Zusammenhang schreiben GASTL ET AL. den proteolytischen Rasten eine Verstärkung des Gushing-Potenzials zu [64]. Ferner wird nach NARZISS mit einer längeren Kochdauer die Eiweißausscheidung verstärkt [140]. Somit deuten diese Ergebnisse darauf hin, daß wichtige Gushing-Faktoren in der Proteolyse beim Mälzungs- und Brauprozeß zu suchen sind.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Laut den Untersuchungen von BIERMANN ist bei einem pH-Wert von 5,7 der höchste Trubausfall zu verzeichnen [18] (Maximum hier bei pH 5,92). Vergleichbar mit einer Verlängerung der Kochdauer steigt die Überschäummenge auch mit zunehmenden pH-Wert an (s. Abbildung 44). Zum einen ist es denkbar, daß ab einem kritischen pH-Wert Gushing-Antagonisten ausfallen und daher nach dem Kochprozeß ein höheres Potenzial für aktive Mikroblasen und Kondensationskeime vorhanden ist, die zu einem höheren ÜSV führen. Kürzere Kochzeiten und niedrigere pH-Werte zeigen im Vergleich dazu ein deutlich geringeres Überschäumen. Zum anderen gibt es die Hypothese, daß bei einer Verlängerung der Kochzeit und einem höheren pH-Wert durch eine fortgeschrittene Eiweißdenaturierung neue Gushing-Promotoren gebildet werden, wie es HIPPELI und HECHT vorschlagen: Laut deren Erkenntnissen spielen Abbauprodukte von Proteasen, welche modifizierte ns-LTPs in glykosilierte Proteine spalten, eine gushingfördernde Rolle. Weiterhin wird der amphiphile Charakter der gebildeten Moleküle durch den gebundenen Zucker verstärkt, wobei bei einer intensiveren Kochung eine höhere Konzentration von Maillard-Produkten entsteht. Vermutet wird, daß diese Peptide eine ähnlich Mikroblasen-stabilisierende Wirkung wie Hydrophobine haben können [84] (vgl. Abschnitt 2.1.2.1.1).

In dieser Versuchsreihe können auch Parallelitäten zu den Resultaten von CURTIS ET AL. [37] als auch LAWS und MCGUINNES [118] gezogen werden: Durch die Variation von Kochdauer und pH-Wert verändert sich der Gehalt der Co-Hulupone und α -Säuren im Bier (vgl. Abschnitt 2.1.2.2.3). Nach NARZISS nimmt die Isomerisierung der Gushing-mindernden α -Säuren bei längerer Kochzeit stetig zu [140], was in unterschiedlichen Bittereinheiten bei der selben Hopfengabe resultiert (vgl. Tabelle 7). Bestätigt wird dies durch höhere ÜSV bei den Suden mit höheren Würze-pH-Werten und einer längeren Kochdauer.

Die hier gefundenen Ergebnisse zeigen auf, daß mit einer Variation des Würze-pH-Wertes und der Kochdauer durchaus Einfluß auf das Maß des ÜSV genommen werden kann: Die RSM-gestützte Analyse der Daten erlaubt erstmals eine Interpretation der Kombination beider Parameter. Dabei lagen diese aber bedingt durch den Versuchsplan teilweise außerhalb praktischer Bereiche. Einerseits ist die Spanne des pH-Wertes durchaus realistisch (pH bei 5,1 durch Würzesäuerung; pH bei 5,9 bei sehr harten Wässern). Auf der anderen Seite kommen

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

zwar längere Kochzeiten von über 100 min vor, doch ist eine Verkürzung auf 30 min oder weniger technologisch nicht relevant. Ferner gilt zu bedenken, daß die beiden Alternativen, die das ÜSV hier senken konnten (niedrigerer Würze-pH-Wert und kürzere Kochdauer) sich entscheidend auf das Aroma- und Geschmacksprofil des fertigen Bieres auswirken. Da durch eine Variation dieser beiden Parameter ein Überschäumen nicht vollständig eliminiert werden kann, stellt sie nur einen Teilaspekt bei der Verminderung des primären Gushings dar, kann aber in Kombination mit der im folgenden Kapitel beschriebenen Hopfungstechnologie oder dem Verschnitt mit unkritischen Malzen einen wertvollen Beitrag leisten.

4.2 Variation bei der Hopfung

4.2.1 Hopfensorte (Gabe bei Kochbeginn)

Um den Zusammenhang eines Polyphenoleintrags durch den Hopfen mit dem ÜSV zu untersuchen (vgl. Abschnitt [2.1.2.2.3](#)), wurde eine Versuchreihe entwickelt, wo Sude im Dreifach-Versuch mit verschiedenen Pellets unterschiedlicher α -Gehalte nach dem Reinheitsgebot gebraut wurden. Ziel war es, durch eine rechnerisch angepasste Dosage verschiedener Hopfenchargen eine konstante Bittere zu erreichen. Dabei sollten für die Vergleichbarkeit die übrigen Parameter (StW, EVG, usw.) möglichst identisch sein.

4.2.1.1 Versuchsplan

Die Biere wurden im KS nach dem in Abschnitt [3.4.1.1](#) beschriebenen Brauvorgang mit Malz G (vgl. Abschnitt [3.1.2](#)) gebraut. Dabei wurden insgesamt 15 Sude (fünf verschiedene Pellet-Sorten im Dreifach-Versuch) mit den Hopfensorten H 1, H 4, H 5, H 6 und H 7 (vgl. [3.1.3](#); Abbildung [85](#) auf S. [A - 21](#) im Anhang) angefertigt. Anzumerken ist, daß die Schüttung abweichend vom Standard-Brauvorgang hier 1,5 kg betrug und über K 200 Filterschichten filtriert wurde.

4.2.1.2 Ergebnisse

Würzproben

Für eine Konstanz der Sude wurde eine gleiche AW-Konzentration, pH-Wert, Farbe und Bittere über alle Einzelproben angestrebt (vgl. Tabelle 10):

Tabelle 10: Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen Hopfensorten

Sud-Nr.	Sorte	pH-Wert	StW [% mas.]	Farbe [EBC]	BE [EBC]
1	HHT P90 (H 1)	5,73	11,00	8,2	41
2		5,69	11,13	8,8	43
3		5,67	11,07	7,9	41
4	TTE P90 (H 4)	5,69	11,07	8,1	40
5		5,67	11,11	8,4	40
6		5,65	11,01	8,5	39
7	HPE P90 (H 5)	5,68	11,05	7,9	33
8		5,65	11,16	7,6	35
9		5,67	11,05	7,8	33
10	HSR P90 (H 6)	5,65	11,28	8,0	33
11		5,62	11,16	7,8	29
12		5,62	11,16	7,8	30
13	HHT P45 (H 7)	5,63	11,14	8,2	28
14		5,56	11,16	8,9	29
15*		5,85	9,96	7,8	34

*: Verdünnung aufgrund einer Undichtigkeit der Probeflasche

Durch eine Undichtigkeit des Verschlusses einer Probeflasche wurde die Würze des Sudes 15 mit Kühlwasser verdünnt (Anstieg des pH-Wertes; Abfall von StW und Farbe). Die analysierte Zunahme der BE konnte in diesem Zusammenhang nicht geklärt werden. Diese Probe ist in der graphischen Auswertung farblich (oberes Ende des Balkens grün) gekennzeichnet.

Das unterschiedliche Niveau bei den Suden mit H 1 und H 4 (ca. 40 BE) im Vergleich zu denen mit H 5, H 6 und H 7 (6 bzw. 10 BE niedriger) ist auf das Isomerisierungs-Verhalten der jeweiligen Hopfensorten zurückzuführen. Von diesen Aspekten abgesehen bewegen sich die Werte mit Ausnahme von Probe 15 in den erwarteten Bereichen und zeigen keine weiteren Auffälligkeiten (s. Abbildung 86 auf S. A - 21 im Anhang).

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Bierproben

Der Umfang der Bieranalysen umfaßt die der Würzeanalysen (pH-Wert, Dichtebestimmung, Farbe und BE). Letztgenannte wurden in den Bieren aber mit der HPLC-Methode untersucht. Darüber hinaus wurde der CO₂- und Polyphenolgehalt der abgefüllten Biere ermittelt.

Die Biegeschwinger- und Alcolyzer-Analyse der Biere ergab folgende Werte:

Tabelle 11: Alkoholgehalt, E_s und V_s der Sude mit verschiedenen Hopfensorten

Sud-Nr.	Sorte	Alkohol	MW Alkohol	E _s	MW E _s	V _s	MW V _s
		[% Vol.]		[% mas.]		[%]	
1	HHT P90 (H 1)	4,55	4,61	2,71	2,55	75,95	77,63
2		4,71		2,63		77,14	
3		4,58		2,32		79,81	
4	TTE P90 (H 4)	4,71	4,49	2,50	2,88	78,05	74,61
5		4,28		3,39		70,40	
6		4,48		2,76		75,37	
7	HPE P90 (H 5)	4,74	4,59	2,27	2,55	79,81	77,27
8		4,39		3,02		73,23	
9		4,65		2,37		78,78	
10	HSR P90 (H 6)	4,83	4,82	2,22	2,25	80,40	80,16
11		4,84		2,27		80,14	
12		4,78		2,27		79,95	
13	HHT P45 (H 7)	4,75	4,76	2,31	2,34	79,52	79,34
14		4,81		2,22		80,39	
15		4,71		2,49		78,10	

Mit einer Ausgangs-StW von etwa 11 °P (vgl. Tabelle 10) und einem EVG von durchschnittlich 78 % wurden für die einzelnen Gruppen Alkoholgehalte von 4,5 - 4,8 % Vol. erreicht (s. Abbildung 87.1 auf S. A - 22 im Anhang). Die Sude 5 und 8 sind hier als Ausreißer zu betrachten, da in diesen Proben ein noch höherer Restextrakt (3,39 bzw. 3,02 % mas.; Abbildung 87.2) und ein niedrigerer Alkoholgehalt von 4,28 bzw. 4,39 % Vol. ermittelt wurde. Dies spiegelt sich auch in einem geringeren EVG wieder (s. Abbildung 87.3).

Im Vergleich zu den Würze-pH-Werten (vgl. Tabelle 10) sinkt dieser Parameter durch den pH-Sturz der Hefe zum fertigen Bier im Schnitt um 0,6 Einheiten (vgl. Tabelle 12). Es konnte keine Beziehung zwischen den α-Säure-Gehalten der eingesetzten Hopfenpellets und den resultierenden pH-Werten ausgemacht werden. Auch wurden keine Ausreißer festgestellt, wenngleich die Sude von H 4 signifikant höhere Werte als die von H 7 aufweisen (s. Abbildung 88.1

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

auf S. A - 23 im Anhang). Durch die geringeren Unterschiede in der Würze als in der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Versuchsreihe ist von einer Beeinflussung des pH-Wertes auf das ÜSV nicht auszugehen.

Ferner hellten die Biere um etwa 1,5 EBC auf. Auch bei dieser Analyse war H 7 signifikant geringer als H 1 und H 4 (s. Abbildung 88.2).

Beim CO₂-Gehalt wurde ein homogenes Niveau von durchschnittlich 0,57 - 0,58 % (s. Abbildung 88.3) erreicht.

Tabelle 12: pH-Wert, Farbe und CO₂-Gehalt der Sude mit verschiedenen Hopfensorten

Sud-Nr.	Sorte	pH-Wert	MW pH-W.	Farbe	MW Farbe	CO ₂ -G.	MW CO ₂ -G.
					[EBC]		[%]
1	HHT P90 (H 1)	5,19	5,07	7,8	7,4	0,57	0,57
2		5,07		7,5		0,57	
3		4,96		7,0		0,57	
4	TTE P90 (H 4)	5,10	5,17	7,2	7,1	0,57	0,57
5		5,21		7,2		0,57	
6		5,19		7,1		0,57	
7	HPE P90 (H 5)	4,92	5,02	6,8	6,7	0,58	0,58
8		5,19		6,9		0,58	
9		4,95		6,4		0,59	
10	HSR P90 (H 6)	5,14	5,07	7,0	6,8	0,59	0,58
11		4,96		7,4		0,57	
12		5,10		6,0		0,58	
13	HHT P45 (H 7)	5,03	5,00	5,7	6,0	0,62	0,58
14		4,99		6,3		0,58	
15		4,99		6,0		0,54	

Dadurch, daß bei jedem Sud die Schüttung und das Brauverfahren identisch waren, ist davon auszugehen, daß die Polyphenolgehalte nur von den unterschiedlichen Hopfenchargen beeinflusst wurden. Diese schwanken zwischen den einzelnen Sorten deutlich (vgl. Tabelle 13). So weisen die Biere vor H 4 tendenziell höhere Werte als H 1 und signifikant höhere Werte als H 5, H 6 und H 7 auf. Darüber hinaus zeigen diejenigen von H 6 tendenziell den niedrigsten Polyphenolgehalt, der gegenüber H 1, H 4 und H 5 signifikant ist (s. Abbildung 89.1 auf S. A - 24 im Anhang).

Als Zielgröße bei der Bittere wurden 20 BE angestrebt, wobei dieser Wert analytisch nicht erreicht wurde: Da die HPLC-Methode spezifischer auf die iso- α -Säuren anspricht, wird damit quantitativ weniger als bei der photometrischen erfaßt. Die BE der Biere sind innerhalb der

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Gruppen analog zu den Würzproben (vgl. Tabelle 10) gleichbleibend. Es ist anzumerken, daß kein vergleichbarer Transfer ins Bier stattgefunden hat, so daß durch ein unterschiedliches Ausbeuteverhalten bei H 5 in einem einen signifikant höheren Wert von 18 BE als im restlichen Feld resultierte. H 6 liegt mit 13 BE signifikant unter den Bieren von H 1 und H 4 (s. Abbildung 89.2). Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse von GJERTSEN ET AL., die erst ab einer Schwelle von 24 BE einen Einfluß der iso- α -Säure auf das ÜSV feststellten, sind diese Schwankungen zu vernachlässigen [67].

Tabelle 13: Polyphenolgehalt und Bittereinheiten der Sude mit verschiedenen Hopfensorten

Sud-Nr.	Sorte	Polyphenole	MW Polyphenole	BE	MW BE
		[mg/l]		[EBC]	
1	HHT P90 (H 1)	171	192	15	15
2		212		17	
3		192		15	
4	TTE P90 (H 4)	201	214	15	15
5		228		16	
6		214		15	
7	HPE P90 (H 5)	167	169	18	18
8		177		18	
9		162		19	
10	HSR P90 (H 6)	132	141	14	13
11		157		13	
12		133		13	
13	HHT P45 (H 7)	140	154	13	14
14		155		13	
15		166		15	

Überschäumvolumina

Bezüglich einer zeitlichen Veränderung zeigten die Biere, die nach dem in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Gushing-Test nach einer, zwei, drei und vier Wochen analysiert wurden, die in Tabelle 14 gelisteten Werte. Dafür wurden die MW der ÜSV der drei Einzelsude gebildet.

Die Verläufe innerhalb der Sudreihen über die vier Wochen zeigen geringfügige Schwankungen, welche sich aber in dem bei der Ermittlung des ÜSV üblichen Bereich befinden. Eine Ausnahme bildet hier die Veränderung von Woche 2 zu Woche 3, wo außer bei auf H 7 größere Abweichungen beobachtet wurden (Anstieg bei H 1, H 4 und H 6; Abfall bei H 5). Eine Tendenz über den gesamten Untersuchungszeitraum konnte aber nicht ausgemacht werden (s. Abbildung 91 auf S. A - 25 im Anhang).

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 14: ÜSV der Sude mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)

Sorte	ÜSV [%] nach 1 Woche	ÜSV [%] nach 2 Wochen	ÜSV [%] nach 3 Wochen	ÜSV [%] nach 4 Wochen
HHT P90 (H 1)	22,7 ± 5,0	16,6 ± 2,8	22,3 ± 3,9	19,6 ± 2,9
TTE P90 (H 4)	33,6 ± 6,0	28,9 ± 5,8	33,1 ± 5,3	36,6 ± 5,4
HPE P90 (H 5)	21,3 ± 3,8	23,2 ± 7,9	15,5 ± 2,1	16,4 ± 2,5
HSR P90 (H 6)	12,3 ± 5,3	9,8 ± 2,0	16,5 ± 4,3	8,8 ± 2,2
HHT P45 (H 7)	10,4 ± 2,5	10,4 ± 2,3	9,3 ± 1,9	7,9 ± 2,9

Bezüglich eines Vergleichs der einzelnen Hopfensorten zeigen sich aber klare Unterschiede: Die Biere von H 4 schäumten mit durchschnittlich über 30 % signifikant am meisten über. Diejenigen von H 1 und H 5 rangieren im Mittelfeld (ca. 20 %), darunter H 6 (ca. 12 %), wohingegen H 7 durchschnittlich knapp unter 10 % liegt. Der Vergleich von H 1, H 5 und H 6 (α -Säure-Gehalt der Hopfenpellets etwa bei 8 %) zeigt, daß sich auch durch eine annähernd identische Hopfeneinwaage signifikante Unterschiede ergeben können (s. Abbildungen 92.1 - 92.4 auf S. A - 25 im Anhang).

4.2.1.3 Diskussion

Zur Diskussion der Ergebnisse wird das ÜSV nach vier Wochen herangezogen, da diese Werte am ehesten einen Praxisbezug haben. Ein Vergleich der Polyphenolgehalte (Abbildung 89.1) und dem ÜSV nach vier Wochen (Abbildung 92.4) deutet darauf hin, daß ein erhöhter Polyphenolgehalt im Bier ein höheres ÜSV auslöst, was ebenfalls von AMAHA und KITABATAKE beschrieben wurde [6, 136]. Die Abbildung 45 zeigt die Korrelation dieser beiden Parameter (Bestimmtheitsmaß (R^2) = 0,893).

Daraus ist ersichtlich, daß mit Ausnahme von H 7 ein höherer Polyphenolgehalt mit einem höheren ÜSV einhergeht. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß bei einer einzigen Hopfung zu Kochbeginn die Hopfenpolyphenole als Gushing-Promotoren wirken.

Ein weiterer Aspekt, der von AMAHA und KITABATAKE beschrieben wird, ist der Quotient zwischen den Tanninen und dem α -Säure-Gehalt im Hopfen (s. Abbildung 11) [6]. Durch deren Verhältnis soll sich das Gushing-Potenzial im fertigen Bier bestimmen, so daß ein niedrigerer

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Quotient ein geringeres ÜSV erwarten läßt. Unter der Annahme, daß für einen vergleichbaren Gehalt an iso- α -Säuren im Bier durch unterschiedliche α -Säure-Gehalte im Hopfen die Menge der Zugabe variiert werden muß, ergibt sich das bereits erwähnte Bild der Polyphenolgehalte.

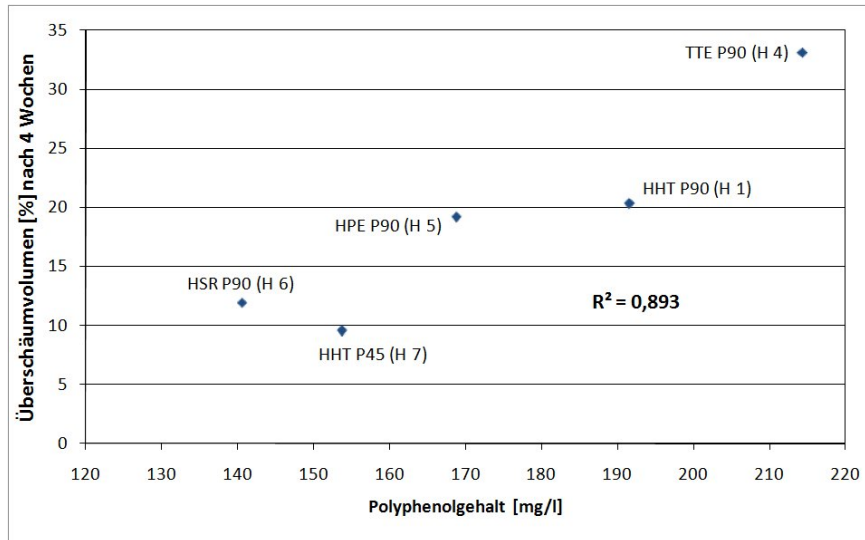


Abbildung 45: Korrelation der Polyphenolgehalte und der mittleren ÜSV nach vier Wochen der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten

Eine graphische Gegenüberstellung des Verhältnisses zwischen den Polyphenolen im Bier und den Humulonen im Hopfen ist in Abbildung 46 gezeigt:

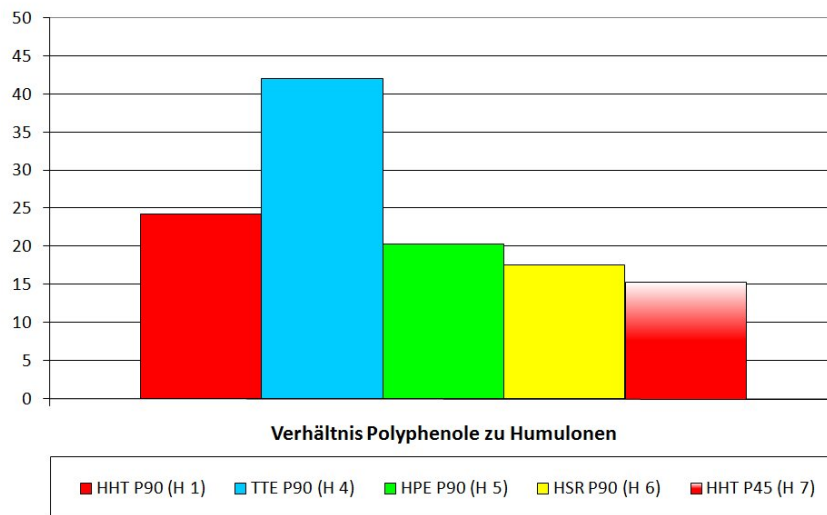


Abbildung 46: Verhältnis der Polyphenolgehalte und der α -Säure-Gehalte der Hopfenpellets bei den Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Es ist auffällig, daß diese Werte eine ähnliche Ausprägung wie die in Abbildung 92.4 haben. Das bedeutet, daß sich das angegebene Verhältnis zwischen den Polyphenolgehalten im Bier und den α -Säuren im Hopfen in den mittleren ÜSV widerspiegelt, was die Thesen von AMAHA und KITABATAKE unterstreicht: Diese fanden heraus, daß das ÜSV beim Einsatz von identischem Malz maßgeblich von der Wahl der Hopfensorte abhängig ist. Sie belegten das durch das Verhältnis der Tannine und der iso- α -Säuren im Bier. Das ÜSV wird durch iso- α -Säuren verringert und durch Tannine erhöht [6] (vgl. dazu Abschnitt 2.1.2.2.3). Eine graphische Auftragung dieses empirischen Verhältnisses gegen das ÜSV findet sich in Abbildung 47:

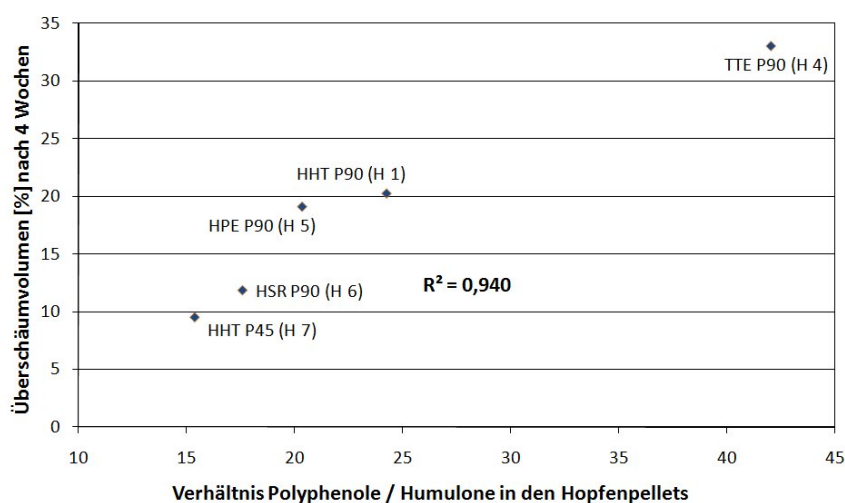


Abbildung 47: Korrelation zwischen dem Verhältnis des Polyphenolgehalts im Bier und den α -Säuren im Hopfen und dem mittleren ÜSV nach vier Wochen bei den Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten

Dieses Diagramm läßt den Schluß zu, daß die Verwendung von Aromahopfen mit niedrigem α -Säure-Gehalt bei Kochbeginn in einem höheren Polyphenol-Eintrag resultiert, der das Gushing fördert ($R^2 = 0,940$). Bei Hopfenpellets mit unterschiedlichem Anreicherungsgrad der selben Sorte (H 1 und H 7) hat sich gezeigt, daß sich ein niedrigerer Polyphenol-Eintrag durch 45er-Pellets bei derselben Bittere günstiger auswirkt. Dies wird auch bei einem Vergleich der ÜSV der Biere deutlich, die mit Hopfenpellets ähnlicher α -Säure-Gehalte gebraut wurden (H 1, H 5 und H 6; ca. 8 %). Diese Aussagen können nicht mit den Erkenntnissen von AMAHA und KITABATAKE abgeglichen werden, da an gegebener Stelle der Humulon-Gehalt des eingesetz-

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

ten Hopfens nicht genannt wird [6]. Der gushingfördernde Einfluß der Polyphenole wird auch von anderen Autoren postuliert [36, 77, 85, 118].

Das R^2 zwischen den Polyphenolen, respektive Tanninen und dem ÜSV war in dieser Versuchsreihe 0,893 (s. Abbildung 45) und bei AMAHA und KITABATAKE 0,355 (s. Abbildung 90.1 auf S. A - 24 im Anhang). Dies ist auf die Betrachtung der Gesamt-Polyphenole zum einen und der Tannine, also lediglich einem Teil der Polyphenole, zum anderen zurückzuführen. Ein umgekehrtes Bild bietet sich beim Verhältnis der Polyphenole und den iso- α -Säuren im Bier: In dieser Reihe wurde ein R^2 von 0,445 (graphische Auswertung nicht gezeigt) und bei AMAHA und KITABATAKE ein R^2 von 0,832 festgestellt (s. Abbildung 90.2 auf S. A - 24 im Anhang; [6]).

Über die bereits bekannten Zusammenhänge zwischen den Polyphenolen und dem ÜSV hinaus konnte mit dieser Versuchsreihe dargelegt werden, daß bei einer einzigen Hopfengabe zu Kochbeginn das Gushing maßgeblich von der Wahl der Hopfensorte abhängig ist. Werden für ein rechnerisch identisches Bitter-Niveau Hopfenpellets mit einem geringeren α -Säure-Gehalt eingesetzt, so ist damit ein erhöhter Eintrag von gushingfördernden Polyphenolen verbunden. Beim Einsatz von Pellets mit einem höheren Humulon-Gehalt wird für dieselbe Bittere weniger gepresstes Blattmaterial und die damit verbundenen Gushing-fördernden Polyphenole (die wie in dieser Versuchsreihe bei einem ansonsten identischen Brauverfahren lediglich von der Hopfung beeinflusst werden, s. dazu auch Abschnitt 2.1.2.2.3) eingebracht. So konnte der gushingfördernde Effekt von Polyphenolen belegt werden, wie er auch schon von MUNEKATA ET AL. [136] beschrieben wurde. Des weiteren konnte gezeigt werden, daß auch der Anreicherungsgrad der Hopfenpellets entscheidend ist: Während H 1 (P 90) ein ÜSV von durchschnittlich ca. 20 % zeigte, schäumten die Biere mit dem Hopfen H 7 (P 45) etwa 10 % weniger über. Dieser Unterschied war über den gesamten Untersuchungszeitraum signifikant.

4.2.2 Hopfensorte (Gabe bei Kochbeginn und beim Ausschlagen)

Über die Versuche in Abschnitt 4.2.1 hinaus, bei denen eine einzige Hopfengabe zu Beginn der Kochung durchgeführt wurde, fand eine Untersuchung mit einer klassischen Bitter- und Aromahopfengabe statt. Im Vergleich zum o. g. Versuchsaufbau wurde diese Reihe dahingehend abgeändert, daß mit den Hopfensorten H 1, H 4, H 5 und H 6 eine Bittergabe auf 15 BE

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

erfolgte und zusätzlich die Hälfte der Einwaage fünf Minuten vor Kochende als Aromahopfungabe eingesetzt wurde. Die restlichen Prozeßparameter wurden nicht verändert.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe konnten allerdings weder bei den Würze- und Bieranalysen (Daten nicht gezeigt) noch bei den resultierenden ÜSV Unterschiede beim Einsatz verschiedener Hopfensorten ausgemacht werden. Die Gushing-Volumina über den zeitlichen Verlauf von einer, zwei, vier und sechs Wochen sind in der Abbildung 48 zusammengefaßt:

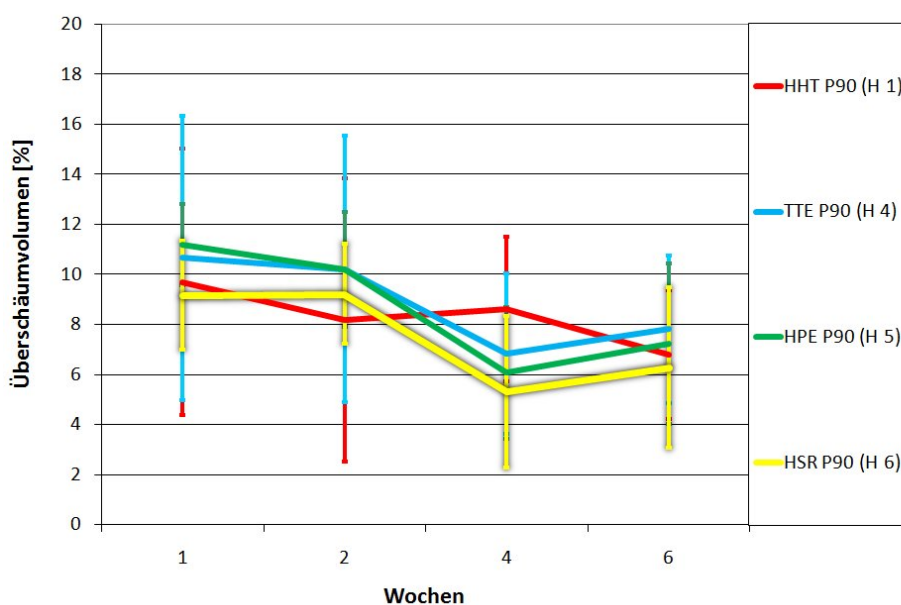


Abbildung 48: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit Hopfungabe bei Kochbeginn und Kochende (n = 4; p = 0,95)

Durch die großen KI (Abweichungen von bis zu $\pm 50\%$ des MW) kann aus statistischen Gründen keine gesicherte Aussage über den Einfluß der verschiedenen Hopfensorten getroffen werden. Tendenziell konnte aber eine leichte Abnahme des mittleren ÜSV über den Versuchszeitraum festgestellt werden; durch die zweite Hopfungabe und dem damit verbundenen Eintrag von Hopfenölen (s. dazu die Abschnitte 2.1.2.2.3 und 2.1.2.2.4) über die Pellets wurden geringere ÜSV im Vergleich zu der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Sudreihe ermittelt.

4.2.3 Hopfenöle und -fraktionen

In dieser Versuchsreihe wurden die Einflüsse auf das primäre Gushing durch Hopfenöle und deren Fraktionen anhand ausgewählter Sorten untersucht (s. dazu auch Abschnitt 2.1.2.2.4). Es wurden ungehopfte Sude angefertigt, die nach der Filtration mit Hopfenölen versetzt wurden. Diese wurden durch Destillation aus Hopfenpellets (H 1, H 5, H 6 und H 8) extrahiert (Methodik in „Hopfenöle“; Abschnitt 3.5.3). In Tabelle 15 finden sich die gewonnenen Mengen:

Tabelle 15: aus Pellets durch Destillation gewonnene Hopfenölmenge

Hopfensorte	gewonnene Hopfenölmenge [ml/ 100 g Hopfenpellets]	Richtwert nach [29] [ml/ 100 g Hopfenpellets]
HPE 45	1,4	0,5 - 1,5
HPE 90	1,5	0,5 - 1,5
HSR	1,1	0,8 - 1,4
HHT	1,3	0,9 - 1,5

Aus Tabelle 15 ist ersichtlich, daß die gewonnene Menge an Hopfenölen den Richtwerten der Hopfenmappe der Centralen Marketing-Gesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft mbH [29] entspricht. Die Destillate wurden anschließend in verschiedenen Konzentrationen dem Bier zugegeben (s. u.). Die restlichen Bier-Parameter wurden konstant gehalten.

4.2.3.1 Versuchsplan

Die Herstellung zweier gleichwertiger Würzen wurde nach dem in Abschnitt 3.4.2.1 beschriebenen Verfahren (Schüttung: 14 kg; Hauptguß: 45 l) hergestellt, um eine Stammwürze von etwa 11 °P zu erreichen. Die Weiterverarbeitung erfolgte gemäß den in den Abschnitten 3.4.2.2 und 3.4.2.3 angegebenen Methoden, wobei keinerlei Hopfung vorgenommen wurde.

Nach der Filtration wurden die beiden Biere in jeweils zwei gleichgroße Chargen aufgeteilt und mit den Hopfenölen (vorherige 1 : 100 Verdünnung mit Ethanol zur genaueren Dosage) versetzt. Die manuelle Abfüllung in Flaschen erfolgte nach vorheriger Karbonisierung.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

4.2.3.2 Ergebnisse

Würzproben

Die Ergebnisse der Würzproben (vgl. Abschnitt 3.5.1) der ungehopften Sude sind in folgender Tabelle 16 zusammengefaßt:

Tabelle 16: Würzeanalysen der Sudreihe mit destillierten Hopfenölen

Sud-Nr.	pH-Wert	StW [% mas.]	Farbe [EBC]	Polyphenolgehalt [mg/l]
1	5,60	11,40	10,7	129
2	5,90	11,15	11,2	134

Abgesehen von der Differenz beim pH-Wert zwischen den beiden Suden von 0,30 ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede. Von einem kritischen Einfluß auf das ÜSV wird nicht ausgegangen.

In der Literatur wird beschrieben, daß bereits eine Konzentration von 1 ppm (vgl. Abschnitt 2.1.2.2.4) gushingmindernd wirken kann [63, 85]. Die Zugabe der in Ethanol gelösten Hopfenöle zu den aus ungehopften Würzen vergorenen Biere ist in Tabelle 17 gezeigt:

Tabelle 17: Aufteilung der destillierten Hopfenöle sowie deren Konzentration auf die ungehopften Sude

Sud-Nr.	Hopfen- sorte	Dosierung* [ml/ 10 l Bier]	Konzentration ppm	Bezeichnung
1	HPE 45	5	5	HPE 45 5
		10	10	HPE 45 10
		20	20	HPE 45 20
	HPE 90	5	5	HPE 90 5
		10	10	HPE 90 10
		20	20	HPE 90 20
2	HSR	5	5	HSR 5
		10	10	HSR 10
		20	20	HSR 20
	HHT	5	5	HHT 5
		10	10	HHT 10
		20	20	HHT 20

* 1 : 100 verdünntes Hopfenöl

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Bierproben

Bei den Bieren wurden pH-Wert, Farbe, BE, der CO₂-Gehalt und die Dichte bestimmt (vgl. Abschnitt 3.5.2). Von einer Ermittlung des Polyphenolgehalts wurde im Gegensatz zu den Würzen abgesehen, weil dieser Aspekt nicht im Fokus dieser Reihe stand. Die konsolidierten Ergebnisse befinden sich in Tabelle 46 auf Seite A - 26 im Anhang.

Es stellte sich heraus, daß keine der ausgemischten Proben Gushing (ÜSV < 0,3 %) zeigte. Dies ist auf die Konzentration der zudosierten Hopfenöle (5 - 20 ppm) zurückzuführen, was auch die Ergebnisse von HANKE ET AL. bestätigt [77]. Daher wird auf die weiteren Ergebnisse dieser Proben nicht weiter eingegangen.

Um die Auswirkungen von Hopfenölen verschiedener Sorten deutlicher differenzieren zu können, wurden die Biere mit einem Hopfenöl-Gehalt von 5 ppm des o. g. Versuchs mit einem gushenden, industriell hergestelltem Vollbier (0,5 l Euroflaschen; StW: 11,52 °P; 4,78 % alc. Vol.; 20,1 BE; pH: 4,58; durchschnittliches ÜSV ca. 20 %) aus dem Berliner Programm (vgl. auch Abschnitt 4.5) in einem Verhältnis von 1 : 8 vermischt. Daraus resultierte eine zudosierte Hopfenöl-Konzentration von 62,5 ppb in den jeweiligen Proben.

Die Ergebnisse der Analysen der so hergestellten Biere („zweite Versuchsreihe“) sind in den folgenden beiden Tabellen 18 und 19 zusammengefaßt:

Tabelle 18: Bieranalysen der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe)

Probennummer	Hopfensorte	pH-Wert	MW pH-Wert	Farbe	MW Farbe	BE	MW BE
					[EBC]	[EBC]	[EBC]
1	HPE 45	4,21	4,20	5,6	5,6	17,3	17,3
2		4,20		5,6		17,3	
3		4,20		5,6		17,3	
4		4,20		5,6		17,2	
5	HPE 90	4,24	4,24	5,7	5,6	17,2	17,3
6		4,24		5,6		17,3	
7		4,24		5,4		17,3	
8		4,25		5,6		17,3	
9	HSR	4,16	4,17	5,6	5,6	17,2	17,2
10		4,16		5,6		17,2	
11		4,16		5,6		17,2	
12		4,18		5,7		17,2	
13	HHT	4,14	4,14	5,6	5,6	17,2	17,2
14		4,14		5,6		17,2	
15		4,14		5,6		17,2	
16		4,14		5,6		17,2	

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Die Werte ergeben sich aus der Mischung der ursprünglichen, ungehopften Proben und des gushenden Vollbieres (s. o.). Die Unterschiede beim pH-Wert sind zwar signifikant, allerdings nur marginal. Bei der Bierfarbe und den BE befanden sich die Ergebnisse innerhalb der Grenzen der Meßtoleranzen.

Tabelle 19: Bieranalysen der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe, Fortsetzung)

Probennummer	Hopfensorte	CO ₂ -Gehalt	MW CO ₂ -Geh.	Alkohol	MW Alkohol	V _s	MW V _s
		[%]		[% Vol.]		[%]	
1	HPE 45	0,54	0,53	5,07	5,06	83,84	83,84
2		0,51		5,06		83,84	
3		0,52		5,06		83,83	
4		0,53		5,06		83,83	
5	HPE 90	0,54	0,53	5,06	5,06	83,85	83,88
6		0,53		5,07		83,88	
7		0,51		5,07		83,90	
8		0,54		5,04		83,90	
9	HSR	0,55	0,53	5,07	5,09	83,96	83,93
10		0,52		5,09		83,93	
11		0,53		5,09		83,93	
12		0,53		5,09		83,89	
13	HHT	0,55	0,55	5,04	5,04	83,88	83,87
14		0,54		5,06		83,84	
15		0,56		5,03		83,89	
16		0,54		5,04		83,88	

Der CO₂-Gehalt wurde nach der Ausmischung in den Cornelius-Behältern auf 0,55 % eingestellt. Es ergaben sich geringe Abweichungen von diesem Wert, die auf Verluste bei der Abfüllung zurückzuführen sind. Daher ist von keinem signifikanten Einfluß auf das ÜSV auszugehen.

Die Alkoholgehalte der Biere rangieren ebenfalls in einem sehr engen Feld, so daß die Einzelproben eine Differenz von maximal 0,06 % alc. Vol. zeigten. Ein scheinbarer Vergärungsgrad (V_s) zwischen 83,83 % und 83,96 % bestätigt dies.

Hopfenöle

Die Summen der Gehalte an Hopfenölfractionen, die von der NATECO₂ GmbH & Co. KG mittels GC-FID analysiert wurden, sind in folgender Tabelle 20 zusammengefaßt:

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 20: Gehalte der destillierten Hopfenöle mittels GC-FID-Analyse

Fraktion	Gehalt [mg/ 100 g lfr.]			
	HPE 45	HPE 90	HSR	HHT
∑ Monoterpene	43603	32511	44899	82063
∑ Sesquiterpene	53461	59146	42953	24797
∑ Kohlenwasserstofffraktion	97064	91658	87851	106860
∑ Sauerstofffraktion	11807	11134	20433	11078
Gesamtöle	108871	102792	108284	117938

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß zwischen den einzelnen Sorten teilweise deutliche Unterschiede innerhalb der Fraktionen ausgemacht werden können, wenn auch der Gehalt der Gesamtöle vergleichbar ist. Die prozentuale Verteilung der Fraktionen ist graphisch in der Abbildung 49 gezeigt:

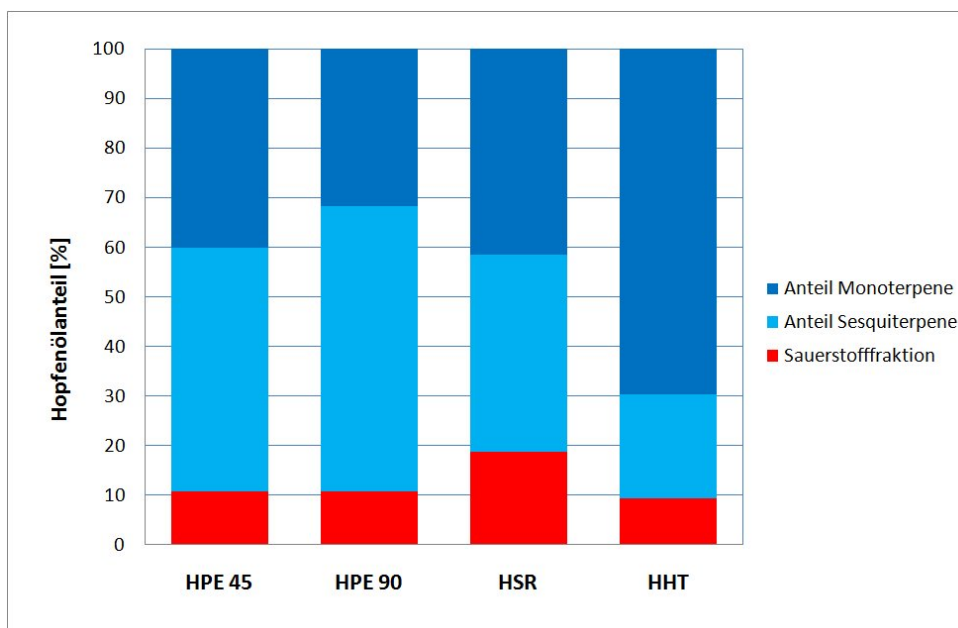


Abbildung 49: Prozentuale Verteilung der Fraktionen der destillierten Hopfenöle mittels GC-FID-Analyse

Im Bereich der KF weisen Sorten HPE 45 und 90 sowie HHT eine vergleichbare Verteilung auf; bei HSR ist diese niedriger. Das Verhältnis der Mono- und Sesquiterpene (vgl. Abschnitt 2.1.2.2.4) ist gerade bei HHT auffallend: Während der Anteil der Sesquiterpene bei

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

HPE 45 und 90 gegenüber dem der Monoterpene überwiegt, bzw. bei HSR äquivalent ist, wurde bei HHT ein dreifacher Gehalt der Monoterpene verglichen mit den Sesquiterpenen ermittelt.

Bei der SF zeigt die Sorte HSR eine fast doppelte Menge gegenüber den anderen. Daher ist Anteil der KF entsprechend geringer, da die Summe der Gesamtöle vergleichbar ist.

Im Bezug auf den Kompaktierungsgrad konnten kaum Unterschiede zwischen der 45er- und 90er-Version der Perle-Pellets festgestellt werden. Auf der Seite [A - 28](#) im Anhang sind in Tabelle [47](#) die Gehalte der Einzelkomponenten zu finden. Aufgrund der großen Anzahl derer sind nur diejenigen aufgelistet sind, die als aussagekräftig gelten und/ oder einen höheren Anteil zeigen.

Überschäumvolumina

Im Folgenden werden ausschließlich die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe (Vermischung mit gushendem Vollbier) betrachtet, da bei den Bieren der ersten kein Gushing (ÜSV < 0,3 %) festgestellt wurde. Die Öffnungsversuche wurden nach einer, zwei, vier und neun Wochen nach Abfüllung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle [21](#) zusammengefaßt, wobei für die Diskussion die Werte nach neun Wochen herangezogen werden:

Tabelle 21: ÜSV der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)

Hopfensorte	ÜSV [%] nach 1 Woche	ÜSV [%] nach 2 Wochen	ÜSV [%] nach 4 Wochen	ÜSV [%] nach 9 Wochen
HPE 45	16,7 ± 5,5	10,0 ± 5,8	5,1 ± 1,2	14,2 ± 2,4
HPE 90	7,3 ± 2,5	11,6 ± 1,4	8,1 ± 1,5	10,9 ± 2,2
HSR	5,3 ± 3,8	7,1 ± 3,0	5,5 ± 4,1	3,9 ± 3,0
HHT	10,5 ± 1,2	13,2 ± 2,0	10,8 ± 2,6	12,0 ± 4,2

Aus den Daten ist zu entnehmen, daß sowohl innerhalb der einzelnen Hopfensorten, als auch über den Versuchszeitraum beträchtliche Schwankungen zu erkennen sind: Abgesehen von HPE 45 ist von der ersten auf die zweite Woche eine tendenzielle Zunahme zu verzeichnen. Nach vier Wochen konnte bei HPE 45 eine weitere Abnahme festgestellt werden, wohingegen sich bei den anderen wieder denen nach einer Woche annähern. Von der vierten bis zur neunten Woche konnte eine Zunahme bei den Sorten HPE 45, HPE 90 und HHT ermittelt werden; das ÜSV bei den Bieren mit dem HSR-Öl sank weiter ab. Die Gushing-Volumina der beiden

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Sorten HPE 90 und HHT verlaufen annähernd parallel, wobei HHT um ca. 2 % höhere Werte zeigte. Insgesamt schäumten die Biere mit den aus HSR-Pellets versetztem Öl tendenziell am wenigsten über.

Eine graphische Übersicht ist in folgender Abbildung 50 zu sehen; die Darstellung der Einzelwochen findet sich in Abbildung 93 auf Seite A - 26 im Anhang.

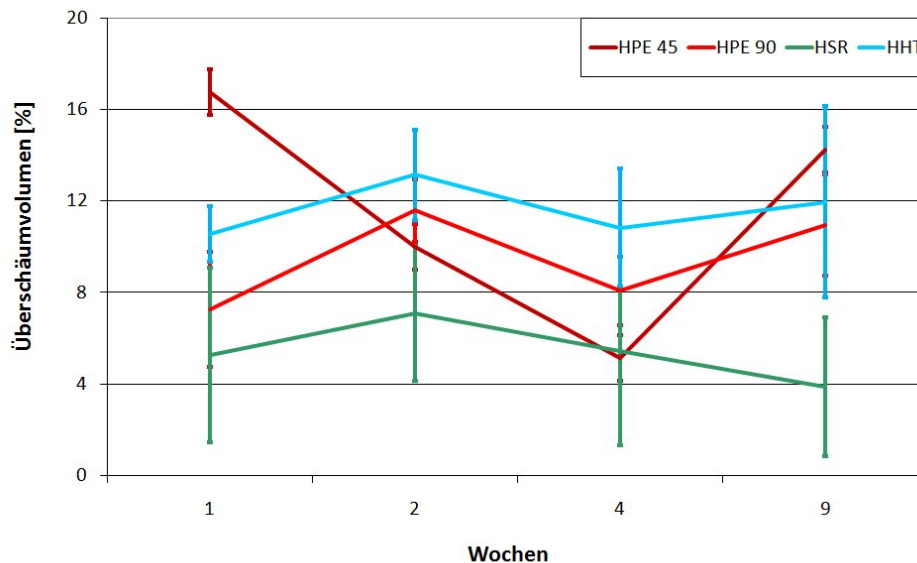


Abbildung 50: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)

4.2.3.3 Diskussion

Die pH-Werte der verschiedenen Sude liegen im Bereich um 4,20 und unterscheiden sich signifikant, wenn auch in einem sehr kleinen Maß. Von einem kritischen Einfluß auf das ÜSV, so wie von CURTIS und MARTINDALE beschrieben [36], wird aber in diesem Bereich nicht ausgegangen.

Bei der Bierfarbe, den BE, dem CO₂- und Alkoholgehalt sowie dem V_s haben sich keine signifikanten Unterschiede gezeigt, so daß in dieser Versuchsreihe keine Auswirkungen dieser

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Parameter aus das ÜSV vermutet werden. Die Diagramme der o. g. Parameter sind in den Abbildungen 94.1 bis 94.6 auf Seite A - 27 im Anhang zu sehen.

Beim Vergleich der ÜSV mit der Verteilung der Hopfenölfractionen aus Abbildung 49 zeigt sich, daß ein Einfluß auf das Gushing maßgeblich von den Anteilen der letztgenannten abhängig ist. Es hat sich ergeben, daß ein höherer Gehalt der SF (vgl. Tabelle 20) mit einem geringeren ÜSV einhergeht ($R^2 = 0,862$). Dies läßt den Schluß zu, daß sich in dieser Fraktion potentere Gushing-Inhibitoren als in der KF befinden. Diese Ergebnisse stehen den Aussagen von GARDNER ET AL. entgegen, die der KF eine stärkere gushingminimierende Wirkung zusprechen [63].

Zur genaueren Aufklärung des Zusammenhangs von primärem Gushing und der Hopfenölkonzentration wurden die Korrelationskoeffizienten zwischen ÜSV und Einzelsubstanzen errechnet. Diese sind in den beiden Abbildungen 51 (SF) und 52 (KF) graphisch aufgetragen:

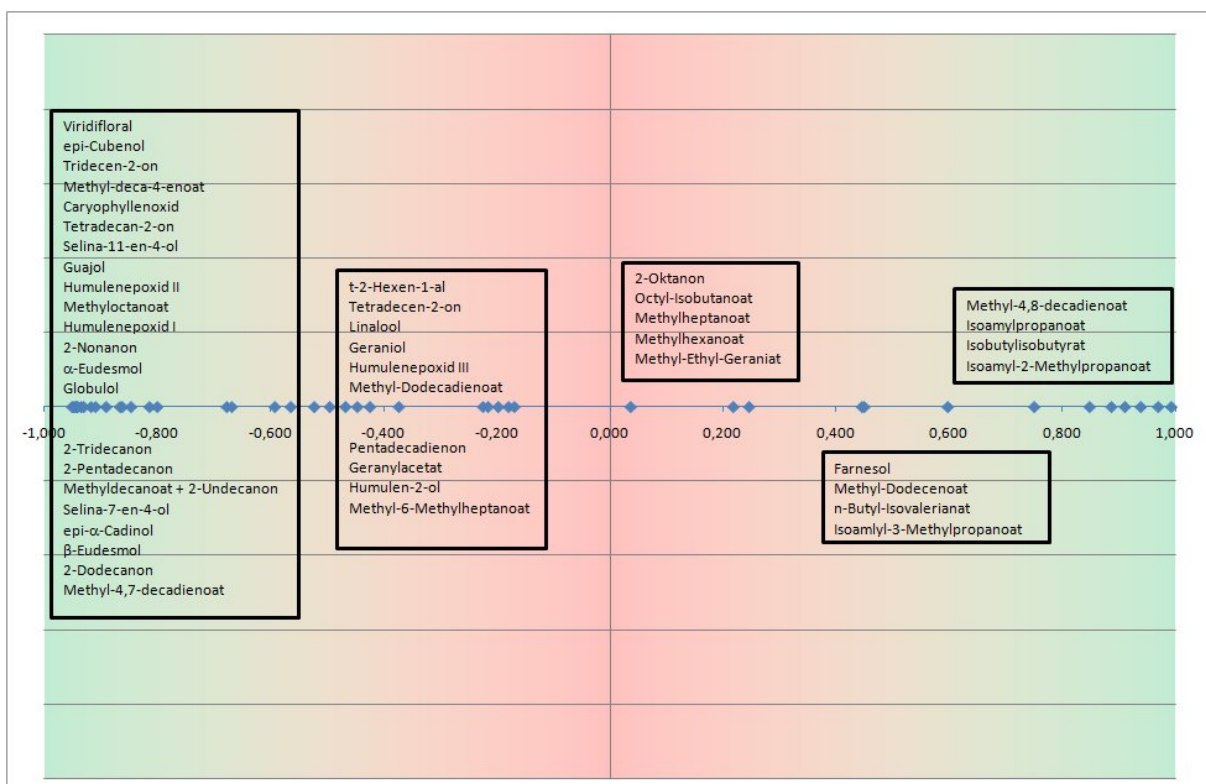


Abbildung 51: Korrelation des ÜSV und der SF der destillierten Hopfenöle

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Aus dieser Darstellung geht hervor, daß weitaus mehr Substanzen mit negativer Korrelation als mit einer positiven vorhanden sind. Das Gros derer liegt in einem Fenster zwischen -0,8 und 0,8, so daß bei diesen keine gesicherte Aussage über einen Zusammenhang der jeweiligen Einzelsubstanz mit dem ÜSV getroffen werden kann.

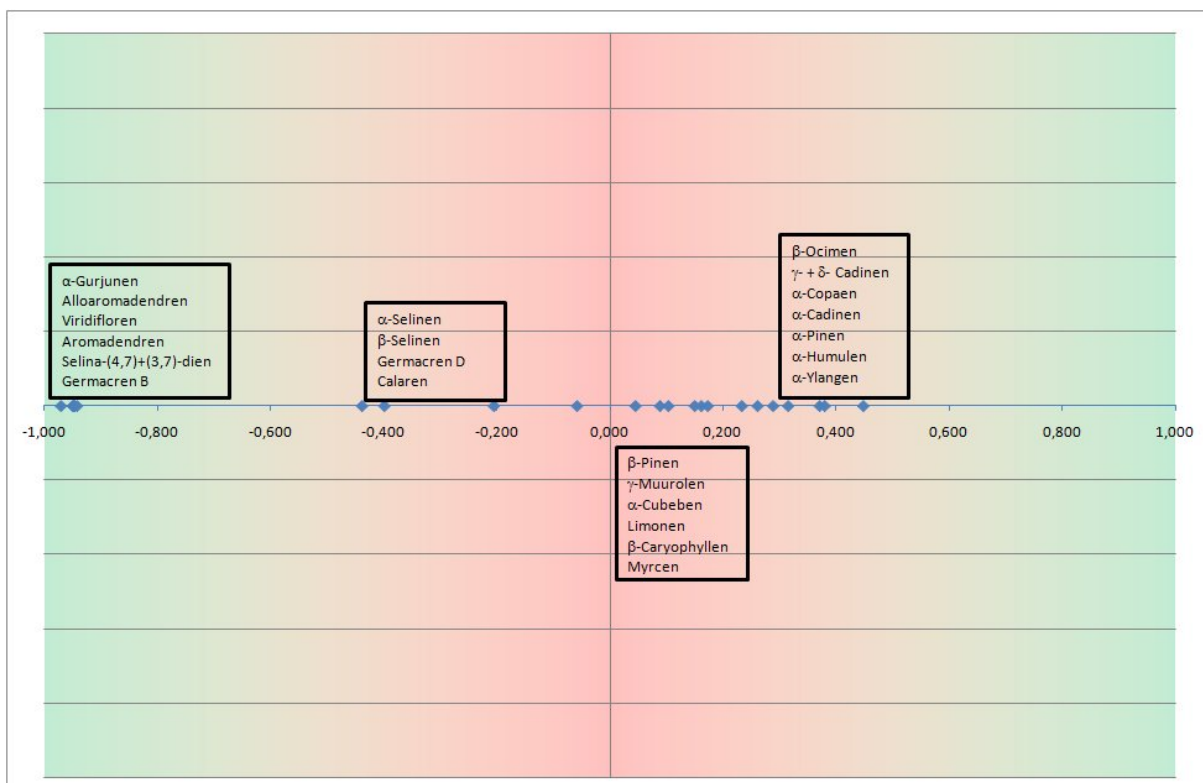


Abbildung 52: Korrelation des ÜSV und der KF der destillierten Hopfenöle

Im Vergleich zu der SF konzentrieren sich die Korrelationskoeffizienten der Einzelsubstanzen der KF zwischen -0,45 bis 0,45, woraus ebenfalls keine Aussage abgeleitet werden kann. Ferner ist festzuhalten, daß die Substanzen der KF mit einer eindeutigen Aussagekraft ($|r| > 0,9$) ausschließlich im Bereich der Sesquiterpene liegen. Abgesehen von der Sorte HSR (Σ der Einzelsubstanzen mit r zwischen -1 und -0,9: 9,55 %; vgl. dazu Tabelle 22) konnten bei den anderen nur deutlich geringere Anteile von einflußreichen Stoffen detektiert werden. Auch wurde keine einzige Komponente nachgewiesen, die einen statistisch gesicherten positiven Korrelationskoeffizienten zeigte, also mit einem höheren Gushing einhergeht.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

In der Tabelle 48 auf Seite A - 29 im Anhang sind die Werte numerisch aufgelistet und diejenigen hervorgehoben, bei denen $|r|$ zwischen 0,9 und 1,0 liegt (rot: negativ; grün: positiv). Eine Extraktion dieser findet sich in Tabelle 22, wo nur die in Tabelle 48 markierten Komponenten aufsummiert sind:

Tabelle 22: prozentuale Gehalte der Hopfenölkomponten mit $0,900 < |r| < 1,000$

	Komponente	prozentualer Anteil am Gesamtöl			
		HPE 45	HPE 90	HSR	HHT
(Sesquiterpene aus der Kohlenwasserstofffraktion)	α -Gurjunen	0,01	0,01	0,06	0,00
	Alloaromadendren	0,02	0,02	0,05	0,00
	Aromadendren	0,02	0,01	0,50	0,01
	Farnesen	0,04	0,04	0,41	0,02
	Germacren B	0,01	0,00	0,68	0,01
	Selina-(4,7)+(3,7)-dien	0,10	0,06	3,42	0,04
	Viridifloren	0,01	0,01	0,31	0,02
Sauerstofffraktion	α -Eudesmol	0,01	0,00	0,34	0,01
	2-Pentadecanon	0,02	0,03	0,11	0,01
	2-Tridecanon	0,24	0,31	0,85	0,14
	Methyldecanoat + 2-Undecanon	0,60	0,59	1,75	0,53
	Selina-7-en-4-ol	0,02	0,05	0,14	0,00
	epi- α -Cadinol	0,01	0,01	0,11	0,01
	β -Eudesmol	0,07	0,08	0,31	0,03
	2-Dodecanon	0,11	0,13	0,36	0,04
	Methyl-4,7-decadienoat	0,08	0,07	0,16	0,08
	Methyl-4,8-decadienoat	0,58	0,51	0,44	0,51
	Isobutylisobutyrat	0,30	0,24	0,05	0,18
	Isoamylpropanoat	0,17	0,14	0,05	0,10
	Isoamyl-2-Methylpropanoat	1,08	0,83	0,17	0,90
Σ mit Korrelation zwischen -1 und -0,9 (negativ)		1,37	1,43	9,55	0,94
Σ mit Korrelation zwischen -0,9 und 0,9 (neutral)		92,50	92,94	80,31	93,83
Σ mit Korrelation zwischen 0,9 und 1 (positiv)		2,13	1,72	0,70	1,70
Σ Gesamtöl		96,00	96,09	90,56	96,47

Eine negative Korrelation impliziert, daß je höher der Gehalt eines Stoffes ist, desto niedriger das ÜSV ausfällt. Im Gegensatz dazu deuten Substanzen mit einer positiven Korrelation auf ein höheres ÜSV hin.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Bei den Summen der prozentualen Anteile der Einzelsubstanzen mit $|r| > 0,9$ fällt die Sorte HSR auf: Hier ist die der negativen Korrelation viel höher als die der positiven Korrelation, was mit dem niedrigsten ÜSV einhergeht.

Des weiteren sind auch alle prozentualen Anteile der jeweiligen Korrelationsgruppen (negativ, neutral, positiv) der vier Hopfensorten als „ Σ Gesamtöl“ aufsummiert. Diese beträgt aber nie 100 %, was auf Meßungenauigkeiten und zahlreiche nicht miteinbezogene Komponenten, deren Menge jedoch minimal ist, zurückzuführen ist. Bei den Sorten HPE 90 und HHT, die untereinander vergleichbare ÜSV zeigen, wurden ähnliche Werte der Einzelgruppen analysiert. Die Biere, die am meisten gushten, wurden mit dem Öl aus HPE 45 gewonnenen Pellets hergestellt. Die Interpretation der Verteilung der Gehalte am Gesamtöl läßt auch hier schlüssige Folgerungen zu: Die Komponenten mit negativen und neutralen Korrelationskoeffizienten sind mit denen der Sorte HPE 90 vergleichbar, während die mit positiver Korrelation die höchsten Werte bei den vier untersuchten Sorten sind. Bei den Komponenten, wo keine eindeutige Korrelation vorliegt ($|r| < 0,9$) kann keine statistisch gesicherte Aussage bzgl. eines Verhältnisses zum ÜSV getroffen werden. Daher wird auf diese nicht näher eingegangen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe konnten zeigen, daß bei einer identischen Menge an zugesetzten Hopfenöldestillaten deren Zusammensetzung entscheidend ist. Des weiteren wurde deutlich, daß bereits eine Zugabe von 5 ppm das ÜSV komplett unterdrücken kann (erste Versuchsreihe). In diesem Punkt konnten die Resultate von CARRINGTON ET AL. [27] und GARDNER ET AL. [63] bestätigt werden (vgl. dazu Abschnitt 2.1.2.2.4). Zudem wurde ermittelt, daß die KF in den Ölen anteilig höher als die SF ist. Bezüglich der Gushing-Beeinflussung zeigten die Sesquiterpene aus der KF den größten Einfluß auf eine Verminderung.

Innerhalb der untersuchten Sorten waren die Öle aus HSR am effektivsten. Die aus HPE 90 waren in ihrer Wirksamkeit mit denen aus HHT vergleichbar, wogegen die der kompaktierten Sorte HPE 45 das Gushing-Volumen am wenigsten verringern konnten. Wie gerade auch bei anderen Versuchsreihen der Hopfenthematik in Abschnitt 4.2 darf der Einfluß anderer Hopfeninhaltsstoffe, die damit verbundenen antagonistischen und synergistischen Effekte und nicht zuletzt die nicht-reinheitsgebotskonforme *Downstream*-Dosage außer Acht gelassen werden.

4.2.4 Downstream-Hopfenprodukte

Sofern nicht gemäß des Deutschen Reinheitsgebotes gebraut werden muß, ist ein Einsatz von verschiedenen *Downstream*-Hopfenprodukten (s. dazu auch [109]) möglich. Diese werden üblicherweise nach der Filtration eingesetzt. Die Effekte einiger dieser Produkte auf das primäre Gushing wurden in dieser Reihe analysiert.

4.2.4.1 Versuchsplan

Es wurden fünf Würzen im PS des BGT angefertigt, so wie es im Abschnitt 3.4.2.1 beschrieben ist. Dabei war der erste Sud der Standard und die restlichen wurden mit unterschiedlichen, kommerziell erhältlichen *Downstream*-Hopfenprodukten der Firma Simon H. Steiner GmbH (Mainburg; vgl. Abschnitt 3.1.4) versetzt.

Es wurde eine Schüttung von 13,5 kg abgewogen, die auch eine Erhöhung des Hauptgusses auf 43 Liter bedingte, um eine resultierende StW von etwa 11,5 °P zu erreichen. Die Weiterverarbeitung erfolgte gemäß den in den Abschnitten 3.4.2.2 und 3.4.2.3 angegebenen Verfahren, wobei diejenigen Sude, die später mit den *Downstream*-Produkten behandelt wurden, nicht gehopft wurden. Dieses Verfahren wurde analog der Versuchsreihe 4.2.3 angewendet, um die Einflüsse der Zusätze auf das Gushing deutlicher hervorzuheben. Diese wurden den ungehopften Suden vor der Filtration hinzugefügt. Der Standard-Sud wurde nach der Lagerung in vier Chargen aufgeteilt, die anderen Proben jeweils in drei.

Folgende Tabelle 23 gibt eine Übersicht über die einzelnen Sude:

Tabelle 23: Übersicht der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten

Sud-Nr.	Proben-Nr.	Bezeichnung	Verarbeitung	zugesezte Menge [mg/l]
1	1 - 4	Standard	s. Abschnitt 3.4.2.1	H 1 : 830 in Pf _{voll} -Würze
2	5 - 7	Gushing-Inhibitor	Herstellung ungehopfter Würze im PS Zusatz der <i>Downstream</i> -Produkte vor Filtration, anschließend analog Abschnitt 3.4.1.3	40
3	8 - 10	Iso-Extrakt 30 %		7
4	11 - 13	Typ Dry		2
5	14 - 16	Typ Noble Plus		3

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

4.2.4.2 Ergebnisse

Würzeproben

Die Tabelle 24 faßt die Ergebnisse der Würzeuntersuchungen (vgl. Abschnitt 3.5.1) zusammen:

Tabelle 24: Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten

Sudbezeichnung	pH-Wert	StW [% mas.]	Farbe [EBC]	BE [EBC]
1 (Standard)	5,65	11,66	9,1	34,5
2 (Gushing-Inhibitor)	5,74	11,41	9,7	2,1
3 (Iso-Extrakt 30 %)	5,74	11,45	9,7	1,9
4 (Typ Dry)	5,76	11,46	9,8	2,3
5 (Typ Noble Plus)	5,72	11,28	10,1	2,0

Der pH-Wert zeigt nur geringfügige Unterschiede, wobei der gehopfte Sud durch die mit den Pellets eingebrachten α -Säuren erwartungsgemäß leicht saurer als die ungehopften Sude war.

Die StW schwankt in einem moderaten Bereich; ein Rückschluß auf die Additive kann nicht gezogen werden.

Bzgl. der Würzefarbe wies der Standard-Sud eine von 0,6 - 1,0 EBC hellere Farbe als die anderen Versuche auf, was durch die Hopfengabe erklärt werden kann, da damit ein Ausfall von Polyphenolen verbunden ist.

Die Bittere der Würze betrug bei der Zugabe der H 1 Pellets (ca. 63 g/ 75 l Pf_{voll}-Würze) einen Wert von 34,5 EBC. Die anderen Versuche schwankten um etwa 2 BE.

Bierproben

Der Umfang der Bieranalysen deckt zum einen den der Würzeanalysen ab; zum anderen wurden auch CO₂- und Polyphenolgehalt sowie die Schaumzahlen ermittelt (vgl. Abschnitt 3.5.2). Vom Standard-Sud wurde jede Analyse vierfach durchgeführt, von den anderen Chargen jede jeweils dreifach, was einen Umfang von 16 Proben ($[1 \times 4] + [4 \times 3] = 16$; vgl. Tabelle 23) ergibt:

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 25: Bieranalysen der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten

Proben- nummer	pH- Wert	MW pH-Wert	Farbe	MW Farbe	BE	MW BE	CO ₂ -Geh.	MW CO ₂ -Geh.
			[EBC]	[EBC]	[EBC]	[EBC]	[%]	
1	4,96	5,04	7,1	6,9	22,0	20,9	0,57	0,56
2	5,08		6,7		20,0		0,58	
3	5,04		7,0		20,5		0,56	
4	5,06		6,8		21,0		0,54	
5	4,88	4,87	6,4	6,3	7,8	7,5	0,57	0,56
6	4,85		6,1		7,5		0,55	
7	4,87		6,3		7,3		0,55	
8	4,83	4,82	6,5	6,5	8,7	8,5	0,58	0,58
9	4,82		6,1		7,9		0,56	
10	4,80		6,5		8,8		0,59	
11	4,84	4,83	6,8	6,6	2,5	2,4	0,59	0,58
12	4,82		6,6		2,4		0,57	
13	4,82		6,4		2,3		0,58	
14	4,80	4,82	6,7	6,7	2,2	2,1	0,59	0,58
15	4,85		6,7		2,0		0,58	
16	4,81		6,7		2,2		0,57	

Der pH-Wert der Biere zeigt ein umgekehrtes Bild wie bei den Würzen: War dieser vor der Vergärung bei der Standard-Reihe noch leicht niedriger, so ist er im Mittel signifikant höher als bei den restlichen Reihen. Bei den Chargen mit *Downstream*-Produkten wurden keine signifikanten Unterschiede gefunden (s. Abbildung 95.1 auf S. A - 30 im Anhang). Innerhalb der einzelnen Gruppen konnten keine Ausreißer ausfindig gemacht werden.

Bei der Bierfarbe war der Standard-Sud marginal dunkler als die anderen Versuche. Tendenziell bewirkten die Öle (Typ Dry und Typ Noble Plus) leicht höhere Farben als die anderen beiden Produkte (s. Abbildung 95.2).

Die angestrebten 20 BE wurden in guter Näherung beim Standardsud erreicht (MW bei 20,9 BE) und hatte in diesem Versuchsfeld die meisten BE. Der Wert von 7,5 BE (um 5,4 BE mehr als in der Würze) bei den Bieren, die mit dem Gushing-Inhibitor versetzt wurden, kann damit erklärt werden, daß dieser laut Herstellerangaben auch iso- α -Säuren enthält (vgl. Abschnitt 3.1.4). Bei den Bieren mit Iso-Extrakt, wo 1,9 BE in der Würze analysiert wurden, war die Zugabe so ausgelegt, daß in den Bieren eine resultierende Bittere im Bereich der Proben mit dem Gushing-Inhibitor liegt. Durch die resultierenden 8,5 BE im Mittel sind beide genannten Reihen untereinander vergleichbar. Die Biere mit den zugesetzten Ölen (enthalten keine

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

iso- α -Säuren) hatten im Vergleich zur Würze ein ähnlich niedriges Niveau von etwa 2 BE. Auch diese beiden sind miteinander vergleichbar, unterscheiden sich aber von den anderen Chargen durch eine signifikant niedrigere Bittere (s. Abbildung 53).

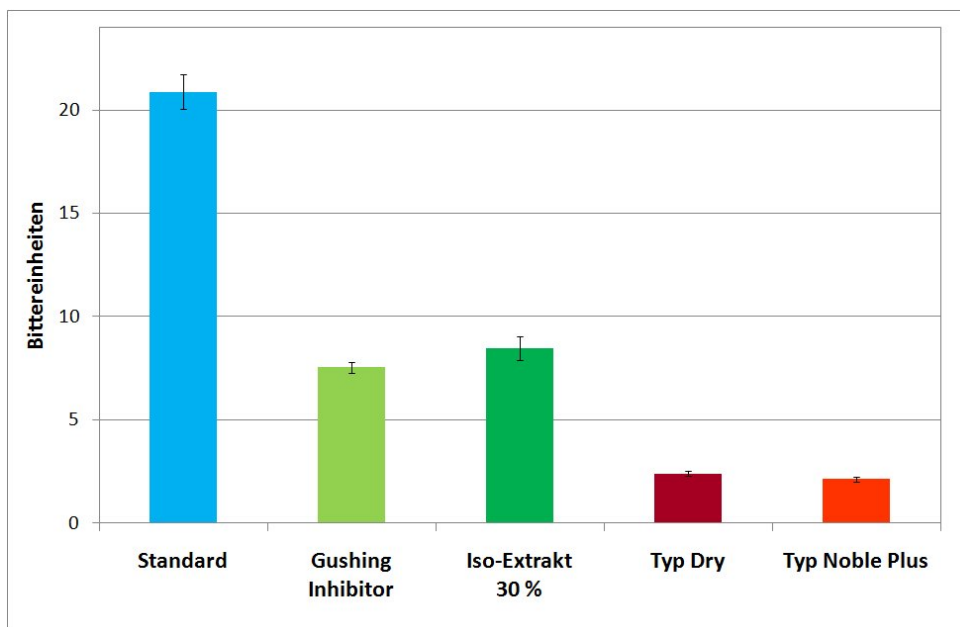


Abbildung 53: Bittereinheiten der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)

Die Ergebnisse der BE-Analysen wurden photometrisch ermittelt. Tabelle 49 auf Seite A - 31 im Anhang zeigt die mittels HPLC gemessenen Werte, wonach sich diese Ergebnisse in guter Näherung bestätigen (vgl. Abschnitt 3.5.2).

Der CO₂-Gehalt der Biere in der Flasche bewegte sich im Bereich von 0,54 bis 0,59 %. Es wurden keine Ausreißer oder Tendenzen ausgemacht (s. Abbildung 95.3).

Aus Tabelle 26 geht hervor, daß der MW des Alkoholgehalts des Standard-Sudes signifikant höher ist (5,15 % Vol.), als der der anderen Reihen, die zwischen 4,75 und 4,91 % Vol. bei den Einzelproben liegen (s. Abbildung 95.4 auf S. A - 30 im Anhang). Dies ist auf die vorherige Verdünnung der Zusätze mit Ethanol zurückzuführen. Von einem Einfluß auf das Gushing wird bei Unterschieden in diesem Bereich nicht ausgegangen.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 26: Bieranalysen der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten (Fortsetzung)

Pr.-Nr.	Alkohol	MW Alk.	V _s	MW V _s	Polyphenol-Gehalt	MW Poly-gehalt	Schaum	MW Schaum
	[% Vol.]		[%]		[mg/l]		[s]	
1	4,99	5,15	78,95	80,33	171	195	273	261
2	5,15		80,14		212		252	
3	5,19		80,88		205		259	
4	5,26		81,34		205		259	
5	4,88	4,89	76,41	76,06	201	202	248	246
6	4,89		76,40		228		254	
7	4,91		75,37		176		237	
8	4,82	4,83	75,13	75,71	167	169	236	253
9	4,84		73,23		177		269	
10	4,82		78,78		162		255	
11	4,87	4,87	76,40	76,50	132	141	198	205
12	4,86		75,14		147		202	
13	4,89		77,95		143		216	
14	4,75	4,77	76,52	74,67	140	142	199	205
15	4,77		73,39		128		204	
16	4,79		74,10		156		213	

Der V_s gibt ein ähnliches Bild wieder: Dieser liegt beim Standard knapp über 80 %, wohingegen die anderen etwa um 4 - 5 % signifikant niedriger sind. Zwischen den Proben mit *Downstream*-Produkten liegt aber kein signifikanter Unterschied vor (s. Abbildung 95.5).

Der Polyphenolgehalt des Standard-Sudes liegt im Mittel bei 195 mg/l und ist signifikant höher als bei der Zugabe des Iso-Extrakts und den beiden Öl-Typen. Dies ist auf die Verwendung von Hopfen-Pellets zurückzuführen. Der Wert der Biere mit dem Gushing-Inhibitor liegt mit 202 mg/l tendenziell leicht über dem des Standard-Sudes, unterscheidet sich aber nicht signifikant davon (vgl. Abbildung 54). Dadurch, daß durch die beiden Hopfenöle keine Polyphenole ins Bier eingebracht werden, ist davon auszugehen, daß in dieser Versuchsreihe ein Anstieg von ca. 60 mg/l durch den Gushing-Inhibitor und ca. 30 mg/l durch den Iso-Extrakt bewirkt wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

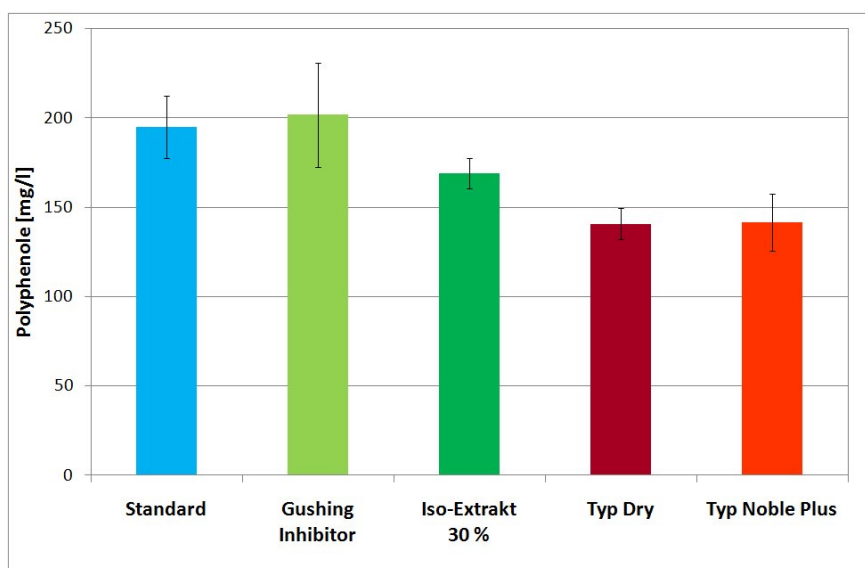


Abbildung 54: Polyphenolgehalt der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)

Im Bereich der Schaumzahlen nach NIBEM wurden beim Standard, beim Gushing-Inhibitor und beim Iso-Extrakt vergleichbare und für Flaschenbier gute Werte von etwa 250 s erreicht. Damit konnte die Aussage des Herstellers, der Gushing-Inhibitor wirke sich nicht schaum-negativ aus (vgl. Abschnitt 3.1.4), bestätigt werden. Der Zusatz der beiden Hopfenöle resultierte in signifikant schlechteren Schaumzahlen (jeweils 205 s), was auf die Oberflächenaktivität der beiden Produkte zurückzuführen ist (s. Abbildung 95.6).

Überschäumvolumina

Die Gushing-Volumina der Biere dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 27 zusammengefaßt. Die Öffnungszeitpunkte waren dabei nach einer, zwei, drei und sechs Wochen nach Abfüllung, wobei für die anschließende Diskussion letztere Werte herangezogen wurden.

Tabelle 27: ÜSV der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten (n = 4; p = 0,95)

Proben-Nr.	ÜSV [%] nach 1 Woche	ÜSV [%] nach 2 Wochen	ÜSV [%] nach 3 Wochen	ÜSV [%] nach 6 Wochen
1 - 4	5,2 ± 1,7	9,0 ± 1,7	9,4 ± 3,1	12,3 ± 2,3
5 - 7	1,1 ± 0,3	0,7 ± 0,5	1,1 ± 0,3	1,2 ± 0,6
8 - 10	2,1 ± 0,3	3,4 ± 0,7	3,9 ± 2,0	4,6 ± 0,9
11 - 13	1,3 ± 0,6	1,1 ± 0,6	0,9 ± 0,5	1,4 ± 0,9
14 - 16	1,7 ± 1,4	2,3 ± 0,7	2,3 ± 0,9	1,1 ± 0,5

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Deutlich wird, daß der Standard-Sud über den gesamten Untersuchungszeitraum hinweg signifikant am meisten gushte. Während nach einer Woche das ÜSV mit 5,2 % im Mittel noch verhältnismäßig gering war, stieg es bis zu einem Wert von über 12 % nach sechs Wochen an. Ein Zusatz von 40 mg/l des Gushing-Inhibitors konnte das Übersäumen eines ungehopften Bieres gänzlich unterdrücken. Die Verlustvolumina von knapp 1 % sind dabei nicht als Gushing zu werten. Eine Behandlung des ungehopften Bieres mit 30 %-igem Iso-Extrakt resultierte im Vergleich zum Standard in einem geringeren ÜSV. Im Verlauf des Untersuchungszeitraums ist ein Anstieg des MW von 2,1 % bis 4,6 % festgestellt worden. Allerdings zeigte sich erst nach sechs Wochen ein signifikant höheres Gushing als bei den anderen Zusätzen. Eine Dosage von 2 bzw. 3 mg/l Hopfenöl Typ Dry bzw. Noble Plus bewirkte Ergebnisse, die mit denen der Gushing-Inhibitor-Charge vergleichbar waren. Durch die beiden Öle konnte wie beim Gushing-Inhibitor in keinem der Öffnungsversuche ein Übersäumen festgestellt werden, was auf eine Minimierung des Gushingrisikos hinweist. Folgende Abbildung 55 zeigt die Übersicht der ÜSV im Versuchszeitraum; die Darstellung der Ergebnisse der Einzelwochen ist in Abbildung 96 auf Seite A - 31 im Anhang gegeben.

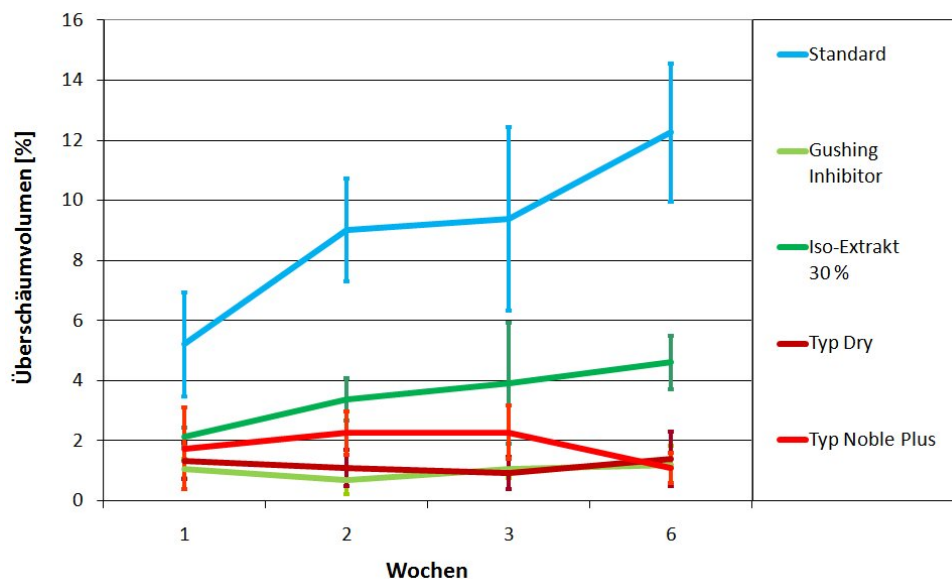


Abbildung 55: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

4.2.4.3 Diskussion

Abbildung 56 zeigt die Korrelationskoeffizienten der in den Tabellen 25 und 26 analysierten Werte und der ÜSV nach sechs Wochen.

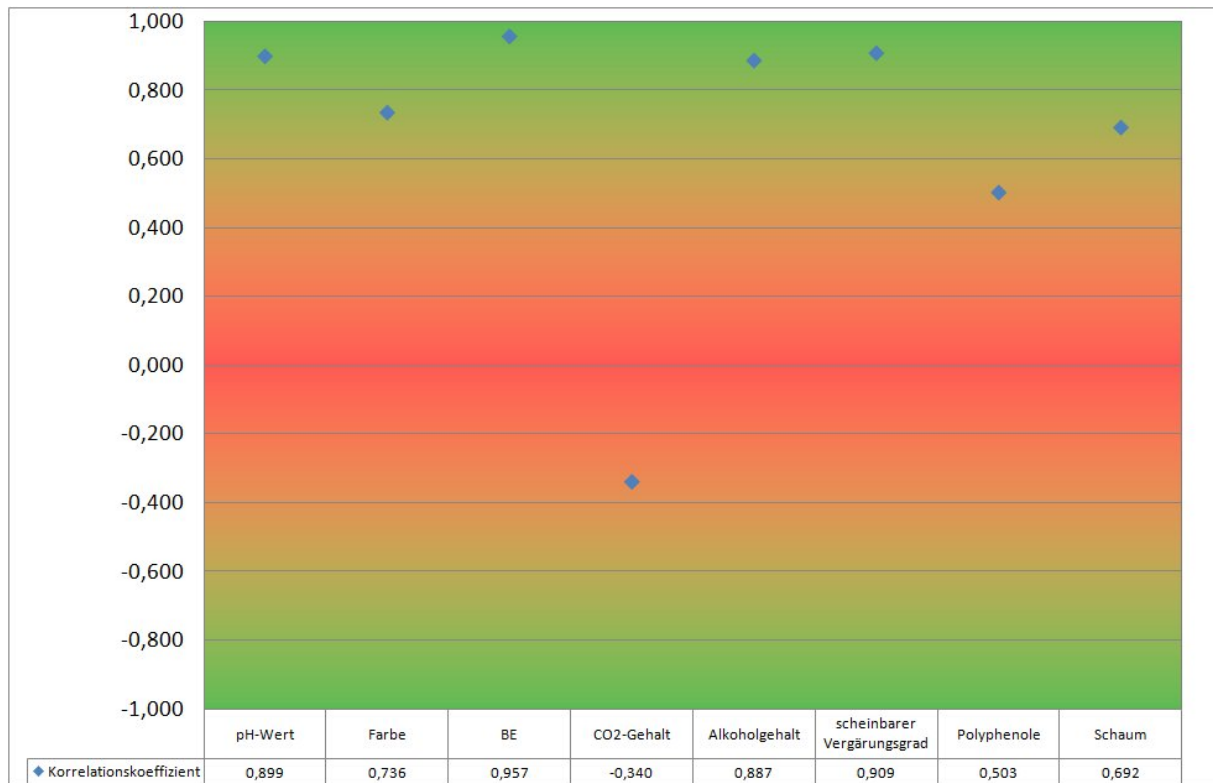


Abbildung 56: Korrelationskoeffizienten von Bierparametern mit dem ÜSV nach sechs Wochen der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten

Daraus ist zu erkennen, daß beim pH-Wert, bei den BE, beim Alkoholgehalt und dem V_s hohe Werte der Korrelationskoeffizienten ermittelt wurden, weshalb auf einen Zusammenhang der jeweiligen Parameter auf das Gushing geschlossen werden könnte. Allerdings wäre dies ein Trugschluß, da zum einen seitens der Versuchsanordnung kein technologischer Zusammenhang besteht (z. B. Alkoholgehalt) und zum anderen der Einfluß solch verhältnismäßig kleiner Unterschiede (z. B. pH-Wert) bereits in der Literatur als auch in dieser Arbeit wider-

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

legt wurden. Daher ist bei diesen Werten von einem mathematischen Phänomen auszugehen; einen Rückschluß auf das Ausmaß des übergeschäumten Bieres lassen sie aber nicht zu.

Ein besonderes Augenmerk gilt an dieser Stelle auch den Schaumzahlen: Wie in Abschnitt 2.1.2.1.2 beschrieben, besteht keine direkte Korrelation zwischen diesen und dem ÜSV. Diese Aussage konnte mit den hier gewonnenen Ergebnissen ($r = 0,692$) bestätigt werden.

In dieser Versuchsreihe konnte ein Vergleich des Einflusses verschiedener *Downstream*-Hopfenprodukte auf das primäre Gushing präsentiert werden. Alle eingesetzten Additive haben ein weitaus geringeres Gushing als der Standard-Versuch bewirkt (s. Abbildung 55). Beim Standard und beim Iso-Extrakt konnte ein tendenzieller Anstieg über den Versuchszeitraum ermittelt werden; bei den anderen Zusätzen verhielten sich die Werte über den Zeitraum indifferent und lassen aufgrund der geringen ÜSV keine weiteren Aussagen zu.

Der Gushing-Inhibitor löste durch seine oberflächenaktiven Inhaltsstoffe (Methylester-Gruppen von Fettsäuren; vgl. Abschnitt 3.1.4) einen massiven Rückgang des Überschäumens (ÜSV bei etwa 1 %) aus. Durch den Iso-Extrakt konnte gezeigt werden, daß auch reine iso- α -Säuren zu einem deutlichen Rückgang führen können (ÜSV nach sechs Wochen unter 5 %). Die beiden Hopfenöle induzierten ebenso wie der Gushing-Inhibitor ein signifikant niedrigeres Überschäumen von etwa 2 %. Allerdings wirkten erstgenannte sich negativ auf die Schaumzahlen aus (s. Abbildung 95.6 auf S. A - 30 im Anhang).

An dieser Stelle gilt es darauf hinzuweisen, daß keiner der untersuchten Zusätze bei einem Brauverfahren nach dem Deutschen Reinheitsgebot zulässig ist. Allerdings unterstreichen diese Ergebnisse auch die Wichtigkeit der Hopfungstechnologie in Bezug auf das Gushing: Ähnliche, wenn auch geringere Effekte können durch eine späte Gabe von Aromahopfen erzielt werden, da dadurch höhere Anteile von Ölen ins fertige Bier gelangen. Hier ist, wie vor allem auch beim Einsatz der Hopfenöle, zu klären, inwiefern das resultierende Bieraroma (floral, fruchtig, etc.) den Erwartungen entspricht. Aus rein technologischer Sicht kann bei einem existenten primären Gushing der Gushing-Inhibitor empfohlen werden, wenn Biergeschmack und -aroma nicht entscheidend verändert werden sollen.

4.2.5 Diskussion der Einflußmöglichkeiten auf das primäre Gushing durch die Hopfungstechnologie

Es konnte gezeigt werden, daß bei einer einmaligen Hopfung mit Pellets zu Kochbeginn der α -Säure-Gehalt derer und der damit verbundene Polyphenoleintrag entscheidend ist. Je mehr Hopfenpolyphenole im Bier nachgewiesen wurden, desto höher war das resultierende ÜSV für eine mit unterschiedlichen Sorten gleich eingestellte Bittere. Damit konnten die Ergebnisse von AMAHA und KITABATAKE [6] sowie von MUNEKATA ET AL. [136] bestätigt werden. Letztere gehen von einer Komplexierung von Polyphenolen mit Protein-Derivaten aus, die als Kondensationskeime gushingfördernd wirken [67]. Diese Aussagen lassen sich allerdings nicht übertragen, wenn eine weitere spätere Hopfengabe durchgeführt wird. Zur Minimierung des ÜSV wird empfohlen, für die Bittergabe Hopfenpellets mit hohen α -Gehalten einzusetzen.

Durch eine Pellet-Gabe zu Kochende wurden die Einflüsse verschiedener Hopfensorten auf das ÜSV egalisiert. Auch die fördernden Auswirkungen der Hopfenpolyphenole konnten nicht mehr nachgewiesen werden. Tendenziell aber wurde das Gushing durch eine zusätzliche späte Hopfung im Vergleich zu den Suden mit nur einer verringert, was für die überwiegend positiven Aspekte der Hopfenkomponenten spricht. Dies ist zum einen auf die inhibierenden Effekte der Hopfenöle zurückzuführen [63, 77], die kaum mehr durch den Kochprozeß verflüchtigen. Zum anderen bleiben im fertigen Bier noch geringe Mengen an nicht-isomerisierter α -Säure erhalten, die ebenfalls zu einem geringeren Übersäumen führen [66, 67, 136, 137].

Die Addition von aus verschiedenen Pellets destillierten Hopfenölen zu ungehopften Suden ergab, daß eine höhere Konzentration der SF zu weniger ÜSV führt. Allerdings war deren Anteil am Gesamtöl weitaus geringer als der der KF. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von GARDNER ET AL., die der KF die größere Bedeutung zusprechen [63]. Im Bereich der KF wurden ausschließlich bei einigen Sesquiterpenen negative Korrelationskoeffizienten mit dem ÜSV analysiert. Der relative Anteil dieser war bei der Sorte HSR entscheidend höher als bei den anderen untersuchten. Daraus ergibt sich, daß die SF effektiver als die KF ist, letztere aber mengenmäßig überwiegt. Nicht zuletzt wurden auch Gushing-fördernde Einzelkomponenten darin nachgewiesen, die ein vermehrtes Übersäumen erwarten lassen. Mit

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

einem erhöhten Kompaktierungsgrad (45er-Pellets) ging bei der Sorte HPE ein höheres ÜSV einher, was sich auch in den entsprechenden Korrelationskoeffizienten widerspiegelte.

Alle eingesetzten *Downstream*-Hopfenprodukte (Gushing-Inhibitor, Iso-Extrakt [30 %], Hopfenöle Typ Dry und Noble Plus) brachten eine signifikante Verbesserung des ÜSV. Der Gushing-Inhibitor und die beiden Hopfenöl-Typen waren in diesem Feld die wirksamsten, so daß keinerlei Übersäumen mehr festgestellt wurde. Das ist auf die oberflächenaktiven Inhaltsstoffe zurückzuführen (vgl. Abschnitte 2.1.2.2.3 und 2.1.2.2.4), weshalb auch bei den beiden Öl-Typen schlechtere Schaumwerte ermittelt wurden. Daher kann, wenn nicht nach dem Deutschen Reinheitsgebot gebraut werden muß, der Gushing-Inhibitor empfohlen werden. Der Iso-Extrakt zeigte auch eine Verbesserung des ÜSV, doch wurde ein Anstieg über den Untersuchungszeitraum festgestellt.

Die Quintessenz der Erkenntnisse hopfungsbedingter Einflußmethoden auf das Gushing läßt sich vor allem auf oberflächenaktive Inhaltsstoffe zurückführen. Diese Aspekte waren zwar durch die Literaturquellen bereits bekannt, doch konnten mit diesen Versuchsreihen neue Details dargelegt werden, so daß durch die Wahl geeigneter Produkte ein entscheidender Beitrag zur Gushingminimierung geleistet werden kann.

4.3 Variation von Gärtemperatur und Hefevitalität

Die Gärtemperatur stellt einen wichtigen Parameter im Prozeß der Bierherstellung dar. Sie entscheidet u. a. über die Geschwindigkeit, die Ausbildung von Gärungsnebenprodukten und dadurch über das resultierende Geschmacksprofil des Bieres. CURTIS ET AL. beschrieben eine Versuchsreihe, wo Würzen mit verschiedenen Hefen vergoren wurden, welche daraufhin ein unterschiedliches ÜSV zeigten. Die Autoren schlossen darauf, daß das Gushing-Potenzial auch während der Gärung beeinflusst wird [37]. Diese Annahme wird auch von MUNEKATA ET AL. unterstützt, die in der Würze Gushing-Auslöser in latenter Form vermuten, die durch die Gärung in eine aktive Form umgewandelt werden [136]. In der Literatur finden sich bezüglich Gärtemperatur sowie Hefevitalität allerdings kaum Informationen über den Einfluß auf das Gushing.

Mit diesem Ansatz wurden vergleichbare Würzen bei verschiedenen Temperaturen und Hefevitalitäten vergoren, um deren Bedeutung für das Ausmaß des Übersäumens zu klären.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

4.3.1 Versuchsplan

In dieser Reihe wurden Würzen im PS des BGT analog der in 3.4.2.1 beschriebenen Vorgehensweise im Dreifach-Versuch hergestellt. Dabei kam der Hopfen H 1 zum Einsatz, wobei 20 BE im fertigen Bier angestrebt wurden. Am Ende der Würzeherstellung wurde diese auf die jeweilige Anstelltemperatur mittels des Plattenkühlers heruntergekühlt und in 20-Liter-Corneliusbehälter gepumpt.

Das im Anhang auf S. A - 17 in Abbildung 80 gezeigte Gärdiagramm trifft in dieser Reihe lediglich auf die Versuche zu, die mit vitaler Hefe vergoren wurden; diejenigen mit gestreßter Hefe brauchten gerade im Stadium der Hauptgärung ca. 3 Tage länger, bis ein E_s von etwa 4,5 °P erreicht wurde.

Folgende Tabelle 28 gibt eine Übersicht über die Sude und die jeweiligen Parameter:

Tabelle 28: Übersicht der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten

Proben-Nr.	Gruppe	Hefephysiologie	ICP-Wert	Gärtemperatur [°C]
1 - 3	1	vital	6,2	12
4 - 6	2		6,2	16
7 - 9	3		6,2	20
10 - 12	4	gestreßt	5,4	12
13 - 15	5		5,6	16
16 - 18	6		5,5	20

Es gilt ist zu beachten, daß die in dieser Reihe als „gestreßt“ bezeichneten Hefen (MW des ICP bei 5,5; vgl. Abschnitt 3.5.3) kaum Praxisrelevanz besitzen, da solch niedrige Werte auch bei mehrmaligen Führungen bei einem ansonsten funktionierenden Hefemanagement nicht erreicht werden.

4.3.2 Ergebnisse

Würzproben

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Würzeanalysen (vgl. Abschnitt 3.5.1):

Tabelle 29: Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten

Sud-Nr.	pH-Wert	StW [% mas.]	Farbe [EBC]	BE [EBC]	Polyphenole [mg/l]
1	5,92	11,12	9,5	31	188
2	6,11	11,05	9,0	28	174
3	5,95	10,93	9,5	29	186

Der zweite Sud weicht bzgl. des pH-Wertes in dieser Reihe geringfügig nach oben von den anderen beiden ab. Die restlichen Parameter lagen bei diesen Analysen im Bereich einer regulären Abweichung. Sud 1 wurde in die Gruppen 1 und 2, Sud 2 in die Gruppen 3 und 4 sowie Sud 3 in die Gruppen 5 und 6 aufgeteilt.

Bierproben

Bei den Bieren wurden die gleichen Analysen wie bei den Würzen durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.5.2). Des weiteren wurde auch der CO₂-Gehalt der abgefüllten Flasche, der Alkoholgehalt, der V_s, die Schaumzahlen nach NIBEM ermittelt. Die Ergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen 30 und 31 zusammengefaßt:

Aus Tabelle 30 ist ersichtlich, daß der pH-Wert bei den mit vitaler Hefe vergorenen Suden im Schnitt einen pH-Wert von 4,67 zeigen, die mit gestreßter Hefe vergorenen einen von 5,01, wodurch sie sich signifikant unterscheiden. In beiden Fällen lieferten die Versuche, die bei 16 °C vergoren wurden, die niedrigsten Werte bei der jeweiligen Hefevitalität (s. Abbildung 97.1 auf S. A - 32 im Anhang). Die pH-Werte sind allerdings nicht in einem Bereich, wo von einem Einfluß auf das ÜSV geschlossen werden kann (vgl. [36] und Abschnitt 4.1). Diese Beobachtung ist dadurch zu erklären, daß eine gestreßte Hefe (vgl. Abschnitt 3.5.3) zur Autolyse tendiert und eine dadurch resultierende Ausscheidung von basischen Stoffen zu einer Erhöhung des pH-Wertes führt [12].

Bezüglich der Bierfarbe, den BE und des CO₂-Gehalts konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gruppen ausgemacht werden, was für die Vergleichbarkeit der Chargen spricht (s. Abbildungen 97.2 - 97.4 auf S. A - 32).

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 30: Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten

Sud-Nr.	Sud-gruppe	pH-Wert	MW pH-Wert	Farbe	MW Farbe	BE	MW BE	CO ₂ -G.	MW CO ₂ -G.
				[EBC]	[EBC]	[EBC]	[EBC]	[%]	[%]
1	1	4,73	4,74	6,5	7,3	21	20,7	0,54	0,56
2		4,74		8,0		20		0,52	
3		4,76		7,5		21		0,61	
4	2	4,60	4,57	7,5	7,8	18	19,7	0,51	0,57
5		4,59		8,0		21		0,63	
6		4,53		8,0		20		0,58	
7	3	4,73	4,69	7,0	7,3	22	22,0	0,57	0,57
8		4,61		8,0		23		0,59	
9		4,73		7,0		21		0,54	
10	4	5,08	5,08	7,5	7,8	19	20,0	0,60	0,59
11		5,08		8,0		22		0,58	
12		5,07		8,0		19		0,60	
13	5	4,95	4,95	8,0	8,0	20	20,7	0,61	0,58
14		4,94		8,0		21		0,61	
15		4,95		8,0		21		0,53	
16	6	4,95	5,00	7,5	7,8	20	20,3	0,56	0,57
17		4,99		8,5		19		0,58	
18		5,07		7,5		22		0,56	

Der Alkoholgehalt bei den Gruppen 1 - 3 war im Schnitt um etwa 0,10 % Vol. höher als bei 4 - 6. Daher ist ein tendenzieller Unterschied zwischen den beiden Hefevitalitäten auszumachen (s. Abbildung 97.5 auf S. A - 32 im Anhang). Dieses Bild spiegelt auch der V_s wieder, wo die mit vitaler Hefe vergorenen Sude etwa um 4 % im Mittel höher liegen und damit signifikant unterschiedlich sind (s. Abbildung 57). Diese Erkenntnisse lassen auf die Hefephysiologie zurückschließen: Die vitalen Hefen konnten schneller und effizienter die vergärbaren Zucker zu Alkohol umwandeln, was den Erwartungen entspricht [12].

Die MW der Polyphenolgehalte schwanken in einem verhältnismäßig engen Bereich von 121 bis 137 mg/l. Bei diesem Parameter liesen sich weder Tendenzen bzgl. der Gärtemperatur noch der Hefevitalität ausmachen (s. Abbildung 97.6 auf S. A - 32).

Die mit vitaler Hefe vergorenen Biere zeigten signifikant bessere Schaumzahlen als die mit gestreßter Hefe verarbeiteten (s. Abbildung 58):

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 31: Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (Fortsetzung)

Sud-Nr.	Sud-gr.	Alkohol	MW Alkohol	V _s	MW V _s	Poly-phenole	MW Poly-phenole	Schaum	MW Schaum
		[% mas.]		[%]		[mg/l]		[s]	
1	1	4,46	4,48	76,11	75,30	123	132	223	245
2		4,55		75,70		128		252	
3		4,42		74,08		146		259	
4	2	4,50	4,53	76,97	76,55	117	121	238	263
5		4,59		76,20		109		274	
6		4,51		76,47		137		277	
7	3	4,46	4,50	76,02	77,07	98	131	236	253
8		4,60		78,57		141		269	
9		4,44		76,62		155		255	
10	4	4,32	4,38	70,27	71,24	120	137	198	192
11		4,45		69,73		150		202	
12		4,38		73,73		141		176	
13	5	4,40	4,38	72,02	72,40	111	125	199	195
14		4,35		73,57		126		204	
15		4,38		71,62		137		183	
16	6	4,43	4,45	74,14	73,17	106	122	188	186
17		4,44		73,25		128		187	
18		4,48		72,11		131		184	

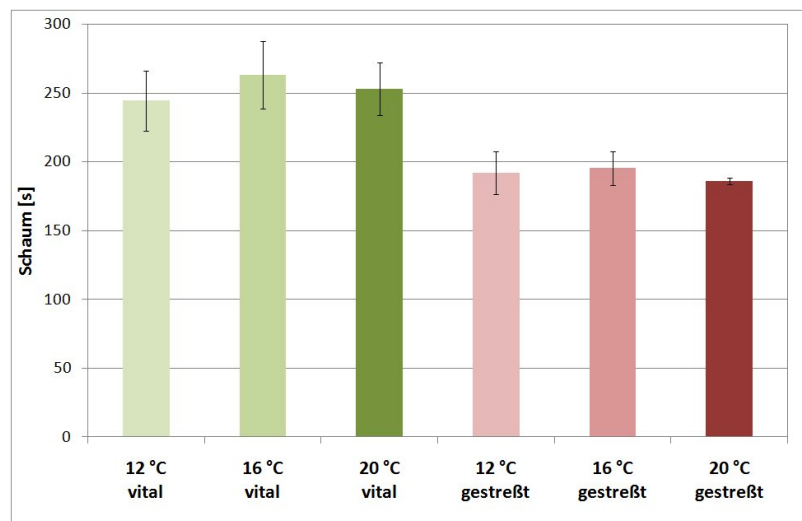


Abbildung 58: Schaumzahlen der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

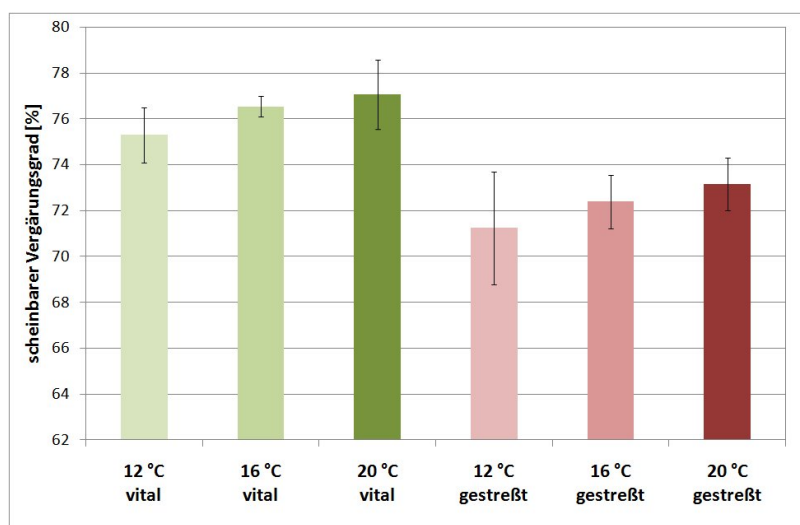


Abbildung 57: V_s der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten ($n = 3$; $p = 0,95$)

So hatten die Gruppen 1 - 3 im Schnitt eine Schaumzahl von 254 s, die Gruppen 4 - 6 eine von 191 s, was auf das Ausscheiden schaum-negativer Autolyseprodukte zurückzuführen ist [12]. Eine genauere Analyse einiger dieser Verbindungen findet sich im folgenden Abschnitt 4.3.3. Da die Werte innerhalb einer Hefevitalität bzgl. der Gärtemperatur nicht signifikant unterschiedlich waren, kann keine Aussage über den Einfluß dieses Parameters gemacht werden.

Bieraromastoffe

Die Analyse der Bieraromastoffe mittels GC lieferte für die sechs verschiedenen Gruppen die in Tabelle 50 auf S. A - 33 zusammengefaßten MW von Dreifach-Versuchen. Im Bezug auf das Gushing kristallisierten sich die längeren linearen Alkohole (1-Octanol und 1-Decanol) und die mittelkettigen gesättigten Fettsäuren (Decansäure und Dodecansäure) als auffällig heraus, da sie mit dem ÜSV anstiegen bzw. abfielen. Die Gehalte derer sind in folgendem Tabellenauszug gezeigt:

Die längeren linearen Alkohole zeigen eine Verminderung, die mittelkettigen gesättigten Fettsäuren einen Anstieg im Vergleich zu Hefevitalität. Eine weitergehende Diskussion findet sich im Abschnitt 4.3.3.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 32: längere lineare Alkohole und mittelkettige gesättigte Fettsäuren der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (Konzentrationen in µg/l)

Gruppe:	1	2	3	4	5	6
1-Octanol	31	25	26	19	12	20
1-Decanol	11	10	11	7	7	9
Decansäure	193	223	262	451	385	535
Dodecansäure	18	27	23	46	56	39

Überschäumvolumina

Die MW des übergeschäumten Biervolumens im angegebenen Untersuchungszeitraum sind in folgender Tabelle 33 zusammengefaßt und in Abbildung 59 graphisch gezeigt. Die Öffnungsversuche wurden nach einer, drei und sechs Wochen durchgeführt; für einen vierten Öffnungszeitraum war der Probenumfang nicht ausreichend.

Tabelle 33: ÜSV der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)

Gruppe	ÜSV [%] nach 1 Woche	ÜSV [%] nach 3 Wochen	ÜSV [%] nach 6 Wochen
1	6,3 ± 1,7	10,4 ± 1,5	10,2 ± 2,6
2	4,7 ± 1,7	6,1 ± 1,1	6,7 ± 1,5
3	6,0 ± 2,1	8,4 ± 2,7	13,2 ± 2,6
4	2,9 ± 2,9	1,9 ± 0,9	3,3 ± 1,3
5	2,3 ± 2,2	2,9 ± 1,0	3,8 ± 1,0
6	1,1 ± 0,8	2,0 ± 1,0	2,4 ± 0,9

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

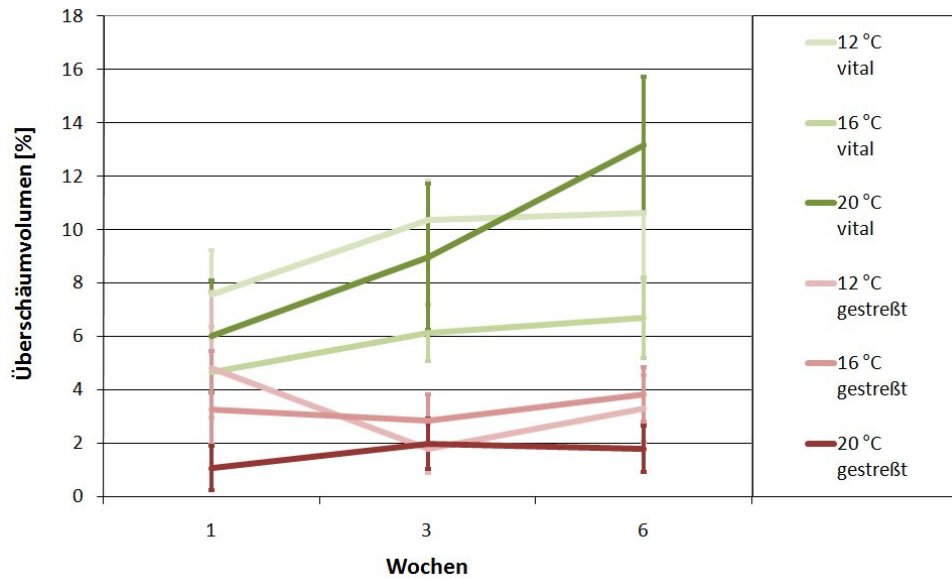


Abbildung 59: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)

Dabei ist zu erkennen, daß der Verlauf der ÜSV über den Untersuchungszeitraum von sechs Wochen bei den Gruppen 1 - 3 ansteigt und bei den Gruppen 4 - 6 relativ konstant ist. Ferner zeigt sich, daß die Veränderungen des ÜSV bis auf die Gruppen 3 und 4 nur marginal schwanken. Im Fall der Gruppe 3 zeigte sich ein Anstieg von 6 auf über 13 %; bei Gruppe 4 fiel das ÜSV nach 3 Wochen ab, stieg aber danach wieder an. Allerdings ist eine Aussage bzgl. der Tendenz schwierig, da sich das übergeschäumte Volumen immer in einem Bereich < 5 % befand, wo nicht mehr von Gushing gesprochen wird. Des weiteren ist deutlich ersichtlich, daß eine Vergärung mit gestreßten Hefen ab einer Lagerung von drei Wochen immer zu einem geringeren Bierverlust als eine Vergärung mit vitalen Hefen führte.

Hierdurch konnten die gewonnenen Erkenntnisse die Aussagen von GASTL ET AL. nicht bestätigen, die einer schlechten Hefevitalität eine erhöhte Gushingneigung zusprachen. Eventuelle exkretierte hochmolekulare Eiweiße führten in dieser Versuchsreihe nicht zu einem vermehrten ÜSV [64]. Es muß allerdings in diesem Zusammenhang auch erwähnt werden, daß bei den genannten Autoren keine Hefen mit einem derart niedrigen ICP-Wert und einer damit verbundenen Autolyse eingesetzt wurden. Wie bei den vorher genannten Parametern kann

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

auch hier kein Bezug zur Gärtemperatur hergestellt werden. Die Diagramme der einzelnen Wochenauswertungen, die auch die Signifikanz eines unterschiedlichen ÜSV ab drei Wochen zeigen, finden sich auf Seite A - 34 im Anhang.

4.3.3 Diskussion

Für die folgende Diskussion werden die Werte des ÜSV nach sechs Wochen herangezogen. Wie bereits beschrieben ergaben sich deutliche Unterschiede bei den Gehalten von 1-Octanol und 1-Decanol zwischen den Sudreihen mit verschiedenen Hefevitalitäten. Die Abbildung 60 stellt die jeweiligen Gehalte mit den mittleren ÜSV nach sechs Wochen gegenüber.

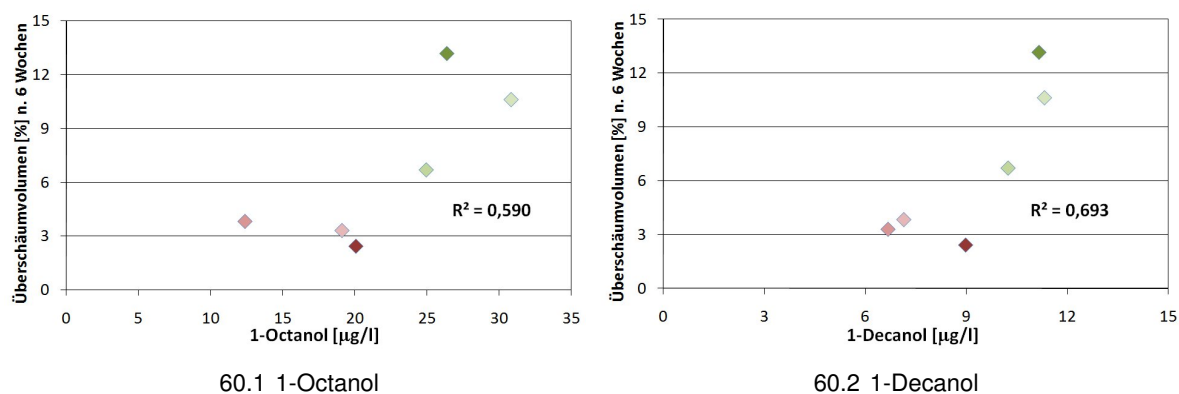


Abbildung 60: Gegenüberstellung der Gehalte längerer linearer Alkohole mit dem ÜSV nach sechs Wochen

Hier ist zu erkennen, daß höhere Gehalte der jeweiligen Stoffe tendenziell mit einem erhöhten ÜSV einhergehen. Eine gesicherte Aussage kann allerdings aufgrund der moderaten R^2 nicht getroffen werden.

CARRINGTON ET AL. und ZEPF beschrieben bereits die Beeinflussung des ÜSV durch Fettsäuren (vgl. Abschnitt 2.1.2.2.5) [27, 224]. In der Abbildung 61 sind die Konzentrationen von Decansäure und Dodecansäure mit den ÜSV gegenübergestellt.

Hierbei zeigt sich, daß höhere Konzentrationen dieser Lipide in dieser Versuchsreihe ein geringeres Gushing begleiten. Diese sind auf Autolysevorgänge gestreßter Hefen zurückzuführen. Aus der Skalierung der Abszisse kann geschlossen werden, daß in diesem Beispiel der Faktor 10 zwischen der Dodecansäure und der um zwei C-Atome kürzeren Decansäure

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

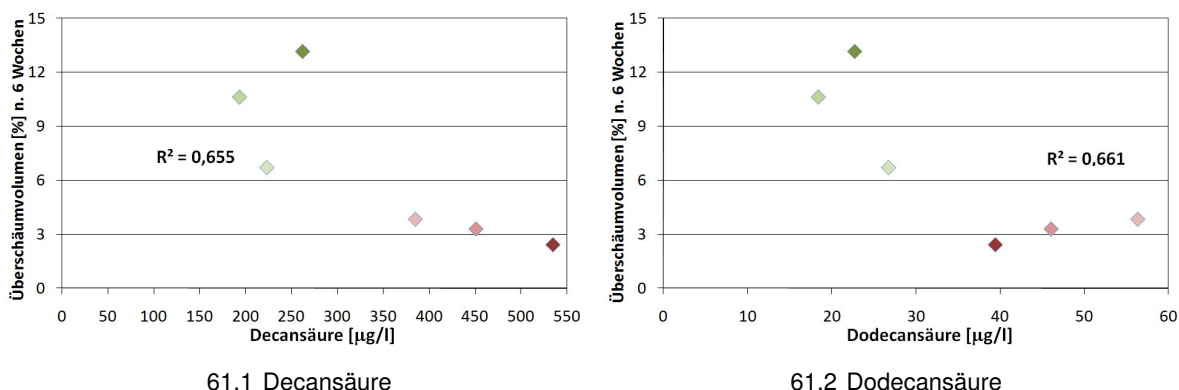


Abbildung 61: Gegenüberstellung der Gehalte mittelkettiger gesättigter Fettsäuren mit dem ÜSV nach sechs Wochen

liegt. Analog der längeren linearen Alkohole (s. Abbildung 60) besteht aber auch hier kein statistisch gesicherter Zusammenhang. Nichtsdestotrotz genügen diese beiden Stoffklassen den Ansprüchen, um bei verschiedenen Hefequalitäten und ansonsten gleichen Parametern als Indikatoren für ein zu erwartendes Gushing herangezogen zu werden.

Durch die Konfiguration des GC am BGT konnten diejenigen Fettsäuren, die von CAR-RINGTON ET AL. beschrieben werden, nicht analysiert werden. Die Feststellung, daß mit einer steigenden Kettenlänge auch das Potenzial für eine Verminderung des Gushings zunimmt [27], bestätigte sich aber auch hier.

Mit dieser Versuchsreihe konnten einige Unklarheiten bzgl. des Einflusses wichtiger technologischer Aspekte der Gärungstechnologie (Temperatur und Hefevitalität) beseitigt werden. Es wurde festgestellt, daß zum einen aliphatische Alkohole bei zunehmender Kettenlänge mit einem erhöhten ÜSV einhergehen, wohingegen gesättigte Fettsäuren mit zunehmender Kettenlänge dieses vermindern. Eine weiterführende Untersuchung von Fettsäuren ab einer Kettenlänge von 14 C-Atomen konnte durch die fehlende Analytik an dieser Stelle nicht verfolgt werden. Dieser Aspekt stellt aber einen interessanten Ansatzpunkt für künftige Forschungen dar. Eine signifikante Auswirkung der Gärtemperatur (Vergärung bei 12 °C, 16 °C und 20 °C) konnte nicht ausgemacht werden.

Freilich können diese Resultate, gezielt auf eine Erhöhung des Fettsäuregehalts hinarbeiten, nicht für die Praxis empfohlen werden. Darunter liden viele andere wichtige Bierpa-

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

parameter wie der Geschmack, die Geschmacksstabilität oder auch die Schaumeigenschaften. Ferner sind auch technologische Einbußen wie eine verlängerte Gärdauer und daraus resultierende höhere Kosten durch schwächere Hefen damit verbunden.

Nichtsdestotrotz kann die Verwendung einer Mischung aus Reinzucht- und Erntehefe, wie sie auch im Rahmen der Optimierung des Schwefeldioxid-Gehalts gebräuchlich ist, beim Anstellen Einsatz finden. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist die Erwartung an die resultierenden Biereigenschaften. Desweiteren muß abgewogen werden, inwiefern die Gesamtmatrix des Bieres die in Kauf zu nehmenden Einbußen tolerieren kann.

4.4 Einfluß der Polyphenole (Tanninsäuren)

Zur Untersuchung von Auswirkungen eines Polyphenoleintrags, der nicht auf Hopfenprodukten basiert (vgl. Abschnitt 4.2.1) wurden Tanninsäuren (Brewtan-Produkte, s. Punkt 3.1.6), die laut Hersteller zur eiweiß-seitigen Stabilisierung dienen, eingesetzt. Polyphenole wurden von HELM und RICHARDT bereits als eiweißfällender Zusatz benutzt, was aber keine Verminderung des ÜSV bewirkte [80]. In dieser Versuchsreihe wurden die unterschiedliche Produkte in verschiedenen Konzentrationen verwendet, wobei bei einem Sud zusätzlich eine Würzefiltration durchgeführt wurde. Für die Vergleichbarkeit der Runden wurden, wie auch vorher, die klassischen Bierparameter synchron eingehalten.

4.4.1 Versuchsplan

Die Würzen der Versuchsreihe wurden allesamt im PS des BGT nach der Beschreibung in Abschnitt 3.4.2.1 angefertigt. Die Schüttung wurde allerdings um 1 kg auf 13,5 kg erhöht, was auch eine Anpassung des Hauptgusses (43 Liter) bedingte. Eine Hopfengabe erfolgte an dieser Stelle noch nicht. Die gesammelte Pfanne-Voll-Würze wurde fünf Minuten zur Sterilisation aufgekocht und anschließend in 20-Liter-Corneliusbehälter gepumpt.

Die Weiterverarbeitung ab dem Kochschritt der steril abgefüllten Würzen erfolgte im KS des BGT nach der Beschreibung in Abschnitt 3.4.1.1. Die Gesamtmenge wurde in 16 gleich

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

große Portionen aufgeteilt und bei Kochbeginn mit H 1 auf 20 BE gehopft. Im Fall von Brewtan B erfolgte für eine Charge zusätzlich eine Würzefiltration vor der Kochung.

Die Zugabe der Polyphenol-Produkte erfolgte bei allen Versuchen fünf Minuten vor dem Kochende im KS nach dem in der folgenden Tabelle 34 angegebenen Dosageschema. Die Angabe „100 %“ bezieht sich auf die seitens des Herstellers empfohlene Dosagemenge; analog dazu wurde die Zugabe bei „50 %“ und „200 %“ halbiert bzw. verdoppelt. Zum Zweck der statistischen Absicherung wurden die „100 %“-Sude doppelt angefertigt.

Tabelle 34: Dosagemenge und Brewtan-Konzentration der verschiedenen Sude mit Tanninsäuren

Chargen-bezeichnung	Dosagemenge lt. Hersteller [g/hl]	100 % der Dosagemenge [g/hl]	Dosagemenge (Konzentration) [%]	Dosagemenge pro Sud [g/11 l]
Brewtan B 50%	2 - 6	4	50	0,21
Brewtan B 100% /1			100	0,42
Brewtan B 100% /2			100	0,42
Brewtan B 200%			200	0,84
Brewtan B 50% filt.	2 - 6	4	50	0,21
Brewtan B 100% /1 filt.			100	0,42
Brewtan B 100% /2 filt.			100	0,42
Brewtan B 200% filt.			200	0,84
Brewtan C 50%	5 - 7	6	50	0,33
Brewtan C 100% /1			100	0,66
Brewtan C 100% /2			100	0,66
Brewtan C 200%			200	1,32
Brewtan F 50%	1 - 2	1,5	50	0,083
Brewtan F 100% /1			100	0,165
Brewtan F 100% /2			100	0,165
Brewtan F 200%			200	0,33

4.4.2 Ergebnisse

Würzproben

Tabelle 35 zeigt die analysierten Werte der Würzeuntersuchungen. Für eine Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse der Farb- und BE-Analysen auf eine StW von 11 °P berechnet.

Der pH-Wert der Würzen schwankt innerhalb der Chargen nur geringfügig. Lediglich bei Brewtan C ist eine größere Spannbreite von 0,26 festzustellen. Bei den anderen ist die Differenz maximal 0,06. Eine Tendenz in Abhängigkeit der Additiv-Dosage ist nicht auszumachen.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Tabelle 35: Würzeanalysen der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren

Chargen- bezeichnung	pH-Wert	StW [% mas.]	Farbe [EBC]	BE [EBC]	Polyphenole [mg/l]
			bez. auf StW 11 °P		
Brewtan B 50%	5,69	11,42	9,6	37,6	139
Brewtan B 100% /1	5,67	13,44	9,8	36,8	166
Brewtan B 100% /2	5,69	14,00	11,0	37,7	237
Brewtan B 200%	5,71	10,88	12,1	38,4	263
Brewtan B 50% filt.	6,01	10,60	11,4	43,6	114
Brewtan B 100% /1 filt.	5,99	10,57	10,4	41,6	198
Brewtan B 100% /2 filt.	6,00	12,27	13,4	41,2	163
Brewtan B 200% filt.	6,05	10,46	12,6	45,2	205
Brewtan C 50%	5,70	11,17	9,8	37,4	152
Brewtan C 100% /1	5,67	11,66	10,4	37,7	207
Brewtan C 100% /2	5,93	11,24	10,8	39,1	261
Brewtan C 200%	5,80	11,15	10,9	39,5	253
Brewtan F 50%	5,89	12,62	12,2	41,0	255
Brewtan F 100% /1	5,90	12,58	14,0	39,3	263
Brewtan F 100% /2	5,92	11,59	11,4	44,6	169
Brewtan F 200%	5,89	13,08	12,6	39,5	190

Bezüglich der Würzefarbe sind die Chargen untereinander gut vergleichbar, da eine maximale Abweichung von 3,6 EBC auftrat. Ebenso wie beim pH-Wert läßt sich auch hier kein Trend mit einer steigenden Brewtan-Gabe ausmachen. Allerdings resultierte eine Zugabe von Brewtan F zu tendenziell höheren Ergebnissen.

Die auf 11 °P berechneten BE rangieren im Bereich zwischen 36,8 und 45,2 EBC. Abgesehen von Reihe Brewtan F, wo ein Unterschied von 5,3 BE ermittelt wurde, differieren diese Werte um maximal 4,0 EBC. Auch hier konnte keine Tendenz bzgl. einer veränderten Konzentration ausgemacht werden.

Bei den Polyphenolgehalten traten deutliche Differenzen zwischen den einzelnen Proben auf, so daß die Werte zwischen 114 und 263 mg/l schwanken. Innerhalb der Chargen Brewtan B, Brewtan B filtriert und Brewtan C konnte ein steigender Polyphenolgehalt mit höheren Konzentrationen an Brewtan (Berechnung des MW bei den jeweils zwei 100 %-Chargen) ermittelt werden. Dies war bei Brewtan F nicht der Fall, wo ein gegenläufiger Trend detektiert werden konnte.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Bierproben

Bei den fertigen Bieren wurden die selben Analysen wie bei den Würzen dieser Versuchsreihe durchgeführt. Die hier angegebenen Werte sind MW aus vier verschiedenen Proben einer Abfüllungsreihe. Darüber hinaus wurden auch der Alkoholgehalt, der V_s sowie der CO_2 -Gehalt ermittelt. Da bei der Dichtebestimmung auffiel, daß bei den Reihen Brewtan C 100% /1 und Brewtan F 100% /2 Unstimmigkeiten auftraten, wurden diese beiden redundanten Reihen als Ausreißer identifiziert und aus der Auswertung entfernt. Die Ergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen 36 und 37 zusammengefaßt:

Tabelle 36: Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren

Chargen- bezeichnung	pH-Wert	Δ pH-Wert zur AW	Farbe [EBC]	BE [EBC]	CO_2-Gehalt [%]
Brewtan B 50%	4,62	1,07	6,2	15,6	0,43
Brewtan B 100% /1	4,53	1,14	7,8	14,9	0,43
Brewtan B 100% /2	4,56	1,13	7,4	15,9	0,51
Brewtan B 200%	4,63	1,08	7,7	16,3	0,51
Brewtan B 50% filt.	4,82	1,19	8,7	20,0	0,41
Brewtan B 100% /1 filt.	4,85	1,14	7,7	19,3	0,41
Brewtan B 100% /2 filt.	5,02	0,98	6,3	15,4	0,42
Brewtan B 200% filt.	4,78	1,27	7,9	18,3	0,40
Brewtan C 50%	4,66	1,04	7,4	18,6	0,46
Brewtan C 100% /2	4,51	1,42	6,4	16,5	0,48
Brewtan C 200%	4,52	1,35	6,4	14,1	0,53
Brewtan F 50%	4,80	1,09	6,9	15,4	0,38
Brewtan F 100% /1	4,69	1,21	8,5	17,5	0,38
Brewtan F 200%	4,71	1,18	6,5	16,9	0,42

Aus Tabelle 36 ist ersichtlich, daß sich mit Ausnahme von Brewtan B 100% /2 filtriert (Ausreißer bei 5,02) die pH-Werte der Biere in einem engen Bereich zwischen 4,51 und 4,85 befinden. Ferner zeigt sich, daß Brewtan B und C mit jeweils 4,60 einen signifikant geringeren pH-Wert als Brewtan B filtriert (MW bei 4,82) haben. Brewtan F liegt mit 4,74 tendenziell dazwischen (s. Abbildung 99.1 auf S. A - 35 im Anhang). Der pH-Sturz der Gärung liegt im Mittel bei 1,15 (Minimum bei 0,94; Maximum bei 1,42). Ein möglicher Ansatz für diesen Verlauf ist der CO_2 -Gehalt, da ein niedrigeres Niveau dessen mit einem höheren pH-Wert einhergehen kann (s. auch Abbildung 99.2). Eine Absenkung des pH-Wertes, die mit der Additiv-Konzentration zusammenhängt, konnte nicht festgestellt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Die Farben der Biere liegen zwischen 6,2 und 8,7 EBC. Auch hier kann keine Änderung, die mit der Brewtan-Dosage einhergeht, ausgemacht werden. Die BE dieser Versuchsreihe lagen im Bereich von 14,1 und 20,0 EBC. Innerhalb der Chargen traten Schwankungen bis zu 4,6 EBC auf (s. Abbildung 99.3). Die Abweichungen der Chargen untereinander befinden sich aber in einem geringen Bereich (MW zwischen 15,7 und 18,2 BE), so daß nicht davon ausgegangen wird, daß die Isohumulone einen entscheidenden Einfluß auf die ÜSV haben.

Im fertigen Gebinde lag der CO₂-Gehalt der Biere bei den Reihen Brewtan B und C zwischen 0,43 und 0,53 %. Die anderen beiden Reihen Brewtan B filtriert und Brewtan F wiesen geringere Werte zwischen 0,38 und 0,42 % auf, womit die Spanne dieser untereinander kleiner ist (s. Abbildung 99.2). Ferner ist festzuhalten, daß die Chargen Brewtan B filtriert und Brewtan F im Mittel signifikant niedriger als Brewtan B und C waren. Allerdings befindet sich keine der Abfüllungen in einem Bereich, in dem nicht mehr mit Gushing zu rechnen ist.

Tabelle 37: Bieranalysen der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren (Fortsetzung)

Chargen- bezeichnung	Alkohol [% Vol.]	E_s [% mas.]	V_s [%]	Polyphenole [mg/l]
Brewtan B 50%	4,46	2,63	76,23	103
Brewtan B 100% /1	4,37	2,62	75,91	155
Brewtan B 100% /2	4,30	2,62	75,68	156
Brewtan B 200%	4,26	2,94	73,23	184
Brewtan B 50% filt.	4,64	2,74	76,15	103
Brewtan B 100% /1 filt.	4,44	2,65	75,98	133
Brewtan B 100% /2 filt.	4,38	2,63	75,90	82
Brewtan B 200% filt.	4,13	2,39	76,61	133
Brewtan C 50%	4,30	2,81	74,32	160
Brewtan C 100% /2	4,42	2,60	76,27	145
Brewtan C 200%	4,43	2,66	75,85	191
Brewtan F 50%	4,16	2,55	75,57	112
Brewtan F 100% /1	4,32	2,49	76,71	126
Brewtan F 200%	4,27	2,65	75,30	112

Laut Tabelle 37 liegen die Alkoholgehalte der Biere zwischen 4,13 und 4,64 % Vol. Der damit verbundene E_s bewegt sich zwischen 2,39 und 2,94 % mas. Daraus resultiert ein V_s, der sich im Bereich von 73,23 und 76,71 % befindet (Durchschnitt bei 75,69 %, was für eine normal abgelaufene Gärung spricht).

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Bezüglich der Polyphenole waren durch die Würzeanalysen erwartungsgemäß größere Unterschiede auszumachen: Dieser Wert liegt im Minimum bei 82 mg/l (Brewtan B 100 % /2 filt.) und im Maximum bei 191 mg/l (Brewtan C 200 %). Auffälligerweise konnte nur bei der Charge Brewtan B eine positive Korrelation zur dosierten Menge Tanninsäure ausgemacht werden. Bei den Chargen Brewtan B filtriert, Brewtan C und Brewtan F liegt keine eindeutige Tendenz vor.

Überschäumvolumina

Die Volumina des übergeschäumten Bieres über den gesamten Probenzeitraum sind in Tabelle 51 auf Seite A - 36 im Anhang zusammengefaßt. Für die Untersuchung der Einflüsse der verschiedenen Parameter auf das ÜSV und die anschließende Diskussion wurden die MW über alle Wochen herangezogen. Eine graphische Form dieser findet sich in den nächsten beiden Abbildungen 62 (Brewtan B und C) und 63 (Brewtan B filtriert und Brewtan F). Darin sind die jeweiligen 100 %-Werte der betreffenden Reihen gemittelt.

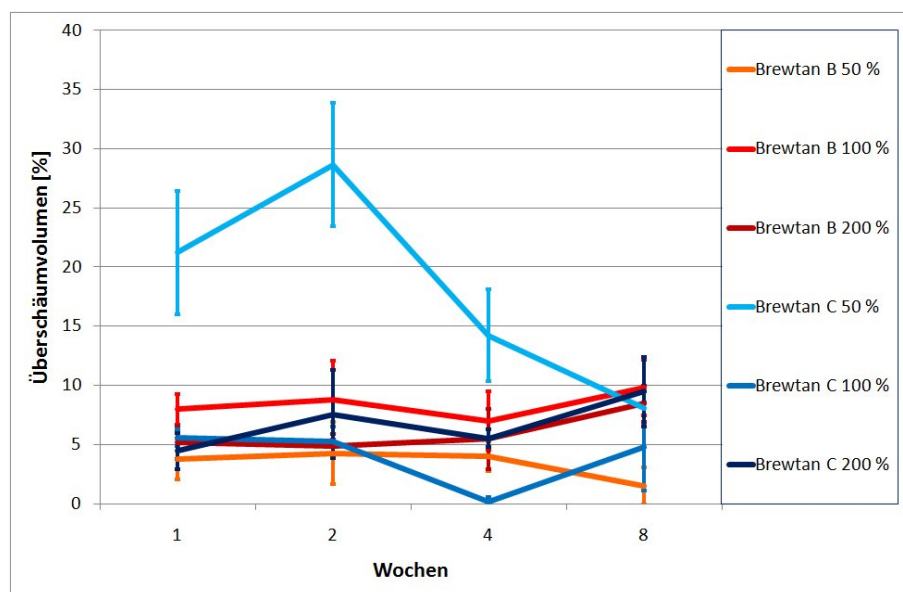


Abbildung 62: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Chargen Brewtan B und Brewtan C (n = 4; p = 0,95)

Die ÜSV von Brewtan B und C verlaufen mit Ausnahme der Probe Brewtan C 50 % durchaus gleichmäßig. Bei letztgenannter fällt der anfangs deutlich höhere MW von bis zu fast 30 % (nach zwei Wochen) auf unter 10 % (nach acht Wochen) ab. Eine konzentrationsabhängige

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Änderung bezüglich der Brewtan-Dosage läßt sich bei keiner der beiden Reihen ausmachen; die prozentualen Anteile übergeschäumten Bieres des restlichen Feldes sind im Mittel kleiner als 10 %.

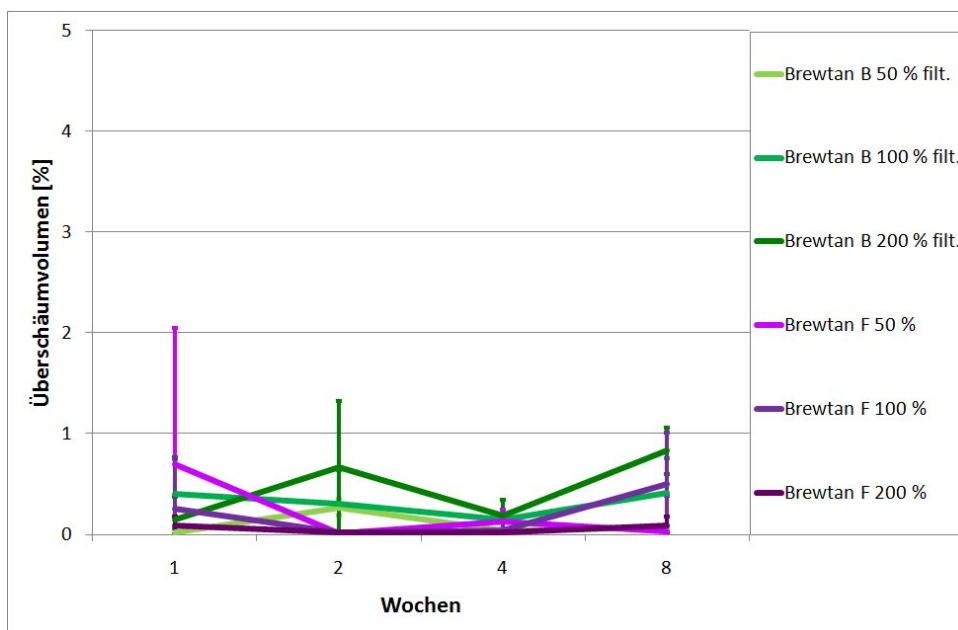


Abbildung 63: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Chargen Brewtan B filtriert und Brewtan F (n = 4; p = 0,95)

Bei den Bieren Brewtan B filtriert und Brewtan F konnte kein Gushing beobachtet werden: Das Maximum der MW in diesen beiden Reihen lag bei 0,83 % (Brewtan B filtriert nach acht Wochen). Ferner trat im äußersten Fall ein Käppeln bei den Proben auf, so daß ein großer Teil des Gewichtsverlusts auf das Entbinden und anschließende Entweichen von CO₂ zurückzuführen ist. Da sich die in Abbildung 63 zu erkennenden Werte unter 1 % befinden, sind auch Rückschlüsse auf Einflüsse konzentrationsabhängiger Dosagen hinfällig. Die Diagramme der ÜSV aller Einzelchargen im Wochenverlauf finden sich auf Seite A - 36 im Anhang.

4.4.3 Diskussion

Wie schon erwähnt beschreiben AMAHA und KITABATAKE, daß sie ein größeres ÜSV bei erhöhten Polyphenolgehalten beobachten konnten [6]. Diese Aussage wird auch von anderen

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

Autoren bestätigt [136, 209]. Daher werden im nächsten Abschnitt die Einflüsse der Polyphenolgehalte auf das Gushing genauer beleuchtet.

Vergleich der Polyphenolgehalte in Würze und Bier und deren Einfluß auf das ÜSV

Im Verlauf der Gärung kommt es laut NARZISS zu einer Abnahme des Polyphenolgehalts von etwa 20 - 30 % [140]. Die Konzentrationsveränderungen von der Würze bis zum Bier in dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 64 gezeigt. Dort ist zu erkennen, daß eine Brewtan-Dosage im Vergleich zu den Literaturangaben zu einer vermehrten Abnahme führen kann:

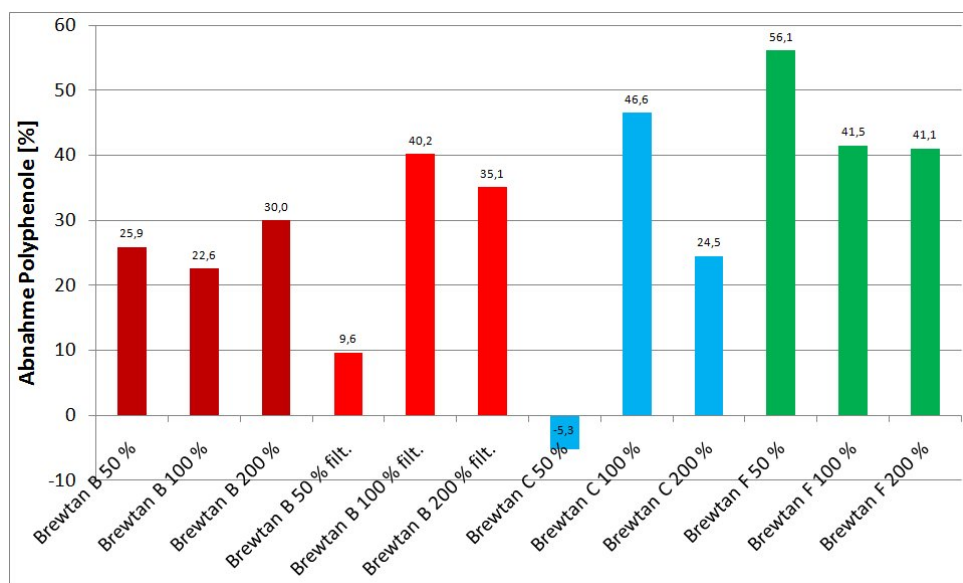


Abbildung 64: prozentuale Abnahme der Polyphenole zwischen Würze und Bier bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren

Ein Vergleich des Δ pH-Wert zur AW aus Tabelle 36 und den gemittelten ÜSV zeigt, daß je höher die jeweilige Abnahmerate war, desto weniger Bier tendenziell überschäumte. Diese Beobachtung läßt sich jedoch nicht auf die Probe Brewtan B 50 % filtriert übertragen, da diese eine nur sehr geringe Abnahme zeigt, jedoch ebenfalls nicht gushte. Eine mögliche Erklärung ist die Messung des Polyphenolgehalts in der Würze (114 mg/l), was bereits ein niedriger Ausgangswert ist und rechnerisch zu einer geringeren Differenz führt. Beim Sud Brewtan C 50 % war das Ergebnis im Bier höher als in der Würze. Dies kann allerdings prozeß-technisch nicht erklärt werden, weshalb von einem Analysenfehler ausgegangen wird (Genau-

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

igkeit nach MEBAK 2.17.2: $r = 4,1$). Allerdings kann angenommen werden, daß im Abgleich mit dem ÜSV eine sehr geringe Abnahme vorliegt. Die Abbildung 101 auf Seite A - 37 im Anhang zeigt die Absolutdifferenzen der einzelnen Proben zwischen Würze und Bier.

Tabelle 38: mittleres ÜSV, prozentuale Polyphenolabnahme und R^2 derer bei den Suden mit verschiedenen Tanninsäuren

Chargen- bezeichnung	MW ÜSV [%]	Abnahme Polyphenole [%]	R^2 MW ÜSV / Abnahme Polyphenole
Brewtan B 50%	3,37	25,9	0,178
Brewtan B 100%	8,39	22,6	
Brewtan B 200%	5,99	30,0	
Brewtan B 50% filt.	0,09	9,6	0,994
Brewtan B 100% filt.	0,34	40,2	
Brewtan B 200% filt.	0,28	35,1	
Brewtan C 50%	18,04	-5,3	0,961
Brewtan C 100%	3,07	46,6	
Brewtan C 200 %	6,75	24,5	
Brewtan F 50%	0,38	56,1	0,955
Brewtan F 100%	0,14	41,5	
Brewtan F 20%	0,06	41,1	

Eine reihenspezifische Analyse des R^2 zwischen den über dem Untersuchungszeitraum gemittelten ÜSV und der Polyphenolabnahme ergibt, daß bei den Chargen Brewtan B filtriert, Brewtan C und Brewtan F ein Zusammenhang besteht (vgl. Tabelle 38). Allerdings ist das R^2 bei den Reihen Brewtan B filtriert und Brewtan F in Frage zu stellen, da nur minimale ÜSV ermittelt wurden. Dafür spricht andererseits die Theorie von AMAHA und KITABATAKE bzgl. der gushingfördernden Wirkung der Polyphenole [6], die nichtsdestotrotz durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden konnte. Für die Reihe Brewtan B trifft dies nicht zu ($R^2 = 0,178$). Aufgrund der Divergenz zwischen den ÜSV und den Abnahmeraten über alle vier verschiedenen Reihen ist ein konsolidierter Vergleich nicht sinnvoll ($R^2 = 0,523$). Die Diagramme für die einzelnen Chargen sind in Abbildung 102 auf S. A - 38 im Anhang zu finden.

Eine statistisch gesicherte Korrelation zwischen dem ÜSV und dem Gesamtpolyphenolgehalt, wie sie in Abschnitt 4.2.1 oder in den Arbeiten von MUNEKATA ET AL. postuliert wird, konnte in dieser Versuchsreihe nicht nachgewiesen werden. Analog zu den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.1, wo die Hopfenpolyphenole ebenfalls nicht variiert wurden, konnte kein Zusam-

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

menhang ausgemacht werden. Zwar zeigen sich über die verschiedenen Konzentrationen gemittelt Parallelitäten bzgl. des ÜSV und des Polyphenolgehalts (vgl. Ergebnisse der Reihen Brewtan B und C im Vergleich mit den Reihen Brewtan B filtriert und F), doch verbietet das geringe R^2 von 0,405 (s. Abbildung 102 auf S. A - 37 im Anhang) das Ausweiten der These vom Bereich der Hopfenpolyphenole auf die gesamte Stoffgruppe.

Ein ähnliches Bild bietet die Betrachtung der Korrelation zwischen dem Quotienten aus den Tanninen und des α -Säure-Gehalts im Hopfen mit dem ÜSV: Auch bezüglich dieses Aspekts konnten die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.1 aus bereits genannten Gründen wie auch in Abschnitt 4.1 nicht bestätigt werden ($r = 0,498$).

Nach Zugabe der Brewtan-Produkte wurde während der Heißtrubabscheidung bei den Chargen Brewtan B 200 %, Brewtan C 100 % /2, Brewtan F 50 % und 100 % eine Ringbildung in den Glaskolben beobachtet werden (s. Abbildung 65).

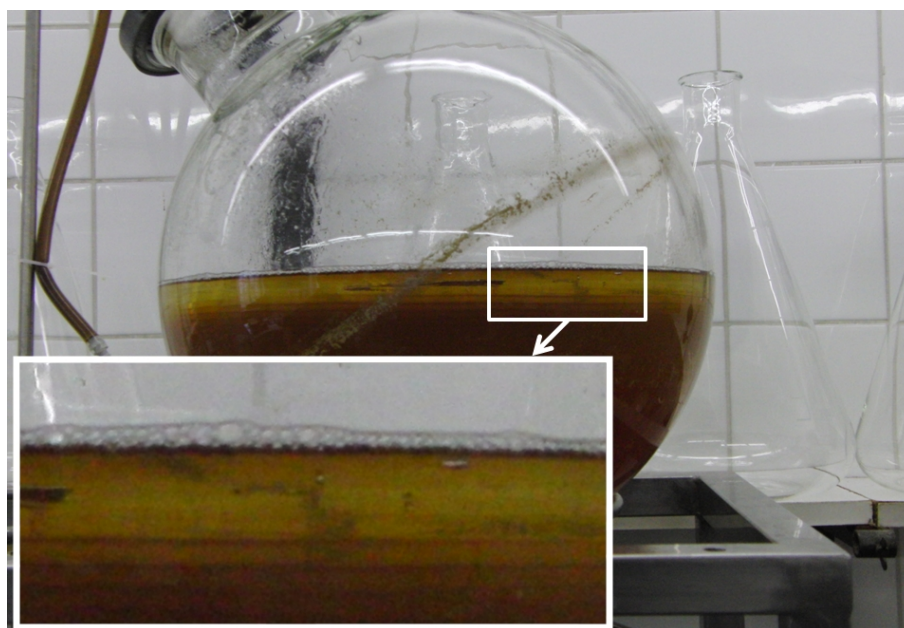


Abbildung 65: Ringbildung bei der Heißtrubabscheidung während der Whirlpoolrast im KS

Auffällig ist, daß gerade bei diesen Proben der ermittelte Polyphenolgehalt hoch war (vgl. Tabelle 35). Auch die jeweiligen Abnahmeraten (vgl. Abbildung 64) rangieren verglichen mit dem Gesamtfeld im oberen Bereich. Gerade diese Proben zeigen geringe ÜSV, was auf die von

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

GASTL ET AL. beschriebenen positiven Effekte einer intensiven Heißtrubabscheidung hindeutet [64]. Dieser Effekt wurde durch den Einsatz von Tanninsäuren deutlich begünstigt.

Vergleich der unterschiedlichen Brewtan-Chargen

Wie bereits in der Herstellerbeschreibung unter Punkt 3.1.6 angegeben, unterscheiden sich die verschiedenen Brewtan-Produkte vor allem durch den empfohlenen Dosagezeitpunkt. Trotzdem sind kaum signifikante Unterschiede in der Würze- und Bieranalytik - abgesehen vom Polyphenolgehalt - festgestellt worden. Auch eine Gegenüberstellung des CO₂-Gehalts und des mittleren ÜSV resultierte nur in einem geringen R² von 0,296.

Beim Vergleich der Chargen Brewtan B und C fällt auf, daß letztgenannte ein tendenziell höheres ÜSV im Mittel aufweisen. Da sich die Analysenwerte nicht signifikant unterscheiden, deutet das auf eine bessere Wirksamkeit des Produkts Brewtan B hin. Dieses enthält einen höheren Gehalt an Gallussäure, die proteinfällende Eigenschaften besitzt [157] und daher das ÜSV weiter absenken kann.

Auch bei den Chargen Brewtan B filtriert und Brewtan F stellten sich keine signifikanten analytischen Unterschiede ein. Da beide Reihen bei keiner Messung einen Gewichtsverlust von 1 % überstiegen, wird nicht von einem existenten Gushing gesprochen. Daher ist ein Vergleich abhängig von der Konzentration und Typ bezüglich der Wirksamkeit nicht möglich, wenngleich festgestellt werden kann, daß sowohl Brewtan B mit Anwendung einer Würzefiltration als auch der Einsatz des Produktes Brewtan F das Gushing-Volumen deutlich vermindern.

Innerhalb der Reihe Brewtan B zeigt sich bei 50 %-igem Zusatz das niedrigste ÜSV, wohingegen in der Reihe Brewtan C die Chargen mit 100 % Zusatz das geringste ÜSV aufweisen. Bei höheren Konzentrationen lies sich keine Reduktion des ÜSV mehr beobachten. Das Modell von SIEBERT ET AL. liefert dafür eine mögliche Erklärung (vgl. Abbildung 1): Demnach ist die Bildung von Eiweiß-Gerbstoff-Komplexen entscheidend. Für eine Gushing-Minimierung ist eine Dosage optimal, wenn eine größtmögliche Ausscheidung von kritischen Promotoren bewirkt wird, was eine Verringerung des ÜSV nach sich zieht.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten neue Erkenntnisse über die Einflüsse eines Eintrags von Tanninsäuren ins Bier zur Vermeidung von primärem Gushing gewonnen werden. Es stellte sich heraus, daß alle eingesetzten Produkte ein existentes Übersäumen verringern

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

bzw. ganz unterdrücken können. Darüber hinaus läßt sich schlußfolgern, daß die Polyphenole bzgl. des Gushings nicht als uniforme Gruppe angesehen werden dürfen. Vielmehr hat sich gezeigt, daß brautechnologisch gesehen die Herkunft (Malz, Hopfen oder wie in diesem Fall Additive) beachtet werden muß. Eine genauere Aussage für die Brewtan-Typen ist allerdings schwierig, da die Pulver weder gemäß ihren Anwendungsvorgaben eingesetzt wurden, noch ihre genaue Zusammensetzung bekannt ist. In dieser Hinsicht bietet sich für künftige Forschungen ein Modell an, bei einer vom Hersteller empfohlenen Dosage die Auswirkungen auf das Übersäumen zu untersuchen. Es gibt Quellen, die von einer Bildung von Gushing-Auslösern während der Gärung und Lagerung ausgehen [36, 37], was eine Dosage zu verschiedenen Zeitpunkten interessant macht. Allerdings ist eine Zugabe von Polyphenolen in Gebieten, in denen nach dem Reinheitsgebot gebraut wird, kein zulässiges Mittel.

4.5 Maßnahmen zur Verminderung des Gushings in abgefüllten Flaschen

In Rahmen des WiFö-Projekts R 415 wurde auch der Frage nachgegangen, inwiefern bereits fertig abgefüllte Flaschen, die ein primäres Gushing zeigen, behandelt werden können. Der Ansatz dieser sog. „Schnellheilmethoden“ gründete auf physikalischen Überlegungen und Praxiserfahrungen, so daß folgende drei Verfahren angewendet wurden, denen allesamt die (zumindest temporäre) Auflösung bereits vorhandener Kondensationskeime zu Grunde liegt:

- Erhitzung

Die Biere wurden in einem Wasserbad so lange erhitzt, bis eine Kerntemperatur von 40 °C erreicht wurde. Diese Temperatur wurde fünf Minuten gehalten, worauf die Proben anschließend wieder gekühlt wurden. Nach Gleichung 13 ergibt sich innerhalb der stabilisierten Mikroblasen ein Druckanstieg von ca. 15 % ($\frac{313}{273} = 14,65\%$).

- Ultraschallbehandlung

Die Flaschen wurden in ein Ultraschallbad (SONOREX RK 100 H, Bandelin electronic, Berlin) gesetzt. Darin erfolgte eine Behandlung für eine Minute bei einer Frequenz von 35 kHz (T = 20 °C).

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

- mechanischer Stoß

Praxiserfahrungen zeigten, daß ein ruckartiges Absetzen von Vollgutpaletten mit dem Gabelstapler ein primäres Gushing zeitweise kurieren kann. Um dieses Verfahren nachzuziehen, wurden Getränketräger, in denen sich die betroffenen Flaschen befanden, aus einer definierten Höhe von 5 cm auf einen Asphalt-Untergrund fallengelassen.

Als Probenmaterial wurden industriell gefertigte Vollbiere aus dem Berliner Programm (0,5 l Euroflaschen; StW 11,52 °P, 4,78 % alc. Vol., 20,1 BE, pH: 4,58) eingesetzt. Nach der Behandlung wurden die Flaschen gemäß der in [3.5.2](#) beschriebenen Methode geöffnet, um das ÜSV und somit den Grad des veränderten Bierverlustes zu bestimmen. Parallel dazu wurden unbehandelte Vergleichsproben untersucht. Für die Aufnahme des zeitlichen Verlaufs wurden die Flaschen in folgenden Abständen geöffnet:

- unmittelbar nach der Behandlung
- eine Woche danach
- zwei Wochen danach
- vier Wochen danach

Der zeitliche Ablauf wurde so gewählt, daß er die Praxis (Abfüllung über Lagerung bis Öffnung beim Kunden) imitiert. Die prozentualen Überschäumvolumina der Öffnungsversuche im angegebenen Untersuchungszeitraum sind in folgendem Diagramm gezeigt:

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

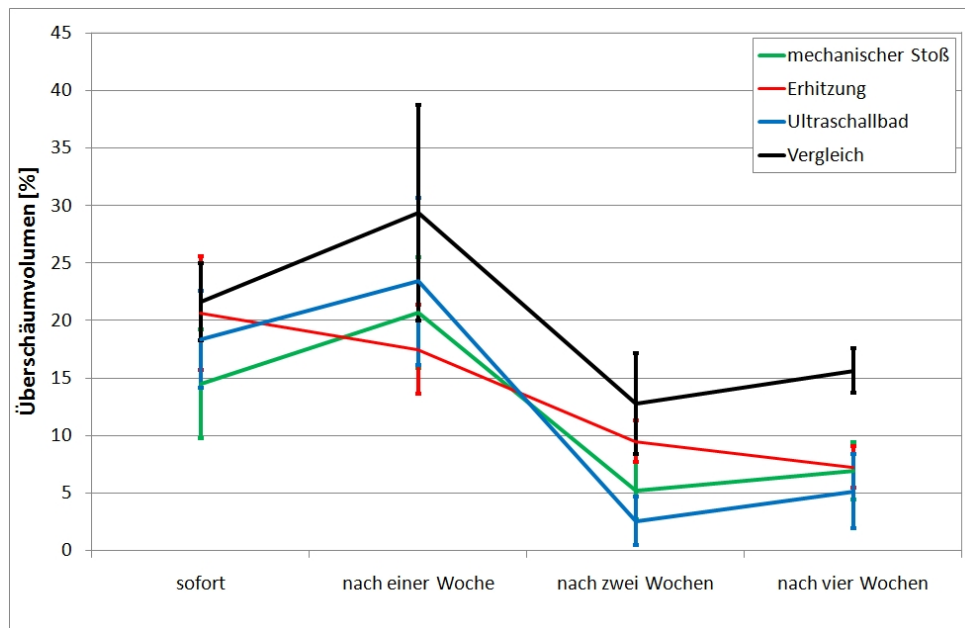


Abbildung 66: ÜSV der mit den Schnellheilmethoden behandelten Biere (n = 5; p = 0,95)

Unmittelbar nach der Behandlung bzw. eine Woche danach konnten im Vergleich zu den unbehandelten Proben nur tendenzielle Verbesserungen festgestellt werden. Die MW der ÜSV der Reihen lagen zwar unter denen der Vergleichswerte, doch konnte aufgrund der großen Schwankungen keine signifikante Verbesserung ausgemacht werden. Zwei Wochen nach der Behandlung zeigten sich signifikante Verbesserungen bei den „gestoßenen“ und den im Ultraschallbad behandelten Bieren: Hier wiesen die Vergleichsproben ein ÜSV von $12,8 \pm 4,4$ % auf; die Werte der gestoßenen Biere ($5,2 \pm 2,5$ %) und der Biere mit Ultraschallbehandlung ($2,6 \pm 2,1$ %) lagen signifikant darunter. Bei den erhitzten Bieren ergab sich lediglich eine tendenzielle Verbesserung ($9,5 \pm 1,8$ %). Nach vier Wochen stellte sich bei allen hier angewandten Behandlungsmethoden eine signifikante Verminderung des Überschäumvolumens ein: Während die Vergleichsproben bei $15,6 \pm 1,9$ % lagen, gushten die mit mechanischem Stoß behandelten Biere $6,9 \pm 2,5$ %, die mit Erhitzungsschritt $7,3 \pm 1,8$ % und die ultraschallbehandelten Biere $5,1 \pm 3,2$ % (s. Abbildung 66).

Als Fazit kann festgehalten werden, daß alle der hier untersuchten Schnellheilmethoden im beobachteten Zeitraum eine deutliche Verminderung des überschäumenden Bieres bewir-

4 Ergebnisse und Diskussion von Einflußmaßnahmen auf das primäre Gushing

ken können. Bereits nach zwei Wochen schäumten die Biere nach mechanischem Stoß und Ultraschallbadbehandlung signifikant weniger über. Nach vier Wochen war dies bei allen drei Behandlungsmethoden der Fall. Durch die großen KI konnte keine Methode ausgemacht werden, die sich als signifikant besser als die anderen herausstellte. Tendenziell aber wiesen die „mechanischen“ Vorgehensweisen (Stoß und Ultraschallbehandlung) die niedrigeren Werte auf. Nach SAHU ET AL. verursacht die Ultraschallbehandlung eine Denaturierung und Degradation von Proteinen. Je größer diese sind, desto anfälliger sind sie dafür. Allerdings können so auch neue Oberflächen für Mikroblasen generiert werden [163]. Ein leichter Anstieg der MW von der Öffnung nach zwei Wochen zu der nach vier Wochen lässt vermuten, dass sich in diesem Zeitfenster die vormals zerschlagenen Mikroblasen wieder neu ausbilden. Die Erhitzung bewirkte in dieser Reihe die einzige über den Versuchszeitraum stetige Verminderung des mittleren ÜSV.

Diese praxisnahe Untersuchung unterstreicht aber auch, dass ein vorhandenes Gushing mit den hier angewandten Methoden nicht dauerhaft zu unterdrücken ist.

4.6 überarbeitete Darstellung des Gushing-Potenzials

Mit den aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen wurde die Übersicht nach BACK (Abbildung 2 auf S. 6) überarbeitet. Darin wird schematisch ein hohes und ein niedriges Gushing-Potenzial für Einzelflaschen gezeigt (roter Graph). Dies ist umso größer, je höher der CO₂-Gehalt ist. Ist das Potenzial höher als das kritische, so schäumt das Bier über.

Für beide Gushing-Formen (primär: blaue Kästen, sekundär: grüne Kästen) gelten allgemeine Faktoren, die auf das ÜSV einwirken. Die Promotoren für die jeweiligen Typen sind auf der Seite des hohen Potenzials aufgelistet, die Inhibitoren auf der Seite des niedrigen. Ferner wird für das primäre Gushing dem Beitrag von Blasen mit kritischem Durchmesser mittels unterschiedlich großer Kästen Rechnung getragen. Die mit „*“ gekennzeichneten Faktoren sind nach dem Reinheitsgebot nicht zulässig. Dazu gehören Additive (proteinfällende Polyphenole, isolierte Hopfenöle, *Downstream*-Hopfenprodukte) und proteolytische Enzyme.

Somit spielen die herausgefundenen Kriterien neben den klassisch-bekanntem (Ca-Ox, CO₂-Gehalt und -Bindeform, usw.) je nach Konzentration und additiven Effekten eine multikausale Rolle bei der Auslösung von Gushing.

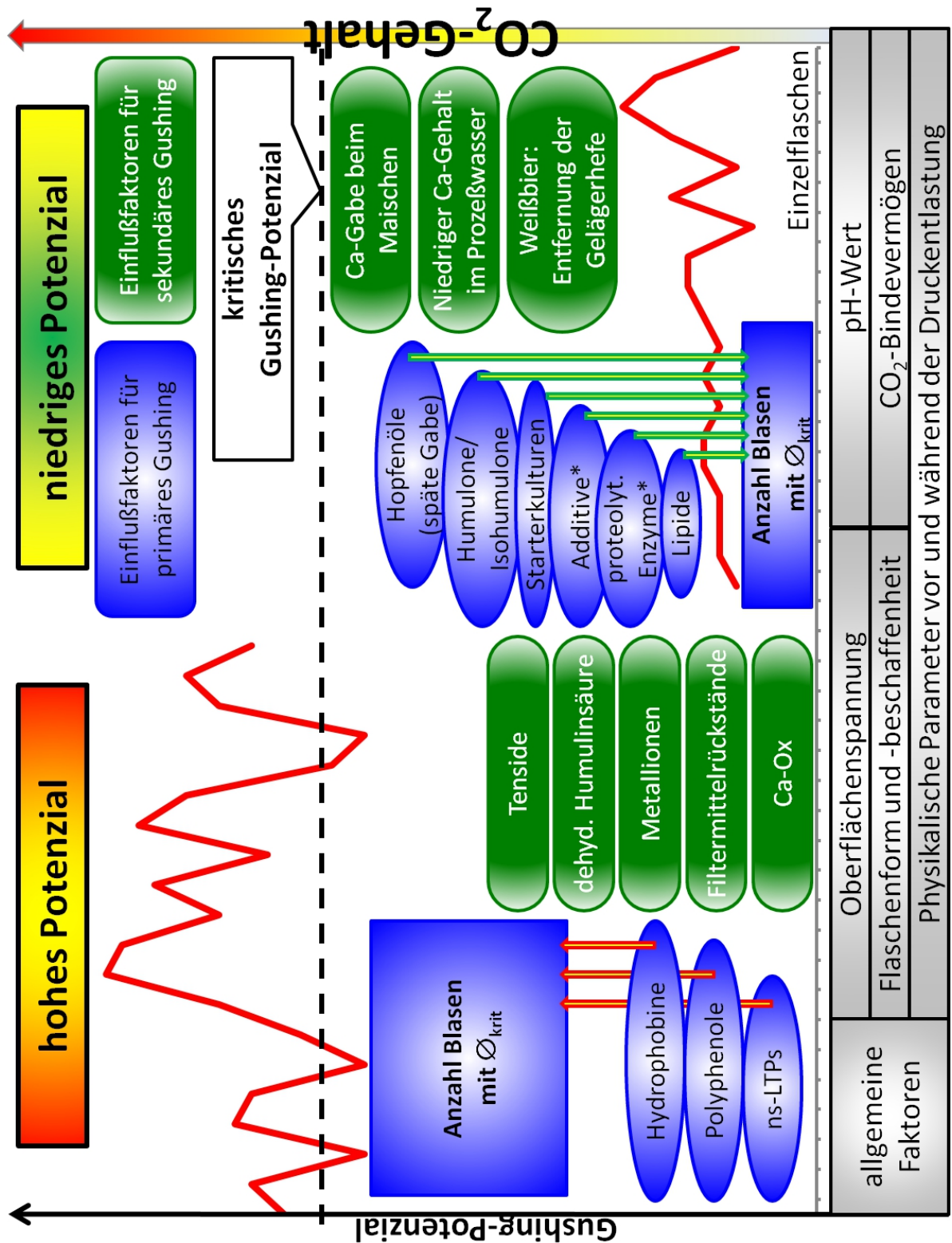


Abbildung 67: überarbeitete Darstellung des Gushing-Potenzials in Bierflaschen von BACK

5 Zusammenfassung

Das Phänomen des primären Gushings beschäftigt die Malz- und Brautechnologie seit mehr als einhundert Jahren. Sicherlich ist dieser Bierfehler als einer der wichtigsten zu nennen, wenn es um die Wahrnehmung beim Kunden geht und in den meisten Fällen zu Reklamationen führt.

Bedingt durch die Multikausalität dieses Vorgangs sind immer noch Teilaspekte unklar. Die Ursachen des sekundären (technologisch bedingten) Gushings sind weitestgehend bekannt: Der fördernde Einfluß von Partikeln wie Ca-Ox-Kristallen oder Filtermittlrückständen und die damit verbundenen physikalischen Vorgänge gelten als größtenteils erforscht.

Beim primären (rohstoffbedingten) Gushing sind die Wissensdefizite deutlicher. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit, in der der Fokus auf der Brautechnologie lag, wichtige Faktoren analysiert, um eine nötige Klärung einflußreicher Aspekte darstellen zu können.

Es wurden die Parameter pH-Wert und Kochdauer nach der RSM untersucht. Durch die Absenkung je einer dieser konnte das ÜSV vermindert werden. Eine kürzere Kochdauer zeigte einen deutlicheren Einfluß als ein niedrigerer pH-Wert. Allerdings traten keine synergistischen Effekte auf, wenn die beiden Parameter gleichzeitig abgeändert wurden (kürzere Kochdauer und niedrigerer pH-Wert).

Beide Aspekte haben einen großen Einfluß auf die Proteinzusammensetzung des Bieres, da sie maßgeblich die Bildung von Heißtrub mitbestimmen. Als Ursache dafür wurde ermittelt, daß zum einen Gushing-Antagonisten vermehrt zum Ausfallen gebracht werden und zum anderen bei einer ungünstigen Parametrierung (lange Kochzeit und hoher pH-Wert) durch eine intensivierete Eiweißdenaturierung neue kritische Promotoren gebildet werden. Dafür spricht der Ansatz, daß durch eine stärkere Kochung eine höhere Konzentration an Maillard-Produkten gebildet wird, die einen stabilisierenden Effekt auf die Mikroblasen haben können.

5 Zusammenfassung

Bei der Hopfung konnte nachgewiesen werden, daß bei einer einzigen Pellet-Hopfung zu Kochbeginn das ÜSV maßgeblich von der ausgewählten Hopfensorte beeinflusst wird. Vorrangig ist dafür das Verhältnis aus Polyphenolen und dem α -Säure-Gehalt entscheidend. Je höher dieses war, desto mehr Bier schäumte über, was den gushing-fördernden Eigenschaften der Hopfenpolyphenole zeigte. Bezogen auf den Anreicherungsgrad wurde bei der Sorte HHT ein niedrigeres ÜSV bei 45er- im Vergleich zu 90er-Pellets gemessen.

Beim Einsatz der identischen Hopfenpellets zu Kochbeginn und Kochende konnte kein signifikanter Unterschied mehr ausgemacht werden. Der bekannte Erhalt von Hopfenölen und α -Säuren bei einer späten Gabe egalisiert den Effekt der Hopfenpolyphenole. Tendenziell aber wurde das ÜSV durch eine Hopfung kurz vor dem Ausschlagen vermindert.

Muß nicht nach dem Reinheitsgebot gebraut werden, so ist auch ein Einsatz von nicht-konventionellen Hopfenprodukten möglich. Bereits eine Konzentration von 5 ppm isolierter Hopfenöle unterdrückte das Gushing vollständig. Bezüglich der Zusammensetzung wurde ermittelt, daß die KF in den Ölen anteilig höher als die SF ist. Den größten Beitrag auf eine Gushing-Minimierung leisteten die Sesquiterpene aus der KF. Die physikalische Grundlage für diesen Effekt ist in der Oberflächenaktivität zu finden: Die Hopfenöle wirken destabilisierend auf die Mikroblasen, so daß diese nicht mehr als aktive *nuclei* fungieren.

Eine weitere nicht-reinheitsgebotskonforme Technik zur Minimierung von Gushing ist der Einsatz von *Downstream*-Hopfenprodukten. Es wurde ein Iso-Extrakt, zwei verschiedene Hopfenöle und ein speziell zum Zweck der Gushing-Minimierung hergestellter, kommerziell erhältlicher Inhibitor untersucht. Der Iso-Extrakt unterdrückte durch oberflächenaktive Methylester-Gruppen von Fettsäuren das Gushing. Die beiden Öle (Typ Dry, Typ Noble Plus) und der Inhibitor konnten ein Übersäumen gänzlich verhindern, wobei letztgenannter die Schaumeigenschaften nicht negativ beeinflusste. Auch diese Produkte verringern die Beständigkeit von Mikroblasen und eliminieren so das Gushing.

Im Bereich der Gärbedingungen (Temperatur und Hefevitalität) spielt die Hefevitalität eine wichtigere Rolle als die Gärtemperatur. Mit gestreßten Hefen vergorene Biere zeigten ein geringeres ÜSV, da Autolyseprodukte wie exkretierte Fettsäuren gushing-negativ wirkten.

5 Zusammenfassung

Allerdings wurde auch der Bierschaum in Mitleidenschaft gezogen. Als Indikatorsubstanzen dieser Reihe konnten lineare Alkohole (1-Octanol, 1-Decanol) und gesättigte Fettsäuren (Decansäure, Dodecansäure) ausgemacht werden.

Durch Tanninsäuren (Brewtan-Produkte; Gabe bei Kochende) wurde ein Polyphenoleintrag, der nicht auf Hopfenprodukten basiert, dargestellt. Nach Herstellerangaben gelten diese nur im Ausland zulässigen Additive als eiweiß-seitig stabilisierend.

Diese Versuchsreihe zeigte den hemmenden Effekt von proteinfällenden Polyphenolen (z. B. Gallussäure) auf das Überschäumen, da mit der Bildung und Ausscheidung von Eiweiß-Gerbstoff-Komplexen kritische Promotoren vermindert werden und das ÜSV verringert wird.

Ein indirekter Effekt dieser Reihe war, daß bei einer höheren Differenz des pH-Wertes von der Würze bis zum Bier das resultierende ÜSV geringer war. Diese Erkenntnis war aber nur innerhalb der einzelnen Versuchsreihen gültig und konnte nicht auf die Gesamtheit dieses Turnus generalisiert werden.

Bei der Untersuchung der Bedeutung von physikalischen Maßnahmen (Erhitzung, Ultraschallbehandlung, mechanischer Stoß) an abgefüllten Flaschen zeigte sich, daß alle drei angewandten Techniken eine zumindest temporäre signifikante Verminderung des ÜSV bewirken können. Diese basieren auf der Zerschlagung von vorhandenen Mikroblasen. Die mechanischen Vorgehensweisen (Stoß und Ultraschallbehandlung) zeigten tendenziell bessere Ergebnisse als die thermische (Erhitzung). Eine dauerhafte Unterdrückung des Gushings kann damit aber nicht garantiert werden, da sich vormals zerstörte Mikroblasen wieder erneut ausbilden können.

Literaturverzeichnis

- [1] Ajinomoto OmniChem: *Brewtan - Bright Ideas for Brilliant Beers*. Website, 2007. – verfügbar unter www.natural-specialities.com/natural-specialities/en/8443-brewery.html besucht am 04. 12. 2011.
- [2] Institut Romeis, Oberthulba: *Gushing - ein altbekanntes Problem*. *Brauwelt* 147 (2007), Nr. 12 / 13, S. 205 - 206, 2007
- [3] AASTRUP, Sten: Gushing factors are already present in barley allowing early detection of gushing risk. In: *EBC Congress*. Dublin: European Brewery Convention (Hrsg.), 2003, S. 1 – 7 (Kapitel 90)
- [4] AASTRUP, Sten; LEGIND-HANSEN, P. ; NIELSEN, H.: Enzymatischer Abbau der Gushing-Neigung im Bier. In: *Brauwelt* 135 (1995), Nr. 28 / 29, S. 1385 – 1387
- [5] AMAHA, Mikio; HORIUCHI, Goh ; YABUUCHI, Seizo: Involvement of Chill-proofing Enzymes in the Winter-type Gushing of Bottled Beer. In: *MBAA Technical Quarterly* 15 (1978), Nr. 1, S. 15 – 22
- [6] AMAHA, Mikio; KITABATAKE, Katsuaki: Gushing in Beer. In: POLLOCK, James Richard A. (Hrsg.): *Brewing Science* Bd. 2. London: Academic Press, 1981, S. 457 – 489
- [7] AMAHA, Mikio; KITABATAKE, Katsuaki; NAKAGAWA, A.; YOSHIDA, J. ; HARADA, T.: Gushing inducers produced by some mould strains. In: *EBC Congress*. Salzburg: European Brewery Convention (Hrsg.), 1973, S. 381 – 398
- [8] ANDERSON, J. H.: CO₂ Retention and an Academic Theory. Part I: Discussion of Theory. In: *American Brewer* (1959), Nr. 4, S. 31 – 35
- [9] ANDERSON, J. H.: CO₂ Retention and an Academic Theory. Part II: Experimental Evidence. In: *American Brewer* (1959), Nr. 5, S. 39 – 44
- [10] ANDERSON, J. H.: CO₂ Retention and an Academic Theory. Part III: Practical Applications to the Brewing Industry. In: *American Brewer* (1959), Nr. 6, S. 39 – 41

Literaturverzeichnis

- [11] AQUILANO, D.; COSTA, E.; GENOVESE, A.; MASSARO, F. R. ; RUBBO, M.: Heterogeneous nucleation and growth of crystalline micro-bubbles around gas cavities formed in solution. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 46 (2003), Nr. 1, S. 59 – 84
- [12] BACK, Werner: *Ausgewählte Kapitel der Brauereitechnologie*. Bd. 1. Nürnberg: Fachverlag Hans Carl (Hrsg.), 2005
- [13] BACK, Werner; IMAI, T.; FORSTER, C. ; NARZISS, Ludwig: Hefevitalität und Bierqualität. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 51 (1998), Nr. 11/12, S. 189 – 195
- [14] BARTH, D.; KIENINGER, Helmut: Das Gushing des Bieres - eine Literaturübersicht. In: *Brauwelt* 122 (1982), Nr. 12, S. 493 – 498
- [15] BAUSCH, H. A.; ROTHENBACH, E. F. ; MÜKE, O.: Die δ -Harze des Hopfens. In: *Nahrung* 10 (1966), S. 123 – 133
- [16] BEATTIE, Samuel; SCHWARZ, Paul B.; HORSLEY, Richard D.; BARR, John ; CASPER, Howard H.: The Effect of Grain Storage Conditions on the Viability of Fusarium and Deoxynivalenol Production in Infested Malting Barley. In: *Journal of Food Protection* 61 (1998), Nr. 1, S. 103 – 106
- [17] BELLMER, Horst-Gevert: Forschungsprojekt Gushing. In: *Brauwelt* 135 (1995), Nr. 24 / 25, S. 1167 – 1170
- [18] BIERMANN, Uwe K.: *Über Menge und Zusammensetzung des Kochtrubes in Abhängigkeit von technologischen Verfahren*, Technische Universität München, Diss., 1984
- [19] BLECHOVÁ, Petra; HAVLOVÁ, Pavla ; HAVEL, Josef: The study of premature yeast flocculation and its relationship with gushing of beer. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 59 (2005), Nr. 9/10, S. 64 – 78
- [20] BOIVIN, Patrick: Starterkulturen bei der Malzherstellung. In: *Brauindustrie* (1998), Nr. 8, S. 495 – 496
- [21] BOIVIN, Patrick; MALANDA, Mbaka: Improvement of Malt Quality and Safety By Adding Starter Culture During the Malting Process. In: *MBAA Technical Quarterly* 34 (1997), Nr. 2, S. 96 – 101
- [22] BRENNER, M. W.: Gushing Beer I. Nature, Measurement, and Prevalence. In: *A. S. B. C. Proceedings* 15 (1957), S. 5 – 21

Literaturverzeichnis

- [23] BRENNER, M. W.: Gushing Beer II. Causes and some means of prevention. In: *EBC Congress*. Copenhagen: European Brewery Convention (Hrsg.), 1957, S. 349 – 362
- [24] BRIGGS, Dennis E.: The Benefits of Washing Barley with Hot Water: A Preliminary Study. In: *MBAA Technical Quarterly* 41 (2004), Nr. 4, S. 390 – 393
- [25] BRONSTEIN, I. N.; SEMENDJAJEW, K. A.; MUSIOL, G. ; MÜHLIG, H.: *Taschenbuch der Mathematik*. 7. Auflage. Frankfurt am Main: Harri Deutsch (Hrsg.)
- [26] BURGER, Martin; BECKER, Kurt: Oxalate Studies on Beer. In: *Proceedings of the American Society of Brewing Chemists*, 1949, S. 102 – 115
- [27] CARRINGTON, R.; COLLETT, R. C.; DUNKIN, I. R. ; HALEK, G.: Gushing promoters and suppressants in beer and hops. In: *Journal of the Institute of Brewing* 78 (1972), Nr. 3, S. 243 – 254
- [28] CASEY, Greg P.: Primary Versus Secondary Gushing and Assay Procedures Used to Assess Malt/Beer Gushing Potential. In: *MBAA Technical Quarterly* 33 (1996), Nr. 4, S. 229 – 235
- [29] CENTRALE MARKETING-GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN AGRARWIRTSCHAFT MBH (Hrsg.): *Die Seele des Bieres - Hopfen aus Deutschland*. Bonn: Centrale Marketing-Gesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft mbH, 2005. <http://www.deutscher-hopfen.de>
- [30] CHANDLER, David: Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. In: *Nature* 437 (2005), S. 640 – 647
- [31] CHRISTIAN, Manuel; ILBERG, Vladimir; AYDIN, Ahmet A.; FRIESS, Albrecht; JACOB, Fritz ; PARLAR, Harun: New Gushing Mechanism Proposed by Applying Particle Size Analysis and Several Surfactants. In: *BrewingScience* 62 (2009), Nr. 7 / 8, S. 100 – 107
- [32] CHRISTIAN, Manuel; ILBERG, Vladimir; TITZE, Jean; JACOB, Fritz ; PARLAR, Harun: Gushing Laboratory Tests as Successful Methods for Obtaining New Cognitions on Gushing. In: *BrewingScience* 62 (2009), Nr. 5 / 6, S. 83 – 89
- [33] CHRISTIAN, Manuel; TITZE, Jean; ILBERG, Vladimir ; JACOB, Fritz: New cognitions on gushing in the wort production process and in quantifying the gushing potential of malt. In: *Cerevisia* 35 (2010), S. 35 – 37
- [34] CLEEMPUT, Marjan van; CATTOR, Ko; BOSSCHER, Karolien de; HAEGEMAN, Guy; KEUKLELEIR, Denis de ; HEYERICK, Arne: Hop (*Humulus lupulus*)-Derived Bitter Acids as

Literaturverzeichnis

- Multipotent Bioactive Compounds. In: *Journal of Natural Products* 72 (2009), S. 1220 – 1230
- [35] COX, Andrew R.; CAGNOL, Florence; RUSSELL, Andrew B. R. ; IZZARD, Martin J.: Surface Properties of Class II Hydrophobins from *Trichoderma reesei* and Influence on Bubble Stability. In: *American Chemical Society* 23 (2007), Nr. 15, S. 7995 – 8002
- [36] CURTIS, N. S.; MARTINDALE, L.: Studies on Gushing - I. Introduction. In: *Journal of the Institute of Brewing* 67 (1961), S. 417 – 421
- [37] CURTIS, N. S.; OGIE, P. J. ; CARPENTER, P. M.: Studies on Gushing - II. Examination of some brewing factors. In: *Journal of the Institute of Brewing* 67 (1961), S. 422 – 427
- [38] CVENGROŠCHOVÁ, M.; SEPEL'OVÁ, G. ; SMOGROVICOVÁ, D.: Influence of pre-isomerised hop on taste and foam stability of beer. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 56 (2003), Nr. 11/12, S. 206 – 209
- [39] DACHS, E.; NITSCHKE, R.: Fallstudie zum Problem Gushing. In: *Brauwelt* 117 (1977), Nr. 5, S. 129 – 131
- [40] DECKER, Fabienne; LOCH-AHRING, Stefan ; ROBBERT, Sascha: *The influence of enzymes on the gushing tendency of malt and barley samples analysed via Modified Carlsberg Teständ UPLC nano ESI-QTOF-MS and -MSMS*. 2008. – Brewery C. & A. Veltins An der Streue 59872 Meschede-Grevenstein
- [41] DECKERS, S. M.; GEBRUERS, K.; BAGGERMANN, G.; LORGOUILLOUX, Y.; DELCOUR, J. A.; MICHIELS, C.; DERDELINCKX, G.; MARTENS, J. ; NEVEN, H.: CO₂-Hydrophobin Structures Acting as Nanobombs in Beer Part 1: A critical review of hypotheses and mechanisms. In: *BrewingScience* 63 (2010), Nr. 3 / 4, S. 54 – 61
- [42] DEVOCHT, Marcel L.; SCHOLTMEIJER, Karin; VEGTE, Eric W. d.; VRIES, Onno M. H.; SONVEAUX, Nathalie; WÖSTEN, Han A. B.; RUYSSCHAERT, Jean-Marie; HADZIIIOANNOU, Georges; WESSELS, Joseph G. H. ; ROBILLARD, George T.: Structural Characterization of the Hydrophobin SC3, as a Monomer and after Self-Assembly at Hydrophobic/Hydrophilic Interfaces. In: *Biophysical Journal* 74 (1998), Nr. 4, S. 2059 – 2068
- [43] DONHAUSER, Siegfried; WEIDENEDER, Andreas; WINNEWISSER, Winfried ; GEIGER, Eberhard: Test zur Ermittlung der Gushingneigung von Rohfrucht, Malz, Würze und Bier. In: *Brauwelt* 130 (1990), Nr. 32, S. 1317 – 1320

Literaturverzeichnis

- [44] DOULIEZ, Jean-Paul; MICHON, T.; ELMORJANI, K. ; MARION, Didier: Structure, Biological and Technological Functions of Lipid Transfer Proteins and Indolines, the Major Lipid Binding Proteins from Cereal Kernels. In: *Journal of Cereal Science* 32 (2000), S. 1 – 20
- [45] DRAEGER, Markus: Physikalische Überlegungen zum Thema Gushing. In: *Brauwelt* 136 (1996), Nr. 6, S. 259 – 264
- [46] DRAWERT, F.; PFENNINGER, H.: *Brautechnische Analysenmethoden: Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK)*. Selbstverlag der MEBAK (Hrsg.), 1997. – ISBN 9783980581400
- [47] DRENCKHAN, Wiebke: Hochstabile Mikroblasen durch pH-abhängige Aggregation oberflächenaktiver Teilchen. In: *Angewandte Chemie* 121 (2009), S. 5347 – 5349
- [48] EPSTEIN, P. S.; PLESSET, M. S.: On the Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions. In: *The Journal of Chemical Physics* 18 (1950), Nr. 11, S. 1505 – 1509
- [49] FERDINANDUS, A.; GOMBERT, J. ; JANSEN, H. E.: Contribution to the problem of gushing. In: *Journal of the Institute of Brewing* 68 (1962), S. 250 – 253
- [50] FISCHER, Sven: *Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen*, Technische Universität München, Diss., 2001
- [51] FISCHER, Sven; SCHWILL-MIEDANER, Annette; ILBERG, Vladimir ; SOMMER, Karl: Untersuchung von Einflußfaktoren des Gushingphänomens. In: *Brauwelt* 137 (1997), Nr. 6, S. 210 – 214
- [52] FORSTER, Kathinka: Bestimmung Gushing-verursachender Partikeln in Versuchslösungen und in Bier. In: *Brauwelt* 141 (2001), Nr. 47/48, S. 2037 – 2039
- [53] FRANKE, D.; PAHL, Manfred H. ; VESTING, M.: Theorie zur Existenz von Mikroblasen in Getränken. In: *Brauwelt* 135 (1995), Nr. 38/39, S. 1944 – 1949
- [54] FRIEDEL, Lutz; MOLTER, Ernst: Entlöseverzögerung in gesättigten Gas/Flüssigkeits-Systemen unterschiedlicher Viskosität bei plötzlicher Druckentlastung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 58 (1986), Nr. 1, S. 40 – 43
- [55] FRIEDEL, Lutz; PURPS, Stefan: Modelle und Berechnungsverfahren für die plötzliche Druckentlastung von Gas/Dampf-Flüssigkeits-Reaktionssystemen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 56 (1984), S. 361 – 369

Literaturverzeichnis

- [56] FUKUSHIMA, Shuji; KITABATAKE, Katsuaki ; AMAHA, Mikio: Identification of a Gushing-active Penicillium Strain and the Gushing-inducing Activity of its related Species. In: *Bulletin of brewing science* (1976), Nr. 22, S. 37 – 41
- [57] GARBE, Leif-Alexander; NAGEL, Renate; RAUSCHMANN, Marc; LAMERS, Margret; EHMER, Alexander ; TRESSL, Roland: Correlation of deoxynivalenol, hydrophobins and gushing. In: *EBC Congress*. Venedig: European Brewery Convention (Hrsg.), 2007, S. 1 – 14 (Kapitel 7)
- [58] GARBE, Leif-Alexander; SCHWARZ, Paul B. ; EHMER, Alexander: Beer gushing. In: BAMFORTH, Charles W. (Hrsg.); RUSSEL, Inge (Hrsg.) ; STEWART, Graham (Hrsg.): *Beer - A Quality Perspective*. 2009, S. 185 – 212
- [59] GARCIA-OLMEDO, Francisco; MOLINA, Antonio; SEGURA, Ana ; MORENO, Manuel: The defensive role of nonspecific lipid-transfer proteins in plants. In: *Trends in Microbiology* 3 (1995), Nr. 2, S. 72 – 74
- [60] GARCÍA-CASADO, Gloria; CRESPO, Jesús F.; RODRÍGUEZ, Julia ; SALCEDO, Gabriel: Isolation and characterization of barley lipid transfer protein and protein Z as beer allergens. In: *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 108 (2001), Nr. 4, S. 647 – 649
- [61] GARDNER, R. J.: Surface viscosity and gushing. In: *Journal of the Institute of Brewing* 78 (1972), S. 391 – 399
- [62] GARDNER, R. J.: The mechanism of gushing - a review. In: *Journal of the Institute of Brewing* 79 (1973), S. 275 – 283
- [63] GARDNER, R. J.; LAWS, D. R. J. ; MCGUINNESS, J. D.: The suppression of gushing by the use of hop oil. In: *Journal of the Institute of Brewing* 79 (1973), Nr. 3, S. 209 – 211
- [64] GASTL, Martina; ZARNKOW, Martin ; BACK, Werner: Gushing - ein multikausales Problem! In: *Brauwelt* 148 (2008), Nr. 32, S. 896 – 899
- [65] GEYS, Karl: Über Schaummessungen beim Bier und Faktoren, die den Bierschaum beeinflussen. In: *Wochenschrift für Brauerei* 43 (1926), Nr. 39, S. 439 – 444
- [66] GJERTSEN, Poul: Gushing in Beer - its nature, cause and prevention. In: *Brewers Digest* 5 (1967), S. 80 – 84
- [67] GJERTSEN, Poul; TROLLE, B. ; ANDERSEN, K.: Weathered barley as a contributory cause of gushing in beer. In: *9th European Brewery Convention Congress* Bd. 9. Brüssel: European Brewery Convention (Hrsg.), 1963, S. 320 – 341

Literaturverzeichnis

- [68] GJERTSEN, Poul; TROLLE, B. ; ANDERSEN, K.: Studies on Gushing II. Gushing caused by microorganisms, specially *Fusarium* Species. In: *10th European Brewery Convention Congress*. Stockholm: European Brewery Convention (Hrsg.), 1965, S. 428 – 438
- [69] GORJANOVIĆ, Stanislava: Barley Grain Non-specific Lipid-Transfer Proteins (ns-LTPs) in Beer Production and Quality. In: *Journal of the Institute of Brewing* 113 (2007), Nr. 3, S. 310 – 324
- [70] GORJANOVIĆ, Stanislava; SPILLNER, Edzard; BELJANSKI, Miloš V.; GORJANOVIĆ, Radmila; PAVLOVIĆ, Mirjana ; GOJGIĆ-CVIJANOVIĆ, Gordana: Malting Barley Grain Non-specific Lipid-Transfer Protein (ns-LTP): Importance for Grain Protection. In: *Journal of the Institute of Brewing* 111 (2005), Nr. 2, S. 99 – 104
- [71] GORJANOVIĆ, Stanislava; SUŽNJEVIĆ, Desanka; OSTOJIĆ, Sanja; GORJANOVIĆ, Radmila ; HRANISAVLJEVIĆ, Jovan: Effects of Lipid-Transfer Protein from Malting Barley Grain on Brewers Yeast Fermentation. In: *Journal of the Institute of Brewing* 110 (2004), Nr. 4, S. 297 – 302
- [72] GUGGENBERGER, J.; KLEBER, W.: Über den Mechanismus des Wildwerdens von Bier. In: *9th European Brewery Convention Congress*. Brüssel: European Brewery Convention (Hrsg.), 1963, S. 299 – 319
- [73] HAIKARA, A.; SARLIN, Tuija ; HOME, Silija: Determination of Gushing Tendency of Malt. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 59 (2005), Nr. 7/8, S. 52
- [74] HAIKARA, A.; ULJAS, H. ; SUURNÄKKI, A.: Lactic starter cultures in malting - a novel solution to gushing problems. In: *24th European Brewery Convention Congress* Bd. 18. Oslo: European Brewery Convention (Hrsg.), 1993, S. 163 – 172
- [75] HAIKARA, Auli: Malt and beer from barley artificially contaminated with *Fusarium* in the field. In: *EBC Congress*. London: European Brewery Convention (Hrsg.), 1983, S. 401 – 408
- [76] HAIKARA, Auli; LAITILA, Arja: Influence of lactic acid starter cultures on the quality of malt and beer. In: *EBC Convention*. Brüssel: European Brewery Convention (Hrsg.), 1995
- [77] HANKE, Stefan; KERN, Matthias; HERRMANN, Markus; BACK, Werner; BECKER, Thomas ; KROTTENTHALER, Martin: Suppression of Gushing by Hop Constituents. In: *BrewingScience* 62 (2009), S. 181 – 186
- [78] HECHT, Dieter; HIPPELI, Susanne: Role of ns-LTP1 in the Development of Primary Gushing. In: *BrewingScience* (2007), Nr. 11 / 12, S. 1 – 9

Literaturverzeichnis

- [79] HEKTOR, Harm J.; SCHLOTMEIJER, Karin: Hydrophobins: proteins with potential. In: *Current Opinion in Biotechnology* 16 (2005), S. 434 – 439
- [80] HELM, O.; RICHARDT, O. C.: Das Überschäumen (Wildwerden) des Bieres. In: *Wochenschrift für Brauerei* 60 (1938), Nr. 12, S. 89 – 94
- [81] HILDEBRAND, R. P.; KAVANAGH, T. E. ; CLARKE, B. J.: Hop Lipids and Beer Quality. In: *Brewers Digest* 50 (1975), Nr. 4, S. 58 – 73
- [82] HILL, N. S.; SCHWARZ, Paul B.; DAHLEEN, L. S.; NEATE, S. M.; HORSLEY, Richard D.; GLENN, A. E. ; O'DONNELL, K.: ELISA Analysis for Fusarium in Barley: Development of Methodology and Field Assessment. In: *Crop Science* 46 (2006), S. 2636 – 2642
- [83] HIPPELI, Susanne; ELSTNER, Erich F.: Are Hydrophobins and/or Non-Specific Lipid Transfer Proteins Responsible for Gushing in Beer? New Hypotheses on the Chemical Nature of Gushing Inducing Factors. In: *Zeitschrift für Naturforschung C - Journal of Biosciences* 57 (2002), Nr. 1, S. 1–8 (207)
- [84] HIPPELI, Susanne; HECHT, Dieter: Die Rolle von ns-LTP1 und Proteasen bei der Entstehung des primären Gushing. In: *Brauwelt* 148 (2008), Nr. 32, S. 900 – 904
- [85] HUGHES, Paul S.; SIMPSON, W. J.: Production and Composition of Hop Products. In: *MBAA Technical Quarterly* 30 (1993), Nr. 4, S. 146 – 154
- [86] ILBERG, Vladimir; TITZE, Jean; CHRISTIAN, Manuel; JACOB, Fritz ; PARLAR, Harun: Aktuelle Entwicklungen und Erkenntnisse in der Analytik des Gushingschnelltests. In: *Brauwelt* 148 (2008), Nr. 32, S. 906 – 909
- [87] JACKOWIAK, H.; PACKAB, D.; WIWARTB, M. ; PERKOWSKIC, J.: Scanning electron microscopy of Fusarium damaged kernels of spring wheat. In: *International Journal of Food Microbiology* 98 (2005), S. 113 – 123
- [88] JACOB, Fritz: Calcium - Oxalsäure - Technologische Relevanz. In: *Brauwelt* 138 (1998), Nr. 28/29, S. 1286 – 1287
- [89] JOHNSON, Bruce D.; COOKE, Robert C.: Generation of Stabilized Microbubbles in Seawater. In: *Science* 213 (1981), S. 209 – 211
- [90] JONES, S. F.; EVANS, G. M. ; GALVIN, K. P.: Bubble nucleation from gas cavities - a review. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 80 (1999), Nr. 1, S. 27 – 50

Literaturverzeichnis

- [91] JÉGOU, Sandrine; DOULIEZ, Jean-Paul; MOLLÉ, Daniel; BOIVIN, Patrick ; DIDIER, Marion: Purification and Structural Characterization of LTP1 Polypeptides from Beer. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000), S. 5023 – 5029
- [92] JÉGOU, Sandrine; DOULIEZ, Jean-Paul; MOLLÉ, Daniel; BOIVIN, Patrick ; MARION, Didier: Evidence of the Glycation and Denaturation of LTP1 during the Malting and Brewing Process. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2001), Nr. 10, S. 4942 – 4949
- [93] KADER, Jean-Claude: Lipid-Transfer Proteins in Plants. In: *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 47 (1996), S. 627 – 654
- [94] KASTNER, Heinrich: Das Wildwerden des Malzbieres. In: *Wochenschrift für Brauerei* 26 (1909), Nr. 13, S. 169 – 170
- [95] KIENINGER, Helmut: Gushing des Flaschenbieres - derzeitiger Forschungsstand Teil 1. In: *Brauwelt* 116 (1976), Nr. 48, S. 1600 – 1603
- [96] KIENINGER, Helmut: Gushing des Flaschenbieres - derzeitiger Forschungsstand Teil 2. In: *Brauwelt* 116 (1976), Nr. 49, S. 1633 – 1636
- [97] KIENINGER, Helmut: Calcium und Gushing. In: *Brauwelt* 123 (1983), Nr. 1/2, S. 14 – 25
- [98] KISKO, Kaisa; TORKKELI, Mika; VUORIMAA, Elina; LEMMETYINEN, Helge; SEECK, Oliver H.; LINDER, Markus ; SERIMAA, Ritva: Langmuir–Blodgett films of hydrophobins HFBI and HFBI. In: *Surface Science* 584 (2005), Nr. 1, S. 35 – 40
- [99] KITABATAKE, Katsuaki: A Wort Component Responsible for Gushing in Beer. In: *Bulletin of brewing science* 24 (1978), S. 21 – 32
- [100] KITABATAKE, Katsuaki; AMAHA, Mikio: Production of the Gushing Factor by *Nigrospora* sp. in Liquid Culture Media. In: *Bulletin of brewing science* (1974), Nr. 20, S. 1 – 8
- [101] KITABATAKE, Katsuaki; AMAHA, Mikio: Properties of the two Gushing-inducing Factors of *Nigrospora* sp. No. 207 produced on Barley Grains. In: *Bulletin of brewing science* (1976), Nr. 22, S. 9 – 19
- [102] KITABATAKE, Katsuaki; AMAHA, Mikio: Effect of Chemical Modifications on the Gushing-inducing Activity of a Hydrophobic Protein Produced by a *Nigrospora* sp. In: *Agricultural Biology and Chemistry* 41 (1977), Nr. 6, S. 1011 – 1019

Literaturverzeichnis

- [103] KLEEMOLA, T.; NAKARI-SETÄLÄ, T.; LINDER, M.; PENTTILÄ, M.; KOTAVIITA, Erja; OLKKU, Juhani ; HAIKARA, A.: Characterisation and detection of the gushing factors produced by fungi. In: *EBC Congress*. Budapest: European Brewery Convention (Hrsg.), 2001, S. 1 – 10 (Kapitel 12)
- [104] KOLTER, Thomas: Die Fettsäure-Fabrik der Hefe. In: *Angewandte Chemie* 119 (2007), S. 6895 – 6898
- [105] KOSTELANSKA, Marta; HAJŠLOVA, Jana; ZACHARIASOVA, Milena; MALACHOVA, Alexandra; KALACHOVA, Kamila; POUSTKA, Jan; FIALA, Jaromir; SCOTT, Peter M.; BERTHILLER, Franz ; KRSKA, Rudolf: Occurrence of Deoxynivalenol and Its Major Conjugate, Deoxynivalenol-3-Glucoside, in Beer and Some Brewing Intermediates. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (2009), S. 3187 – 3194
- [106] KOTTAPALLI, Balasubrahmanyam; WOLF-HALL, Charlene E.; SCHWARZ, Paul B.; SCHWARZ, Jürgen ; GILLESPIE, James: Evaluation of Hot Water and Electron Beam Irradiation for Reducing Fusarium Infection in Malting Barley. In: *Journal of Food Protection* 66 (2003), Nr. 7, S. 1241 – 1246
- [107] KRABER, Shari L.; ANDERSON, Mark J. ; WHITCOMB, Patrick J.: *Handbook for Experimenters*. Website, 2009. – verfügbar unter <http://www.statease.com/prodbook.html> besucht am 10. 03. 2012.
- [108] KREYSZIG, Erwin: *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*. 7. Auflage. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht
- [109] KROTTENTHALER, Martin: Hopfen. In: HEYSE, Karl-Ulrich (Hrsg.): *Praxishandbuch der Brauerei*. 11. Akt.-Lfg. 11/03. Hamburg: Behr's (Hrsg.), 2003, S. 1 – 55
- [110] KUNERT, Matthias; SACHER, Bertram ; BACK, Werner: Ergebnisse einer Umfrage in deutschen Brauereien zum Thema 'Gushing'. In: *Brauwelt* 141 (2001), Nr. 9/10, S. 350 – 362
- [111] KÜCK, Ulf D.; SCHLÜTER, Michael ; RÄBIGER, Norbert: Analyse des grenzschichtnahen Stofftransports an frei aufsteigenden Gasblasen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81 (2009), Nr. 10, S. 1599 – 1606
- [112] KÜHBECK, Florian; KROTTENTHALER, Martin ; BACK, Werner: Influence of Lauter Turbidity on Wort Composition, Fermentation Performance and Beer Quality in Large-Scale Trials. In: *Journal of the Institute of Brewing* 112 (2006), Nr. 3, S. 222 – 231

Literaturverzeichnis

- [113] LAIBLE, B.; GEIGER, Eberhard: Primary gushing and polar lipids - an important addition to gushing research. In: *EBC Congress*. Dublin: European Brewery Convention (Hrsg.), 2003, S. 1 – 8 (Kapitel 89)
- [114] LAITILA, Arja; SARLIN, Tuija; KOTAVIITA, Erja; HUTTUNEN, Timo; HOME, Silija ; WILHELMSON, Annika: Antifungal potential of yeasts derived from the industrial malting ecosystem. In: *EBC Congress*. Venedig: European Brewery Convention (Hrsg.), 2007, S. 1 – 6 (Kapitel 17)
- [115] LAITILA, Arja; SARLIN, Tuija; KOTAVIITA, Erja; HUTTUNEN, Timo; HOME, Silija ; WILHELMSON, Annika: Yeasts isolated from industrial maltings can suppress *Fusarium* growth and formation of gushing factors. In: *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 34 (2007), S. 701 – 713
- [116] LAITILA, Arja; SWEINS, Hannele; VILPOLA, Arvi; KOTAVIITA, Erja; OLKKU, Juhani; HOME, Silija ; HAIKARA, Auli: *Lactobacillus plantarum* and *Pediococcus pentosaceus* Starter Cultures as a Tool for Microflora Management in Malting and for Enhancement of Malt Processability. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006), Nr. 11, S. 3840 – 3851
- [117] LAITILA, Arja; TAPANI, K.-M. ; HAIKARA, Auli: Lactic acid starter cultures for prevention of the formation of *Fusarium* mycotoxins during malting. In: *EBC Congress*. Stockholm: European Brewery Convention (Hrsg.), 1997, S. 137 – 144
- [118] LAWS, D. R. J.; MCGUINNESS, J. D.: Origin and estimation of the gushing potential of isomerized hop extracts. In: *Journal of the Institute of Brewing* 78 (1972), Nr. 4, S. 302 – 308
- [119] LEISSNER, Christian E. W.; NIESSEN, Martin L. ; VOGEL, Rudi F.: Nachweis von *Fusarium graminearum* und *Fusarium culmorum* unter Verwendung einer sektionsspezifischen Polymerase-kettenreaktion. In: *26th European Brewery Convention Congress* Bd. 8. Maastricht: European Brewery Convention (Hrsg.), 1997
- [120] LIGER-BELAIR, Gerard: The Science of Bubbly. In: *Scientific American* 288 (2003), Nr. 1, S. 68 – 73
- [121] LIGER-BELAIR, Gerard: The Physics and Chemistry behind the Bubbling Properties of Champagne and Sparkling Wines: A State-of-the-Art Review. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005), S. 2788 – 2802
- [122] LIGER-BELAIR, Gerard: *Entkorkt! Wissenschaft im Champagnerglas*. 1. Auflage. München: Spektrum - Akademischer Verlag (Hrsg.), 2006

Literaturverzeichnis

- [123] LINDER, Markus B.: Hydrophobins: Proteins that self assemble at interfaces. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 14 (2009), S. 356 – 363
- [124] LINDORFF-LARSEN, Kresten; WINTHER, Jakob R.: Surprisingly high stability of barley lipid transfer protein, LTP1, towards denaturant, heat and proteases. In: *Federation of European Biochemical Societies Letters* 488 (2001), Nr. 3, S. 145 – 148
- [125] LINEMANN, Annett: Gushing - spontanes Überschäumen von Flaschenbier. In: *Brauerei Forum* 11 (1996), Nr. 14, S. 217 – 219
- [126] LJUNGGREN, Stig; ERIKSSON, Jan C.: The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction. In: *Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects* 129 - 130 (1997), S. 151 – 155
- [127] LOWE, Deirdre P.; ARENDT, Elke K.: The Use and Effects of Lactic Acid Bacteria in Malting and Brewing with Their Relationships to Antifungal Activity, Mycotoxins and Gushing: A Review. In: *Journal of the Institute of Brewing* 110 (2004), Nr. 3, S. 163 – 180
- [128] LUBETKIN, S. D.: Bubble nucleation and growth. In: WEDLOCK, D. J. (Hrsg.): *Controlled particle, droplet and bubble formation*. Oxford: Butterworth Heinemann (Hrsg.), 1994, S. 159 – 190
- [129] LÜERS, H.: Die Bindung der Kohlensäure im Biere. In: *Wochenschrift für Brauerei* 41 (1924), Nr. 11, S. 49 – 50
- [130] MA, Zhengqiang; STEFFENSON, Brian J.; PROM, Louis K. ; LAPITAN, Nora L. V.: Mapping of Quantitative Trait Loci for Fusarium Head Blight Resistance in Barley. In: *Phytopathology* 90 (2000), Nr. 10, S. 1079 – 1088
- [131] MARTIN, Gregory G.; CANNON, Gordon C. ; MCCORMICK, Charles L.: Sc3p Hydrophobin Organization in Aqueous Media and Assembly onto Surfaces As Mediated by the Associated Polysaccharide Schizophyllan. In: *Biomacromolecules* 1 (2000), S. 49 – 60
- [132] McMULLEN, Marcia; JONES, Roger ; GALLENBERG, Dale: Scab of Wheat and Barley: A Re-emerging Disease of Devastating Impact. In: *Plant Disease* 81 (1997), Nr. 12, S. 1340 – 1348
- [133] MOIR, M.; DOBSON, G. ; SEATON, J. C.: Novel gushing promoters derived from hops. In: *EBC Congress*. Lissabon: European Brewery Convention (Hrsg.), 1991, S. 225 – 232
- [134] MONTGOMERY, Douglas C.: *Design and analysis of experiments*. 5. Auflage. New York: Wiley

Literaturverzeichnis

- [135] MUNAR, Michael J.; SEBREE, Bruce: Gushing - A Maltster's View. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 55 (1996), S. 119 – 122
- [136] MUNEKATA, Hirohisa; HONJO, Takashi; KOSHINO, Shohei ; HOSAKA, Masami: Studies on Gushing of Beer. In: *Bulletin of brewing science* 6 (1960), S. 1 – 11
- [137] MUNEKATA, Hirohisa; KOSHINO, Shohei ; YADA, Hirokazu: Studies on Gushing of Beer (II) Anti-gushing Effects of Hop Degradation Products. In: *Bulletin of Brewing Science* 11 (1965), S. 25 – 31
- [138] MÜLLER, Max G.: *Physikalische Überlegungen zur Stabilisierung von Mikroblasen und deren Anwachsen bei der Druckentlastung*. Seminararbeit, 2010
- [139] N., N.: Bestimmung von Gushing-Tendenzen beim Malz. In: *Brauerei Forum* (2005), Nr. 9, S. 230
- [140] NARZISS, Ludwig: *Abriss der Bierbrauerei*. 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – ISBN 9783527308606
- [141] NARZISS, Ludwig; BACK, Werner; REICHENEDER, E.; SIMON, A. ; GRANDL, R.: Untersuchungen zum Gushing-Problem. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 43 (1990), Nr. 9, S. 296 – 305
- [142] NIESSEN, Ludwig; DONHAUSER, Siegfried; WEIDENEDER, Andreas; GEIGER, Eberhard ; VOGEL, H.: Mykotoxologische Untersuchungen an Cerealien und Malzen im Zusammenhang mit dem Wildwerden (Gushing) des Bieres. In: *Brauwelt* 132 (1992), Nr. 16 / 17, S. 702 – 714
- [143] NIESSEN, Ludwig; HECHT, Dieter; ZAPF, Michael W.; THEISEN, Simone; VOGEL, Rudi F.; ELSTNER, Erich F. ; HIPPELI, Susanne: Zur Rolle oberflächenaktiver Proteine von Pflanzen und Pilzen bei der Entstehung des Gushings sowie zu den Möglichkeiten ihrer Beeinflussung. In: *Brauwelt* 146 (2006), Nr. 19/20, S. 570 – 572
- [144] OMNICHEM DIVISION - NATURALSPECIALITIES (Hrsg.): *Tannic Acid Brewtan B Product data-sheet*. Version 1.0. Park Fleming B 1348 Louvain-la-Neuve -Belgium: OmniChem Division - NaturalSpecialities, 2008. www.natural-specialities.com
- [145] OMNICHEM DIVISION - NATURALSPECIALITIES (Hrsg.): *Tannic Acid Brewtan C Product data-sheet*. Version 3.1. Park Fleming B 1348 Louvain-la-Neuve -Belgium: OmniChem Division - NaturalSpecialities, 2008. www.natural-specialities.com

Literaturverzeichnis

- [146] OMNICHEM DIVISION - NATURALSPECIALITIES (Hrsg.): *Tannic Acid Brewtan F Product data-sheet*. Version 1.0. Park Fleming B 1348 Louvain-la-Neuve -Belgium: OmniChem Division - NaturalSpecialities, 2008. www.natural-specialities.com
- [147] OUTTRUP, Henrik: The relation between the molecular structure and gushing potential of dehydrated humulinic acid. In: *Carlsberg Research Communications* 45 (1980), Nr. 5, S. 381 – 388
- [148] PAANANEN, Arja; VUORIMAA, Elina; TORKKELI, Mika; PENTTILÄ, Merja; KAURANEN, Martti; IKKALA, Olli; LEMMETYINEN, Helge; SERIMAA, Ritva ; LINDER, Markus B.: Structural hierarchy in molecular films of two class II hydrophobins. In: *Biochemistry* 42 (2003), Nr. 18, S. 5253 – 5258
- [149] PAHL, Manfred H.; ÖZKURT, Mustafa: Aufstiegverhalten von CO₂-Blasen unter verschiedenen Betriebsbedingungen. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 51 (1998), Nr. 9/10, S. 136 – 140
- [150] PAPULA, Lothar: *Mathematische Formelsammlung*. 9. Auflage. Wiesbaden: Vieweg
- [151] PEKKARINEN, Anja; SARLIN, Tuija; LAITILA, Arja; HAIKARA, Auli ; JONES, Berne L.: Fusarium Species Synthesize Alkaline Proteinases in Infested Barley. In: *Journal of Cereal Science* 37 (2003), S. 349 – 356
- [152] PELLAUD, Jérôme: Gushing: State of the Art. In: *Cerevisia* 27 (2002), Nr. 4, S. 189 – 205
- [153] PLESSET, M. S.; ZWICK, S. A.: The Growth of Vapor Bubbles in Superheated Liquids. In: *Journal of Applied Physics* 25 (1953), Nr. 4, S. 493 – 500
- [154] PRENTICE, Neville; DICKSON, Allan D.; BURKHART, B. A. ; STANDRIDGE, N. N.: The Influence of Plant Growth Regulators Applied to Barley During Malting on Properties of Malt. In: *Cereal Chemistry* 40 (1963), S. 208 – 219
- [155] PRENTICE, Neville; SLOEY, William: Studies on Barley Microflora of Possible Importance to Malting and Brewing Quality. I. The Treatment of Barley during Malting with Selected Microorganisms. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* (1960), S. 28 – 34
- [156] PROM, Louis K.; HORSLEY, Richard D.; STEFFENSON, Brian J. ; SCHWARZ, Paul B.: Development of Fusarium Head Blight and Accumulation of Deoxynivalenol in Barley Sampled at Different Growth Stages. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 57 (1999), Nr. 2, S. 60 – 63

Literaturverzeichnis

- [157] PÖSCHL, Moritz: Glanzfein soll es sein. In: *Brauindustrie* (2010), Nr. 10, S. 32 – 37
- [158] RADAU, A.; LINEMANN, Annett ; KRÜGER, E.: Modifizierter Carlsberg-Test (MCT). In: *Brauerei Forum* 23 (1995), S. 377 – 378
- [159] RASCHKE, Tanya M.; TSAI, Jerry ; LEVITT, Michael: Quantification of the hydrophobic interaction by simulations of the aggregation of small hydrophobic solutes in water. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 98 (2001), Nr. 11, S. 5965 – 5969
- [160] RATH, Frank: Gushing im Jahre 2008 - Eine Bewährungsprobe für den 'Modifizierten Carlsberg Test'. In: *Brauwelt* 148 (2008), Nr. 32, S. 910 – 913
- [161] ROTH, Thorsten: *Verminderung des Stoffübergangs an wäßrigen Oberflächen durch grenzflächenaktive Stoffe*, Technische Hochschule Karlsruhe, Diss., 1986
- [162] RUDIN, A. D.; HUDSON, J. R.: Significance of isohumulones and certain metals in gushing beers. In: *Journal of the Institute of Brewing* 64 (1958), S. 317 – 318
- [163] SAHU, Kisor K.; HAZAMA, Yasuhiro ; ISHIHARA, Keiichi N.: Gushing in canned beer: The effect of ultrasonic vibration. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006), S. 356 – 362
- [164] SANDRA, P.; CLAUS, H. ; VERZELE, M.: Fatty acids in isomerized hop extracts and gushing. In: *Journal of the Institute of Brewing* 79 (1973), Nr. 2, S. 142 – 147
- [165] SARLIN, Tuija; LAITILA, Arja; KOTAVIITA, Erja; OLKKU, Juhani ; HAIKARA, A.: Novel gushing factors, hydrophobins, in the barley-malt-beer chain. In: *EBC Congress. Prag: European Brewery Convention* (Hrsg.), 2005, S. 1 – 6 (Kapitel 6)
- [166] SARLIN, Tuija; LAITILA, Arja; PEKKARINEN, Anja ; HAIKARA, Auli: Effects of three *Fusarium* species on the quality of barley and malt. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 63 (2005), Nr. 2, S. 43 – 49
- [167] SARLIN, Tuija; NAKARI-SETÄLÄ, T.; LINDER, M.; PENTTILÄ, M. ; HAIKARA, A.: Fungal Hydrophobins as Predictors of the Gushing Activity of Malt. In: *Journal of the Institute of Brewing* 111 (2005), Nr. 2, S. 105 – 111
- [168] SARLIN, Tuija; VILPOLA, Arvi; KOTAVIITA, Erja; OLKKU, Juhani ; HAIKARA, Auli: Fungal Hydrophobins in the Barley-to-Beer Chain. In: *Journal of the Institute of Brewing* 113 (2007), Nr. 2, S. 147 – 153

Literaturverzeichnis

- [169] SARLIN, Tuija; YLI-MATTILA, Tapani; JESTOI, Marika; RIZZO, Aldo; PAAVANAN-HUHTALA, Sari ; HAIKARA, Auli: Real-time PCR for quantification of toxigenic *Fusarium* species in barley and malt. In: *European Journal of Plant Pathology* 114 (2006), Nr. 4, S. 371 – 380
- [170] SCHILDBACH, Reinhold: Auswuchs der Gerste und Übersäumen des Bieres. In: *Brauwelt* 127 (1987), Nr. 36, S. 1559 – 1567
- [171] SCHLOTMEIJER, Karin; WESSELS, Joseph G. H. ; WÖSTEN, Han A. B.: Fungal hydrophobins in medical and technical applications. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 56 (2001), S. 1 – 8
- [172] SCHMIDT, Gerhard: Imageträger Wasser. In: *Brauindustrie* (2001), Nr. 2, S. 26 – 29
- [173] SCHNEIDER, Jan; SCHRÖDER, Gerhard; KERWITZ, Yvonne; WEBER, Ingrid ; ORZINSKI, Martin: Wirkung von Additiven auf die chemische und tribologische Glaskorrosion bei der Reinigung von Glasflaschen. In: *Brauwelt* 145 (2005), Nr. 51 - 52, S. 1642 – 1650
- [174] SCHUMACHER, Thomas: Gushing in Fruchtsaftschorlen - Ursachen und Gegenmaßnahmen. In: *Flüssiges Obst* 69 (2002), Nr. 5, S. 304 – 310
- [175] SCHUMACHER, Thomas: Gushing in Fruchtsaftschorlen Teil 1 - Ursachen für die starke Schaumbildung. In: *Getränkeindustrie* (2002), Nr. 7, S. 8 – 10
- [176] SCHUMACHER, Thomas: Gushing in Fruchtsaftschorlen Teil 2 - Maßnahmen zur Vermeidung der Schaumbildung. In: *Getränkeindustrie* (2002), Nr. 8, S. 25 – 27
- [177] SCHUR, F.: Auswirkungen der Hopfung auf Technologie und Bierqualität. In: *Schweizer Brauerei-Rundschau* 87 (1976), Nr. 1/2, S. 19 – 29
- [178] SCHUR, F.; ANDEREGG, P.; SENFTEN, H. ; PFENNINGER, H.: Brautechnologische Bedeutung von Oxalat. In: *Brauereirundschau* 91 (1980), Nr. 12, S. 201 – 220
- [179] SCHWARZ, Paul B.; BEATTIE, Samuel ; CASPER, Howard H.: Relationship between *Fusarium* Infestation of Barley and the Gushing Potential of Malt. In: *Journal of the Institute of Brewing* 102 (1996), Nr. 3/4, S. 93 – 96
- [180] SCHWARZ, Paul B.; CASPER, Howard H. ; BEATTIE, Samuel: Fate and Development of Naturally Occuring *Fusarium* Mycotoxins During Malting and Brewing. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 53 (1995), Nr. 3, S. 121 – 127
- [181] SCHWARZ, Paul B.; HORSLEY, Richard D.; STEFFENSON, Brian J.; SALAS, B. ; BARR, John M.: Quality Risks Associated with the Utilization of *Fusarium* Head Blight Infected

Literaturverzeichnis

- Malting Barley. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 64 (2006), Nr. 1, S. 1 – 7
- [182] SCHWARZ, Paul B.; JONES, Berne L. ; STEFFENSON, Brian J.: Enzymes Associated with Fusarium Infection of Barley. In: *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 60 (2002), Nr. 3, S. 130 – 134
- [183] SCHWARZ, Paul B.; SCHWARZ, J. G.; ZHOU, A.; PROM, Louis K. ; STEFFENSON, Brian J.: Effect of Fusarium graminearum and F. poae infection on Barley and Malt Quality. In: *Monatsschrift für Brauwissenschaft* 3/4 (2001), Nr. 54, S. 55 – 63
- [184] SIEBERT, Karl J.; TROUKHANOVA, Nataliia V. ; LYNN, Penelope Y.: Nature of Polyphenol-Protein Interactions. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44 (1996), Nr. 1, S. 80 – 85
- [185] SIMON, Richard: Gushing - eine unendliche Geschichte? In: *Brauwelt* 138 (1998), Nr. 27, S. 1244 – 1245
- [186] SIMON H. STEINER, HOPFEN, GMBH (Hrsg.): *Hinweise zum Einsatz des Gushing-Inhibitors*. Mainburg: Simon H. Steiner, Hopfen, GmbH, 2009. <http://www.hopsteiner.de>
- [187] SIMON H. STEINER, HOPFEN, GMBH (Hrsg.): *Hop Oil - Type DRY*. Mainburg: Simon H. Steiner, Hopfen, GmbH, 2009. <http://www.hopsteiner.de>
- [188] SIMON H. STEINER, HOPFEN, GMBH (Hrsg.): *Hop Oil - Type NOBLE PLUS*. Mainburg: Simon H. Steiner, Hopfen, GmbH, 2009. <http://www.hopsteiner.de>
- [189] SIMON H. STEINER, HOPFEN, GMBH (Hrsg.): *Iso-Extract 30 %*. Mainburg: Simon H. Steiner, Hopfen, GmbH, 2009. <http://www.hopsteiner.de>
- [190] SKRIVER, Karen; LEAH, Robert; MÜLLER-URI, Frieder; OLSEN, Finn-Lok ; MUNDY, John: Structure and expression of the barley lipid transfer protein gene LTP 1. In: *Plant Molecular Biology* 18 (1992), S. 585 – 589
- [191] SLOEY, William; PRENTICE, Neville: Effects of Fusarium Isolates Applied During Malting on Properties of Malt. In: *Proceedings of the American Society of Brewing Chemists* (1962), S. 24 – 29
- [192] SMITH, K. P.; EVANS, C. K.; DILL-MACKY, R.; GUSTUS, C.; XIE, W. ; DONG, Y.: Host Genetic Effect on Deoxynivalenol Accumulation in Fusarium Head Blight of Barley. In: *Phytopathology* 94 (2004), Nr. 7, S. 766 – 771

Literaturverzeichnis

- [193] STÜBNER, Matthias; LUTTERSCHMID, Georg; VOGEL, Rudi F. ; NIESSEN, Ludwig: Heterologous expression of the hydrophobin FcHyd5p from *Fusarium culmorum* in *Pichia pastoris* and evaluation of its surface activity and contribution to gushing of carbonated beverages. In: *International Journal of Food Microbiology* 141 (2010), S. 110 – 115
- [194] SZILVAY, Géza; PAANANEN, Arja; LAURIKAINEN, Katri; VUORIMAA, Elina; LEMMETYINEN, Helge; PELTONEN, Jouko ; LINDER, Markus B.: Self-Assembled Hydrophobin Protein Films at the Air-Water Interface: Structural Analysis and Molecular Engineering. In: *Biochemistry* 46 (2007), S. 2345 – 2354
- [195] SØRENSEN, Steen B.; BECH, Lene M.; MULDBJERG, Marianne; BEENFELDT, Thorkild ; BREDDAM, Klaus: Barley Lipid Transfer Protein 1 is Involved in Beer Foam Formation. In: *MBAA Technical Quarterly* 30 (1993), S. 136 – 145
- [196] THIELE, Frithjof: *Einfluss der Hefevitalität und der Gärparameter auf die Stoffwechselprodukte der Hefe und auf die Geschmacksstabilität*, Technische Universität München, Diss., 2006
- [197] THORNE, R. S. W.: The Problem of Gushing Beer. In: *Brewers Digest* June (1964), Nr. 39, S. 50 – 66
- [198] THORNE, R. S. W.; HELM, E.: Contribution to the study of overfoaming beer. In: *Journal of the Institute of Brewing* 63 (1957), S. 415 – 435
- [199] VAAG, Pia: Immunological detection of *Fusarium* in barley and malt. In: *EBC Congress*. Lissabon: European Brewery Convention (Hrsg.), 1991, S. 553 – 560
- [200] VAAG, Pia; PEDERSEN, Stig: Practical experiences with immunological detection of *Fusarium* in barley and malt. In: *24th European Brewery Convention Congress* Bd. 12. Oslo: European Brewery Convention (Hrsg.), 1993, S. 155 – 162
- [201] VAAG, Pia; RIIS, Preben; KNUDSEN, Anne-Dorte; PEDERSEN, Stig ; MEILING, Ella: A simple and rapid test for gushing tendency in brewing materials. In: *EBC Congress*. Oslo: European Brewery Convention (Hrsg.), 1993, S. 155 – 162
- [202] VEGT, W. van d.; MEI, M. C. d.; WÖSTEN, H. A. B.; WESSELS, Joseph G. H. ; BUSSCHER, H. J.: A comparison of the surface activity of the fungal hydrophobin SC3p with those of other proteins. In: *Biophysical Chemistry* 57 (1996), S. 253 – 260
- [203] VOCHT, Marcel L.; REVIKINE, Ilya; ULRICH, Wolf-Peter; BERGSMA-SCHUTTER, Wilma; WÖSTEN, Han A.; VOGEL, Horst; BRISSON, Alain; WESSELS, Joseph G. ; ROBILLARD,

Literaturverzeichnis

- George T.: Self-assembly of the hydrophobin SC3 proceeds via two structural intermediates. In: *Protein Science* 11 (2002), S. 1199 – 1205
- [204] WEI, P. S.; HSIAO, C. C.: Microbubble or pendant drop control described by a general phase diagram. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), S. 1304 – 1312
- [205] WEIDENEDER, Andreas: Gushing des Bieres „Das Phänomen“- Malzverursachtes Gushing. In: *Wissenschaft für die Praxis - Neue Perspektiven beim Abfüllen CO₂-haltiger Getränketechnik der Zukunft*, S. 77 – 123
- [206] WERSHOFEN, Thomas: Gushing - Ein überschäumend spritziges Erlebnis. In: *Brauwelt* 144 (2004), Nr. 35, S. 1061 – 1063
- [207] WESSELS, Joseph G. H.: Fungal hydrophobins: proteins that function at an interface. In: *Trends in Plant Science* 1 (1996), Nr. 1, S. 9 – 15
- [208] WESSELS, Joseph G. H.: Hydrophobins: Proteins that Change the Nature of the Fungal Surface. In: *Advances in Microbial Physiology* 38 (1997), S. 1 – 45
- [209] WHITEAR, A. L.; BUTTON, A. H.: Isomerised Hop Extracts in the Brewery. In: *EBC Congress*. Estoril: European Brewery Convention (Hrsg.), 1971, S. 129 – 141
- [210] WILT, P. M.: Nucleation Rates and Bubble Stability in Water-Carbon Dioxide Solutions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 112 (1985), Nr. 2, S. 530 – 538
- [211] WINDISCH, W.: „Wildes“ Flaschenbier. In: *Wochenschrift für Brauerei* 40 (1923), Nr. 21, S. 121 – 123
- [212] WINDISCH, W.: „Wildes“ Flaschenbier. In: *Wochenschrift für Brauerei* 40 (1923), Nr. 12, S. 70 – 71
- [213] WINKELMANN, Lydia: Das Gushing-Puzzle - Eine Erfolgsgeschichte. In: *Brauwelt* 144 (2004), Nr. 25, S. 749 – 751
- [214] WINKELMANN, Lydia; HINZMANN, Erika: Das Gushing-Puzzle - noch immer fehlen Teile. In: *Brauwelt* 148 (2008), Nr. 32, S. 894 – 896
- [215] WOLF-HALL, Charlene E.: Mold and mycotoxin problems encountered during malting and brewing. In: *International Journal of Food Microbiology* 119 (2007), S. 89 – 94
- [216] WÖSTEN, Han A. B.: Hydrophobins: Multipurpose Proteins. In: *Annual Reviews Microbiol* 55 (2001), S. 625 – 646

Literaturverzeichnis

- [217] WÖSTEN, Han A. B.; SCHUREN, Frank H. J. ; WESSELS, Joseph G. H.: Interfacial self-assembly of a hydrophobin into an amphipathic protein membrane mediates fungal attachment to hydrophobic surfaces. In: *The European Molecular Biology Organisation Journal* 13 (1994), Nr. 24, S. 5848 – 5854
- [218] WÜRDIG, Gottfried; MÜLLER, Th.: Zum Phänomen des Überschäumens von Schaumwein. In: *Die Weinwirtschaft* 60 (1979), Nr. 19/20, S. 653 – 657
- [219] YOUNT, D. E.; GILLARY, E. W. ; HOFFMANN, D. C.: A microscopic investigation of bubble formation nuclei. In: *Journal of the Acoustical Society of America* 76 (1984), Nr. 5, S. 1511 – 1521
- [220] YOUNT, David E.: On the evolution, generation, and regeneration of gas cavitation nuclei. In: *Journal of the Acoustical Society of America* 71 (1982), Nr. 6, S. 1473 – 1481
- [221] ZAPF, Michael W.; THEISEN, Simone; VOGEL, Rudi F.; HECHT, Dieter; ELSTNER, Erich F. ; NIESSEN, Ludwig: Characterization of surface active proteins from *Fusarium* species and grain affecting stability. In: *EBC Congress*. Prag: European Brewery Convention (Hrsg.), 2005, S. 1 – 8 (Kapitel 143)
- [222] ZAPF, Michael W.; THEISEN, Simone; VOGEL, Rudi F. ; NIESSEN, Ludwig: Cloning of Wheat LTP1500 and Two *Fusarium culmorum* Hydrophobins in *Saccharomyces cerevisiae* and Assessment of Their Gushing Inducing Potential in Experimental Wort Fermentation. In: *Journal of the Institute of Brewing* 112 (2006), Nr. 3, S. 237 – 245
- [223] ZARNKOW, Martin; BACK, Werner: Neue Erkenntnisse über gushingauslösende Substanzen. In: *Brauwelt* 141 (2001), Nr. 9/10, S. 363 – 370
- [224] ZEPF, Michael: *Gushing - Ursachenfindung anhand Modellversuchen*, Technische Universität München, Diss., 1998
- [225] ZEPF, Michael; GEIGER, Eberhard: Gushingproblematik durch Calciumoxalat Teil 1. In: *Brauwelt* 140 (1999), Nr. 48, S. 2302 – 2304
- [226] ZEPF, Michael; GEIGER, Eberhard: Die Vermeidung einer Gushingauslösung durch Calciumoxalatausfällungen mittels einer neuen Bewertungsmethode. In: *27th European Brewery Convention Congress*. Cannes: EBC (Hrsg.), 1999, S. 217 – 223
- [227] ZEPF, Michael; GEIGER, Eberhard: Gushingproblematik durch Calciumoxalat (2). In: *Brauwelt* 141 (2000), Nr. 6/7, S. 222 – 223

Schlußwort

„[...] Es sind das alles Fragen, die weit über das Wildwerden des pasteurisierten Flaschenbieres hinausgehen, sondern die an die wundesten Punkte rühren, die von jeher die Brauer geschmerzt haben, die alle aus einer gemeinsamen Quelle entspringen: die schwere Vermälzbarkeit der Gersten und desgleichen Vermaischarkeit der Malze, schlechtes Läutern, schlechter Bruch und Glanz in der Hopfenpfanne, schlechte Vergärung und schlechte Nachgärung, schnelle „Entartung“ der Hefe, schlechte Klärung, schlechtes Filtrieren, Kältetrübung, Eiweißtrübung, „Metalltrübung“, schlechte Schaumhaltigkeit, mangelhafte Vollmundigkeit, schlechte Haltbarkeit gegen Infektionen. So vielgestaltig alle diese Leiden sind, die dem Brauer schon so manchen Tag verbittert und so mancher Nachtruhe beraubt haben, dem Brauwissenschaftler aber, dem die Aufgabe obliegt, für alle diese Übel die Begründung und damit die Mittel zur Abhilfe und Vermeidung zu geben, infolge der Hilfs- und der Ratlosigkeit, mit der er bislang diesen Fragen gegenüberstand, die Freude an seinem sonst so schönen Beruf schier verleiden könnte – alle diese vielgestaltigen unliebsamen Phänomene haben alle eine gemeinsame, wenn auch etwas verzweigte Wurzel. Nachdem uns so lange und einseitig der sog. „physiologische Zustand“ einseitig und in die Irre führend beschäftigt hat, muß jetzt das Studium des „physikalisch-chemischen Zustandes“ unserer Rohmaterialien, Zwischen- und Endprodukte der Kern und Stern unserer wissenschaftlichen Betätigung sein. Der „physikalisch-chemische Zustand“ ist das Primäre; der „physiologische Zustand“, soweit es überhaupt einen gibt, ist erst das Sekundäre, das Derivat, das wir ohne weiteres beherrschen, wenn wir das Primäre, den „physikalisch-chemischen Zustand“ richtig zu erkennen und damit zu beherrschen gelernt haben. Wir sind heute in der Erkenntnis schon ein gut Stück weiter und wissen, welche Wege wir zu gehen haben, um alle diese Fragen ihrer restlosen wissenschaftlichen Lösung zuzuführen: es sind auch von den verschiedensten Stellen genug Männer da, die die Fähigkeit und den Mut haben, an die Lösung dieser Aufgaben mit Erfolg heranzugehen; man gebe ihnen die Möglichkeit und die Mittel, sich als in jeder Beziehung sorgenlose und freie Forscher zu betätigen. Aber auch unsere Praxis darf nicht, abgesehen von der Aufbringung der Mittel, untätig beiseite stehen.[...]“

W. Windisch,
veröffentlicht in der „Wochenschrift für Brauerei“, Ausgabe Nr. 21, 1923 [211]

6 Anhang

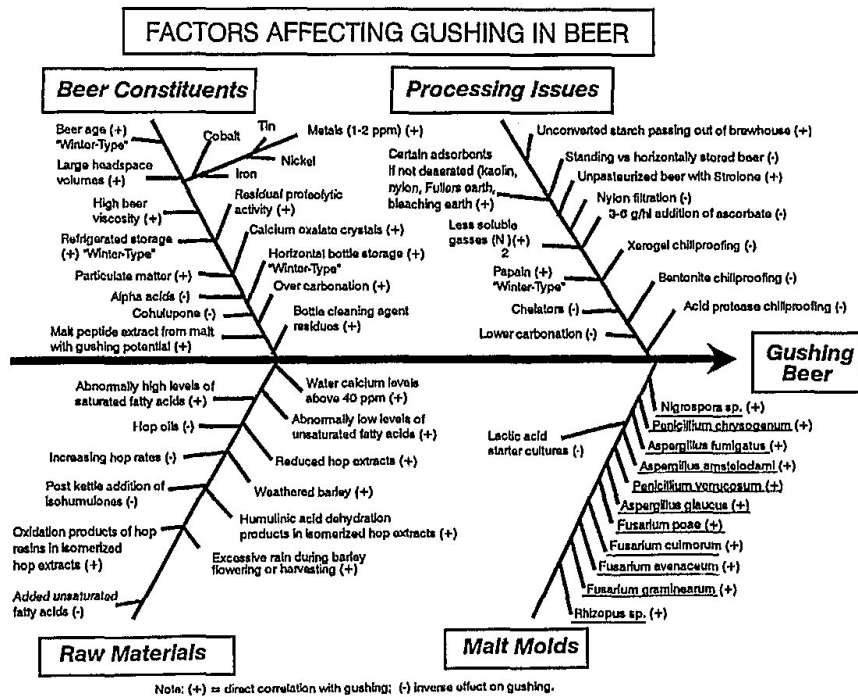


Abbildung 68: Fischgrätenmodell nach CASEY mit Einflussfaktoren für das Gushing (+): positive / (-): negative Korrelation mit dem ÜSV [28]

Tabelle 39: In der Literatur beschriebene Jahrgänge primären Gushings nach CASEY [28] und GARBE [58]

Gebiet	Jahre
Nordeuropa	1909 1922 1923 1927 1928 1932 1955 1978 1979 1987 2007
England	1950 1952
USA	1948 1949 1955 1993 1994
Japan	1936 1937 1957 1958
Australien	1948 1952
Südamerika	1922

6 Anhang

Tabelle 40: Übersicht möglicher Ursachen des Gushings nach WERSHOFEN [206]

Rohstoffe für die Getränke	<ul style="list-style-type: none"> – mikrobiologische Belastung – Hopfenart und -konzentration – Farbstoffe wie Anthocyane (Rotwein / roter Sekt) – Enteisung / Entmanganisierung des Wassers – Vitamine (z. B. Vitamin E) – Fette und Fettsäuren
Getränkeherstellprozeß	<ul style="list-style-type: none"> – Schärfe der Filtration / Stabilisierung – Maischverfahren
Partikeln	<ul style="list-style-type: none"> – Restschmutz auf Oberflächen – Reinigungsmittelrückstände – aus dem Getränk (Pulpe / Filterhilfsmittel)
Oberflächenschäden der Gebinde	<ul style="list-style-type: none"> – durch Flaschenherstellung – durch Flaschennutzung – durch falsche Reinigung (Korrosion)
Karbonisierung	<ul style="list-style-type: none"> – ungenügende Lösung – hohe Temperatur bei Karbonisierung und Abfüllung – zu hohe Karbonisierung – schlechte CO₂-Qualität
hydrophobe Substanzen	<ul style="list-style-type: none"> – Hopfen – Gerbstoffe – Aromen und insbesondere deren Öle – Fettsäuren – langkettige Proteine – Farbstoffe (z. B. Anthocyane, Carotine) – Vitamine (z. B. Vitamin E, β-Carotin)
hydrophobe Gebindeoberflächen	<ul style="list-style-type: none"> – Flaschenmaterial (z. B. PET) – Flaschenvergütung
Verschlüsse	<ul style="list-style-type: none"> – Weichmacher – Gleitmittel am Gewinde – Abrieb – Rost (z. B. Kronenkorkenabrieb)
Reinigungsrückstände	<ul style="list-style-type: none"> – Tenside, Lauge, Builder – Rückstände von Verunreinigungen – Flaschenausstattungsrückstände
Rückstände der Flaschenvergütung	<ul style="list-style-type: none"> – Heißendvergütung (Sn- / Ti-Verbindungen) – Kaltendvergütung (Polyethylenwachs, Tenside)
Mikrobiologische Kontamination	<ul style="list-style-type: none"> – z. B. Hefen

6 Anhang

Tabelle 41: Tests zur potenziellen Ursacheneinschränkung nach WERSHOFEN [206]

Zeitpunkt		Potenzielle Ursachen
direkt bei Abfüllung	nur bei Abfüllung	<ul style="list-style-type: none"> – Karbonisierung – Reinigungsmittelrückstände – Schäden an Gebindeoberfläche – Partikeln – Getränkeherstellung – zu hohe Abfülltemperatur
	auch nach Lagerzeit	<ul style="list-style-type: none"> – Schäden an der Gebindeoberfläche – Partikeln – Oberflächenhydrophobie – Reinigungsmittelrückstände – Getränkerohstoffe – Getränkeherstellung
Gushing erst nach längerer Lagerzeit (> 3 d)	stehende Lagerung	<ul style="list-style-type: none"> – mikrobiologische Kontamination – Verschlüsse wie z. B. Rost
	liegende Lagerung	<ul style="list-style-type: none"> – mikrobiologische Kontamination – Verschlüsse mit Weichmachern – Rost durch Verschlüsse
Entstehung ohne Lokalisierung der Gasblasenbildung		<ul style="list-style-type: none"> – Getränkerohstoffe – Getränkeherstellungsprozeß – Karbonisierung – hydrophobe Substanzen im Getränk – hydrophobe Gebindeoberfläche – Verschlüsse – Reinigungsmittelrückstände
Entstehung lokalisierbar	an der Flaschenwandung	<ul style="list-style-type: none"> – Oberflächenschäden der Gebinde – anhaftende Partikeln – hydrophobe Gebindeoberfläche – Rückstände der Flaschenvergütung
	im Getränk	<ul style="list-style-type: none"> – Getränkerohstoffe – schwimmende Partikeln – Rost durch Verschlüsse

6 Anhang

Tabelle 42: Übersicht verschiedener Gushing-Faktoren nach PELLAUD [152]

Klassifizierung	Beschreibung der Faktoren	Autoren
primäre Faktoren	Schimmelbefall der Gerste \ Verwitterte Gerste	PRENTICE und SLOEY, 1960 GJERTSEN ET AL., 1963 NIESSEN ET AL., 1992 SCHWARZ ET AL., 1996
	Glykopeptide aus <i>Stemphyllium</i>	AMAHA ET AL., 1973
	Zyklische Tetrapeptide aus <i>Penicilium</i>	KITABATAKE ET AL., 1980
	Hydrophobe Peptide aus <i>Nigrospora</i>	KITABATAKE und AMAHA, 1974, 1977
	Metabolite von Fusarien	GJERTSEN ET AL., 1965 HAIKARA, 1980 MUNAR und SEBREE, 1977
	ns-LTPs	HIPPELI und ELSTNER, 2002
	Hydrophobine	HAIKARA ET AL., 1999 KLEEMOLA ET AL., 2001 HIPPELI und ELSTNER, 2002
sekundäre Faktoren	Calcium-Oxalat-Kristalle	BRENNER, 1957 ZEPF und GEIGER, 2000 SCHUR, 2001
	kleine Fremdpartikeln	BRENNER, 1957 DACHS und NITSCHKE, 1977 FISCHER, 1997, 2001
	Kieselgur	GRAY und STONE, 1949
	Metallionen	GRAY und STONE, 1957
	Turbulente Flaschenfüllung	RAMMERT und PAHL, 1992 SIMON, 1998
	hohes Gasvolumen im Kopfraum	BRENNER, 1957
	Flascheninnenrauhigkeit	RAMMERT und PAHL, 1992
	Temperatur und Dauer der Lagerung	BRENNER, 1957
	iso- α -Dimere / isomerisierte Hopfenextrakte	MOIR ET AL., 1991
	Oberflächenspannung	GARDNER, 1972
Gushinginhibitoren	Saure Proteasen	AASTRUP ET AL., 1996
	α - und β -Glucanasen	AASTRUP ET AL., 1996
	Hopfenöle	GARDNER ET AL., 1973
	Ungesättigte Fettsäuren	CARRINGTON ET AL., 1972
	<i>Geotrichum</i> Starterkulturen	BOIVIN und MALANDA, 1993
	<i>Lactobacillus</i> Starterkulturen	HAIKARA ET AL., 1993

6 Anhang

Tabelle 43: Zusammenfassung signifikanter Ergebnisse von technologisch bedingten Risikofaktoren für Gushing nach KUNERT [110]

χ^2 -Test auf Homogenität		weniger Gushing	mehr Gushing
1. Allgemein:	Weißbier		+++
	Ausstoß:		
	25.000 - 100.000 hl/Jahr	---	++
	> 500.000 hl/Jahr	--	
2. Rohstoffe:	Anbaugebiet:		
	Rheinland-Pfalz	--	
	Baden-Württemberg	-	
	Bayern		++
	Pils, Export, Helles:		
	lösl. N > 690 mg/100 g TrS		+++
	ELG \geq 41 %		+
3. Sudhaus:	Dekoktion		+++
	2. Rast Pils < 70 °C		++
	3. Rast Gesamt < 70 °C		+++
	Außenkocher	--	
	Innenkocher		++
	Kochtemperatur > 100 °C	--	
	Kochzeit < 90 min	--	
	Pils: Würzesäuerung	--	
4. Gärung / Lagerung:	Flotation		+++
	Drauffassen	---	
	Bottich: alle Sorten		++
	Bottich: Weißbier		+++
	Pils: Aufkräusen	--	
	Druckgärung	--	
	Gärdauer \geq 8 Tage	--	
	Weißbier: Flaschengärung		++
5. Filtration:	Filterleistung > 300 hl/h	---	
	Drucktank > 400 hl	--	
	Pils: PVPP	--	
	Pils: Bentonit		++
	Feinguranteil > 75 %		++
	Abtrennung des Vorlaufs		++
6. Flaschenkeller:	Laugenwechsel		+++
	Laugenkonzentration > pH 2.2		++
	Wasserbehandlung	--	
	KZE: alle Sorten	-	
	KZE: Weißbier	--	
signifikant (99 %)		---	+++
signifikant (95 %)		--	++
signifikant (90 %)		-	+

6 Anhang

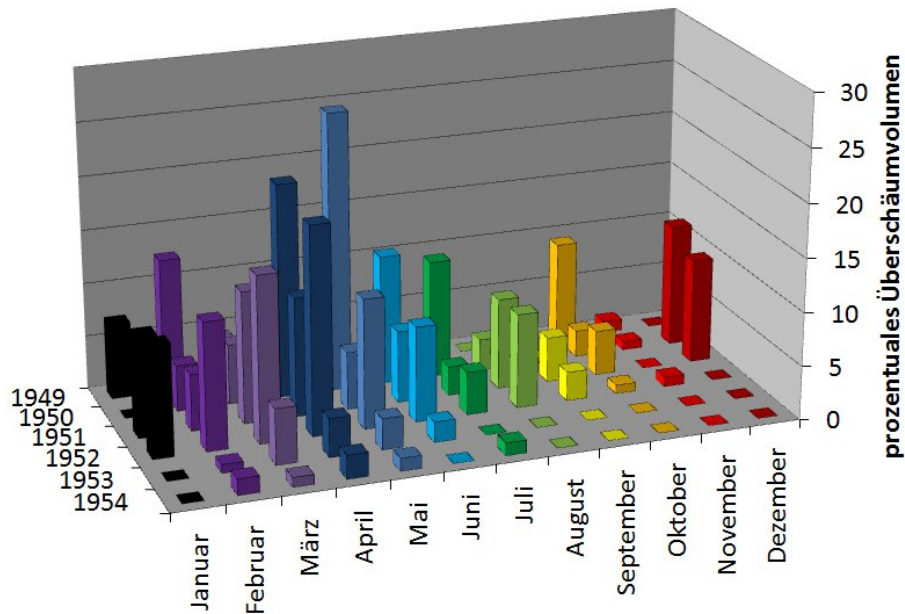


Abbildung 69: ÜSV in australischen Bieren nach HARVEY in [6]

Tabelle 44: Malzanalysen von Referenzmalz K03B, Malz G und Malz H nach MEBAK-Richtlinien

Analysenbezeichnung	Methode	Einheit	K03B	Malz G	Malz H
Wassergehalt	3.1.4.1	%	4,8	4,6	5,8
Extrakt MTrS	3.1.4.2.2	% wfr.	81,8	81,3	81,7
Viskosität (8,6 %)	3.1.4.4.2	mPas	1,46	1,46	1,50
Friabilimeter Mürbigkeit	3.1.3.6.1	%	89,5	83,0	85,5
Ganzglasigkeit	3.1.3.6.1	%	0,2	0,6	0,4
scheinbarer EVG	3.1.4.10.1	%	76,2	78,4	78,8
Farbe Photometer	3.1.4.2.8.1	EBC	3,9	4,6	3,3
Rohprotein wasserfrei	3.1.4.5.1	%	10,2	11,1	11,1
Löslicher N MTrS	3.1.4.5.1.1	mg/100 g MTrS	631	685	668
ELG	3.1.4.5.3	%	38,7	38,6	37,6
FAN	3.1.4.5.5.1	mg/100 g MTrS	123	122	99

6 Anhang

Tabelle 45: Mykotoxologischer Status der im Rahmen des WiFö-Projekts R 415 eingesetzten Malze nach NIESSEN ET AL. (prozentuale Verteilung des Befalls)

Pilzart	Malz A	Malz B	Malz C	Malz D	Malz E	Malz F	Malz G	Malz H
<i>Acemonium strictum</i>						1	5	1
<i>Alternaria alternata</i>	22	25	25	11	5	25	22	12
<i>Aspergillus spp.</i>	1	1		2	3		3	
<i>Botrytis cinera</i>							1	
<i>Cladosporium herbarum</i>	2		1		3	5	10	2
<i>Dreschlera sorokiniana</i>			14			4	10	
<i>Epicoccum nigrum</i>	3	1	1			3	7	
<i>Fusarium aquaeductuum</i>							6	
<i>Fusarium avenaceum</i>							1	
<i>Fusarium crookwellense</i>							1	
<i>Fusarium culmorum</i>		1		1				
<i>Fusarium graminearum</i>							1	
<i>Fusarium palidoroseum</i>				3				
<i>Fusarium poae</i>	2	1	1	2		1	3	
<i>Fusarium tricinctum</i>	12	12	6	4	10	8	26	26
<i>Fusarium verticillioides</i>				2	1	3		
<i>Geotrichum candidum</i>	7	4	5			10		5
<i>Mucor spp.</i>	2	4	2	4	1	17	9	17
<i>Penicillium spp.</i>	1	4					3	4
<i>Rhizopus stolonifer</i>	1	13		69	78	16		43
rote Hefen	1	3	11			3	10	2
<i>Trichoderma spp.</i>		1						
weiße Hefen	19	6	3	1		2		
Körner ohne Befall	15	10	26			1	3	2

6 Anhang

AJINOMOTO

natural
specialities
by Ajinomoto OmniChem

Page 1 of 2

Brewtan B

>>> Tannic Acid Brewtan B Product data-sheet

Brewtan B is a high molecular weight food grade hydrolysable tannic acid specially purified for brewing applications. This grade is specifically designed for early stage stabilisation of beer during mashing-in or boiling. Brewtan B is a modified next generation more economical version of now obsolete Tanal B.

Brewtan B is a 100 % natural material extracted from renewable plant materials using dedicated strictly controlled production facilities. No added preservatives or additives are used in the production of Brewtan B.

>>> PROPERTIES⁽¹⁾

▪ Appearance:	light yellow granular powder, free of visible impurities
▪ Odour:	practically odourless
▪ Taste:	neutral / astringent taste
▪ Purity (on dry material – HPLC):	min. 98 %
▪ Gallic acid (HPLC):	max. 1.0 %
▪ Free Moisture:	max. 7 %
▪ Ash content:	max. 0.1 %
▪ Density:	0.35 – 0.45 g/cm ³
▪ pH (1 % in water):	3.0 – 4.0
▪ Colour Gardner (1:10; alcohol):	max. 9
▪ Solubility in H ₂ O:	clear
▪ Heavy metals (FCC):	max. 20 ppm

⁽¹⁾ Only selected data is represented here, for a full set of specifications we refer to our **Specifications** sheet.

>>> USAGE

Due to its strong reducing power and its inhibiting properties against aldehyde formation Brewtan B can be added at mashing-in to improve flavour stability. When used at mashing-in a remarkable improvement of lautering performance can be achieved, with improved brewhouse yields and higher extraction quality.

By using Brewtan B at boiling haze forming proteins are selectively removed already early on in the brewing process and final colloidal stability is significantly improved. Use at this stage of the process also has a marked positive effect on whirlpool yields, shortens maturation times and provides longer filter runtimes.

Brewtan B is typically added as a 5 – 10 % solution.

- *Mashing in:* Brewtan B is added in the mashing water before the addition of the malt, typical dosage levels are 2 – 6 g/hl.
- *Boiling:* Brewtan B is added max. 5 min before the end of the boiling process or during the transfer to the whirlpool, typical dosage levels are 2 – 6 g/hl.

Product Data Sheet: BRTB.94
First Issued: 07/11/2008
Last Update: 07/11/2008
Version: 1.0

Ajinomoto OmniChem sa/nv
OmniChem Division - NaturalSpecialities
Park Fleming B 1348 Louvain-la-Neuve -Belgium
Sales: sales@natural-specialities.com – Tel +32 10 483 111
R&D: support@natural-specialities.com – Tel +32 9 365 33 03
Visit us on www.natural-specialities.com

Abbildung 70: Produktdatenblatt Brewtan B (Auszug Seite 1) [144]

Brewtan C

>>> Tannic Acid Brewtan C Product data-sheet

Brewtan C is a high molecular weight hydrolysable tannic acid specially purified for food applications. This high purity grade was specifically developed for the stabilisation of beer in maturation.

Brewtan C is a 100 % natural material extracted from renewable plant materials using dedicated strictly controlled production facilities. No added preservatives or additives are used in the production of Brewtan C.

>>> PROPERTIES⁽¹⁾

▪ Appearance:	light yellow granular powder, free of visible impurities
▪ Odour:	practically odourless
▪ Taste:	neutral / slight astringent taste tasteless at normal usage levels
▪ Purity (on dry material – HPLC):	min. 97.5 %
▪ Gallic acid (HPLC):	max. 0.5 %
▪ Free Moisture:	max. 7 %
▪ Ash content:	max. 0.05 %
▪ pH (1 % in water):	3.0 – 4.5
▪ Density:	0.35 – 0.45 g/cm ³
▪ Colour Gardner (1:10; alcohol):	max. 7
▪ Solubility in H ₂ O:	clear
▪ Heavy metals:	max 20 ppm

⁽¹⁾ Only selected data is represented here, for a full set of specifications we refer to our **Specifications** sheet.

>>> USAGE

Brewtan C can be added before maturation, during transfer, or in uni-tank after fermentation to improve colloidal stability by selectively removing haze-forming proteins.

To prevent local over-dosage Brewtan C is best added as a 5-10 % solution. Due to its granular form Brewtan C easily dissolves in brewing water at room temperature. Addition is done proportionally with a dosage pump.

Typical Brewtan C dosage levels are 5 – 7 g/hl. For more detailed information regarding beer stabilisation with Brewtan C we refer to the specific **Application Fact Sheet** on this subject.

Product Data Sheet: BRTC.97
First Issued: 23/04/2001
Last Update: 13/06/2008
Version: 3.1

Ajinomoto OmniChem sa/nv
OmniChem Division - NaturalSpecialities
Park Fleming B 1348 Louvain-la-Neuve -Belgium
Sales: sales@natural-specialities.com – Tel +32 10 483 111
R&D: support@natural-specialities.com – Tel +32 9 365 33 03
Visit us on www.natural-specialities.com

Abbildung 71: Produktdatenblatt Brewtan C (Auszug Seite 1) [145]

Brewtan F

>>> Tannic Acid Brewtan F Product data-sheet

Brewtan F is a high molecular weight hydrolysable tannic acid specially purified for food applications. Due to its unique purification process Brewtan F virtually all low molecular weight impurities are removed. This high purity grade was specifically developed for the stabilisation of beer during the end-filtration.

Brewtan F is a 100 % natural material extracted from renewable plant materials using dedicated strictly controlled production facilities. No added preservatives or additives are used in the production of Brewtan F.

>>> PROPERTIES^(*)

▪ Appearance:	light yellow granular powder, free of visible impurities
▪ Odour:	practically odourless
▪ Tastes:	neutral / slight astringent taste; tasteless at normal dosage levels
▪ Purity (on dry material – HPLC):	min. 98 %
▪ Gallic acid (HPLC):	max. 0.1%
Moisture:	max. 7 %
▪ Density:	0.35 – 0.45 g/cm ³
▪ pH (1 % in water):	3.5 – 4.5
▪ Solubility in H ₂ O:	clear
▪ Colour Gardner (1:10; alcohol):	max. 6
▪ Ash content:	max. 0.01 %
▪ Heavy metals:	max. 20 ppm

(*) Only selected data is represented here, for a full set of specifications we refer to our **Specifications** sheet.

>>> USAGE

Brewtan F is typically used at the end of the brewing process to improve colloidal stability and shelf life. Brewtan F is added in-line before end-filtration and selectively and quickly removes haze-forming proteins.

To prevent local over-dosage, Brewtan F is best added as a 5-10 % solution. Due to its granular form Brewtan F easily dissolves in brewing water at room temperature.

Addition is done proportionally with a dosage pump.

Typical Brewtan F dosage levels are 1 – 2 g/hl. For more detailed information regarding beer stabilisation with Brewtan F we refer to the specific **Application Fact Sheets** on this subject.

In most countries Brewtan F is considered as a processing aid. Our technical department can for many parts of the world advice you on the regulatory status of Brewtan F.

Product data sheet: BRTF99
 First issued: 07/11/2008
 Last Update: 07/11/2008
 Version: 1.0

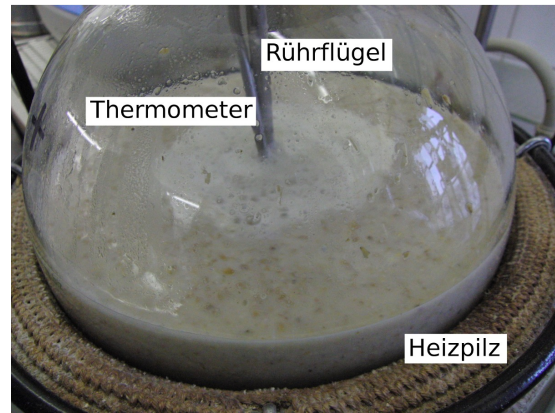
Ajinomoto OmniChem sa/nv
 OmniChem Division - NaturalSpecialities
 Park Fleming B 1348 Louvain-la-Neuve -Belgium
 Sales: sales@natural-specialities.com – Tel +32 10 483 111
 R&D: support@natural-specialities.com – Tel +32 9 365 33 03
 Visit us on www.natural-specialities.com

Abbildung 72: Produktdatenblatt Brewtan F (Auszug Seite 1) [146]

6 Anhang



73.1 Zweiwalzenmühle MIAG



73.2 Maischgefäß des Kleinsudwerks

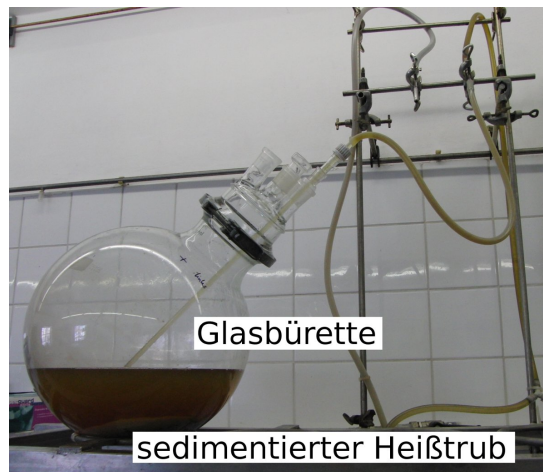


73.3 Läuterbottiche



73.4 Kochgefäß

6 Anhang



73.5 Sedimentationsgefäß

Abbildung 73: Heißbereichs-Stationen des Kleinsudwerks

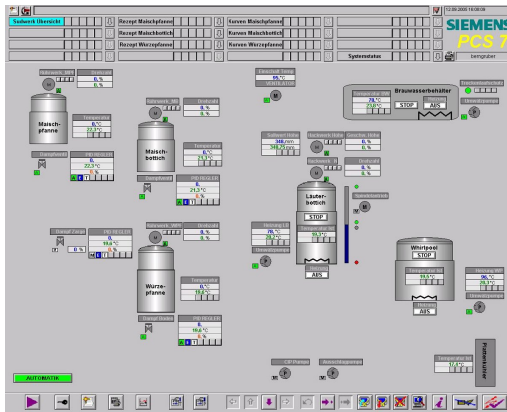


74.1 Zweiwalzenmühle Typ MM 40, Heger GbR

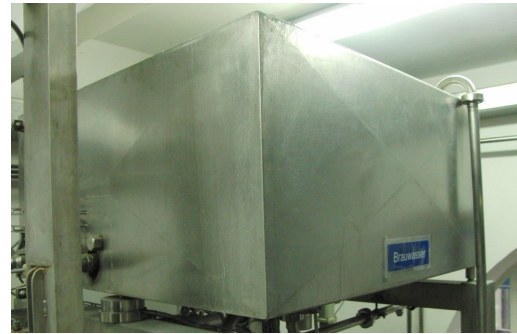


74.2 Pilotsudwerk des BGT

6 Anhang



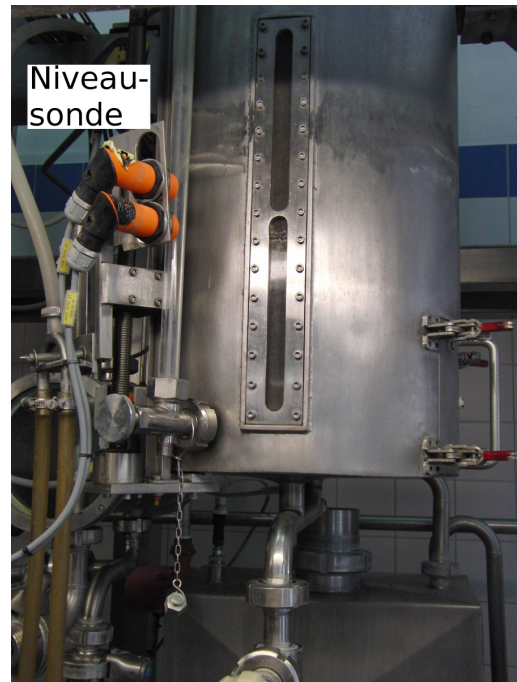
74.3 Bildschirmfoto der Pilotsudwerksteuerung



74.4 Brauwasserbehälter



74.5 Maischgefäß



74.6 Läuterbottich



74.7 Würzpfanne



74.8 Whirlpool

Abbildung 74: Heißbereichs-Stationen des Pilotsudwerks

6 Anhang



Abbildung 75: 20-Liter-Corneliusbehälter

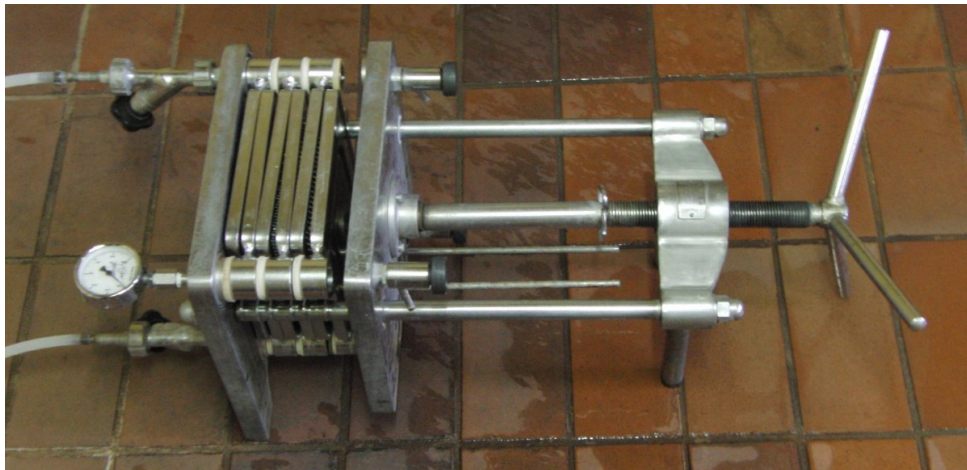


Abbildung 76: Schichtenfilter

6 Anhang

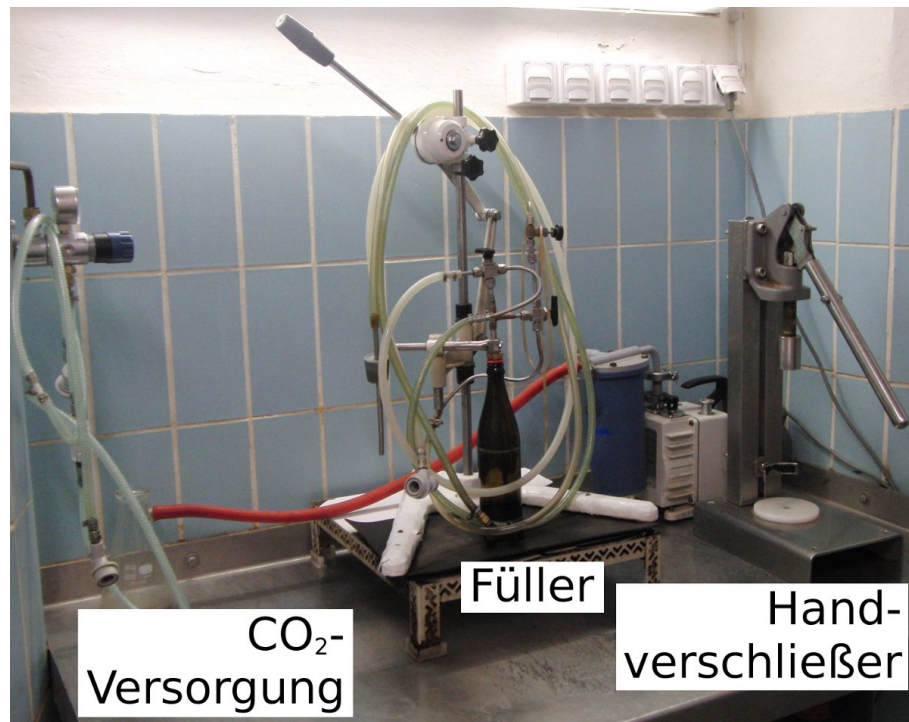


Abbildung 77: handbetriebener Flaschenfüller und Verschließer



Abbildung 78: Horizontal-Schüttler VKS 75, Edmund Bühler, Tübingen

6 Anhang

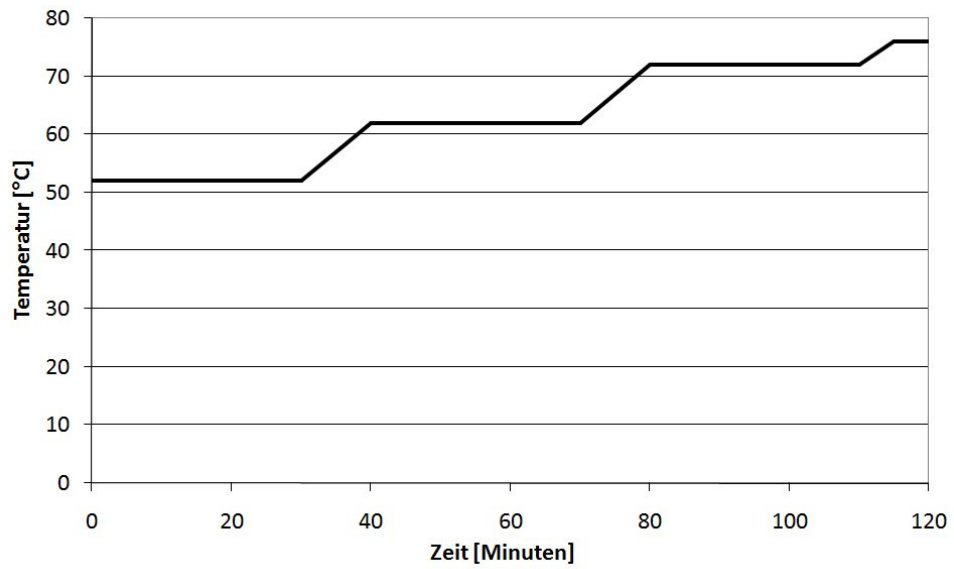


Abbildung 79: Maischdiagramm für alle Brauversuche

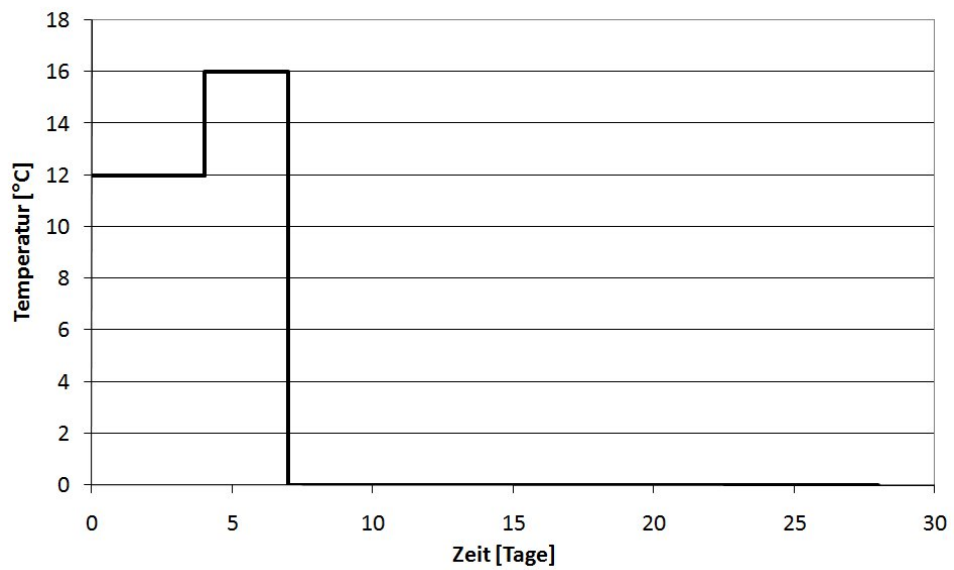
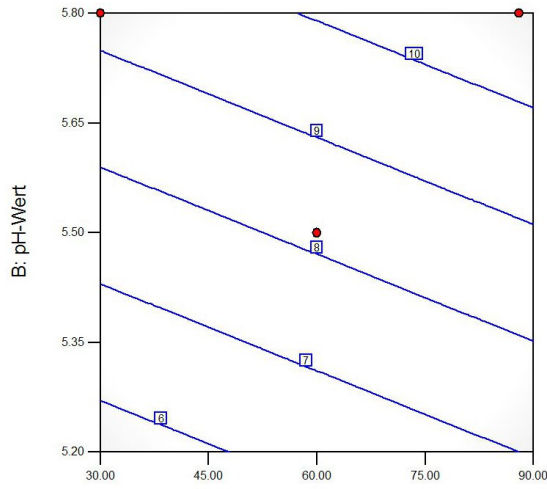


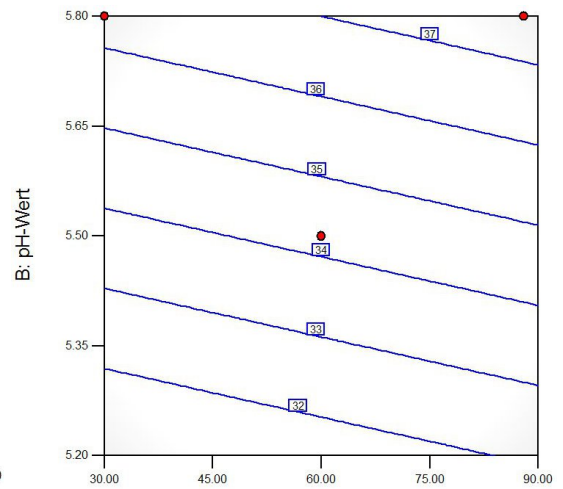
Abbildung 80: Diagramm für Standard-Gärungen

6 Anhang



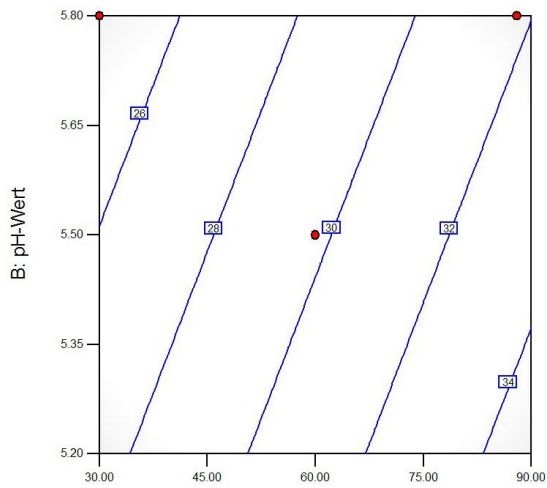
A: Kochdauer

81.1 Farbe



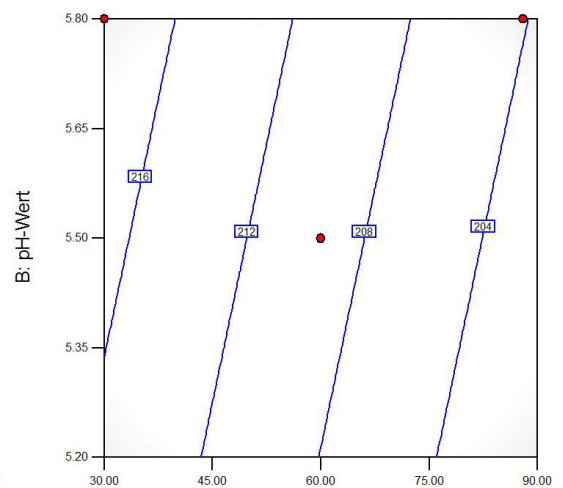
A: Kochdauer

81.2 BE



A: Kochdauer

81.3 TBZ

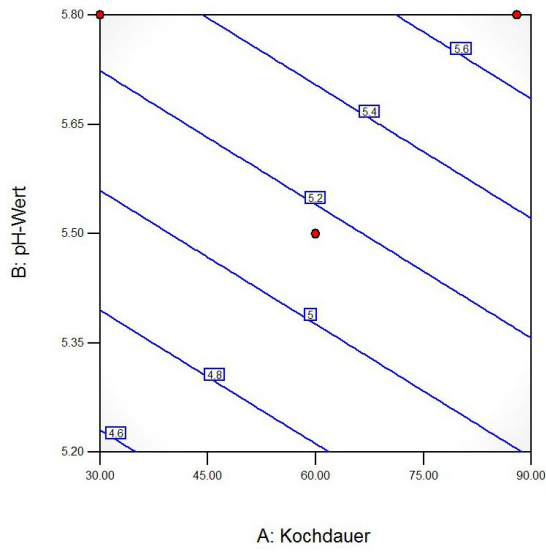


A: Kochdauer

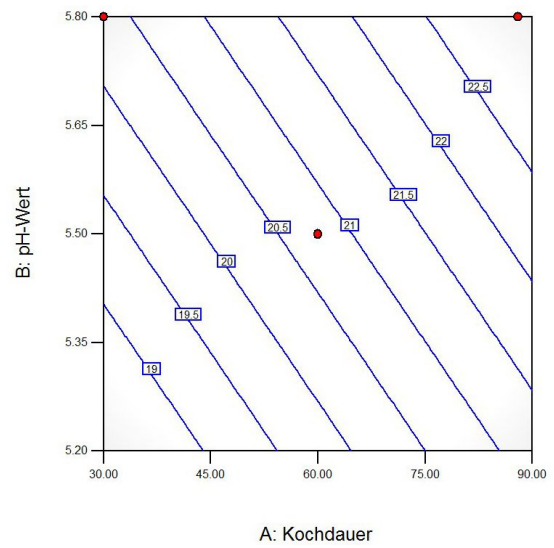
81.4 Polyphenolgehalt

Abbildung 81: *Design-Expert*-Diagramme der Würzeanalysen bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer

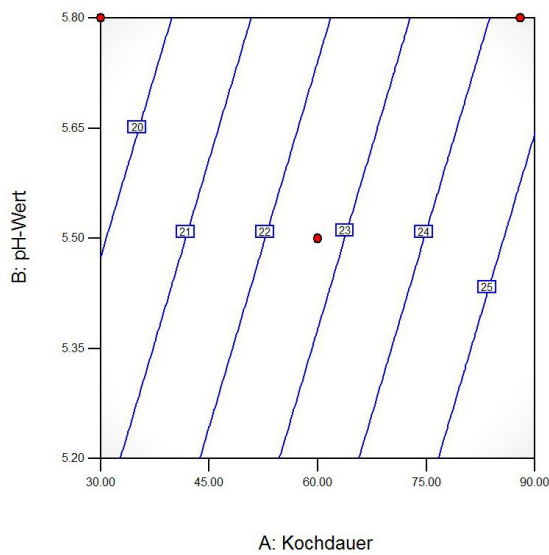
6 Anhang



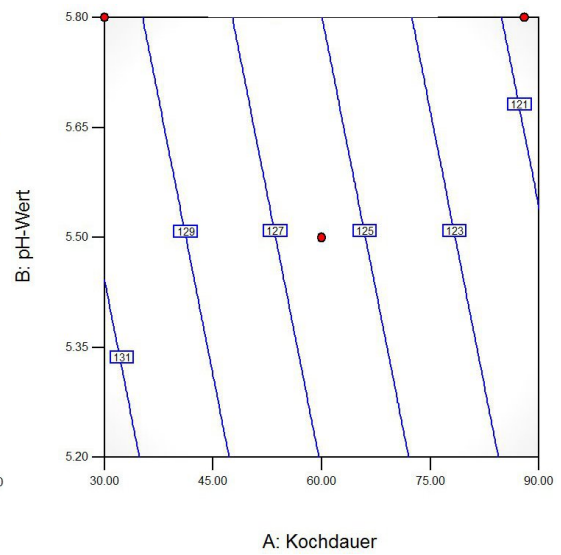
82.1 Farbe



82.2 BE



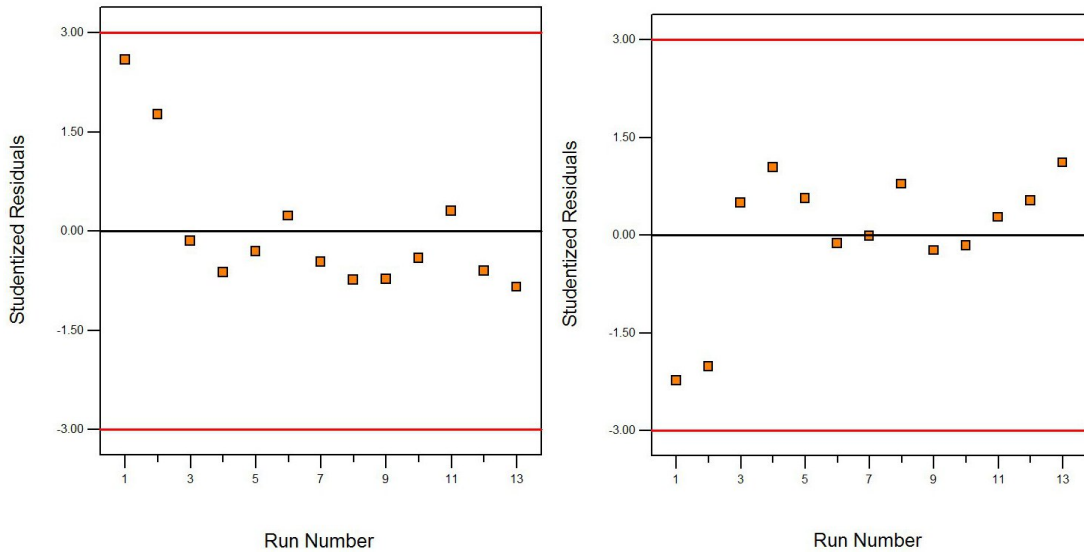
82.3 TBZ



82.4 Polyphenolgehalt

Abbildung 82: *Design-Expert*-Diagramme der Bieranalysen bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer

6 Anhang



83.1 Restextrakt (Run Number = Sudnummer)

83.2 Alkoholgehalt (Run Number = Sudnummer)

Abbildung 83: *Design-Expert*-Diagramme für die Prüfung auf Normalverteilung nach Student-t bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer

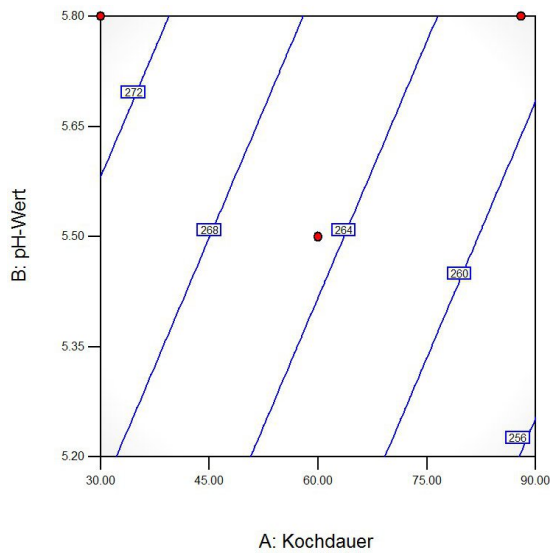


Abbildung 84: *Design-Expert*-Diagramm der Schaumzahlen nach NIBEM bei der Variation von pH-Wert und Kochdauer

6 Anhang

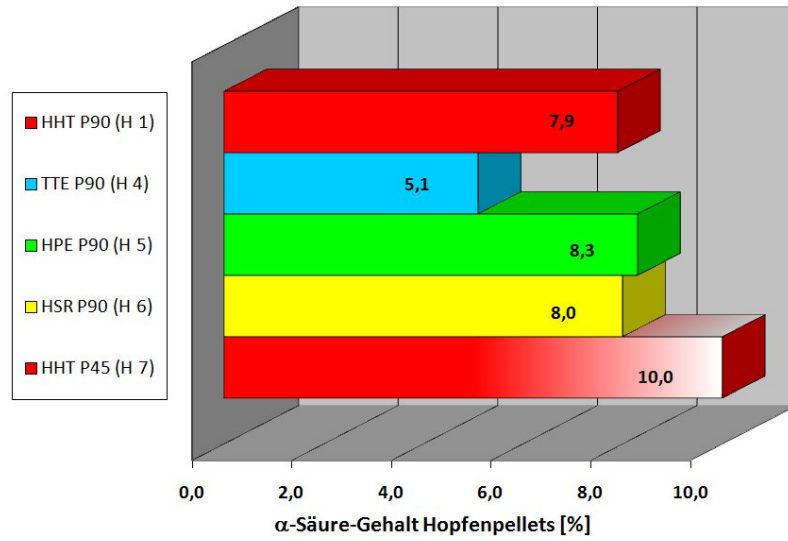
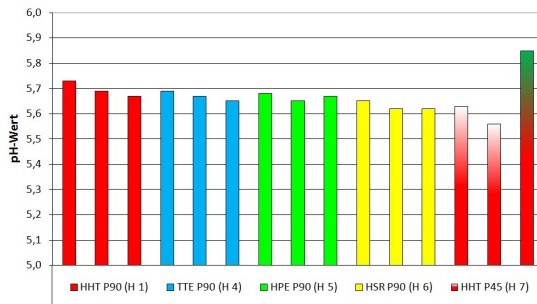
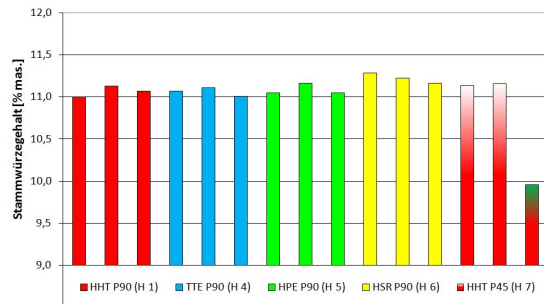


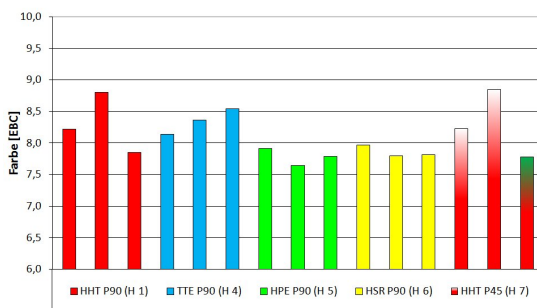
Abbildung 85: α -Säure-Gehalte der Pellets für die Sude mit verschiedenen Hopfensorten



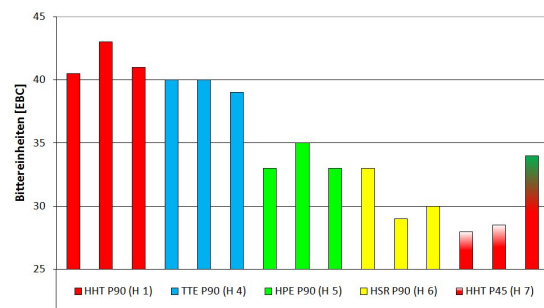
86.1 pH-Wert



86.2 Stammwürze



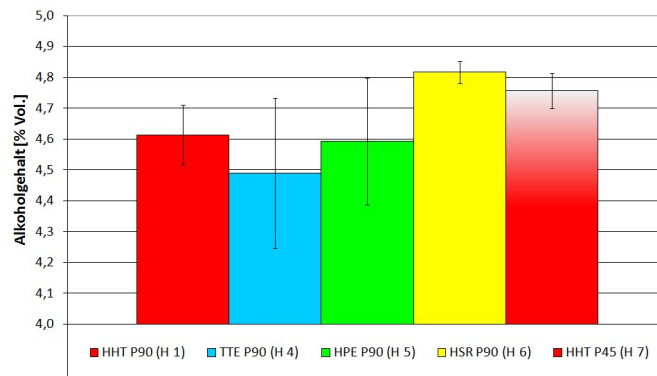
86.3 Farbe



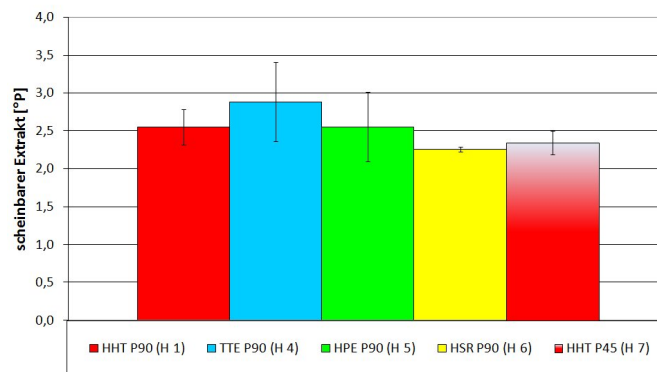
86.4 BE

Abbildung 86: Würzeanalysen bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten

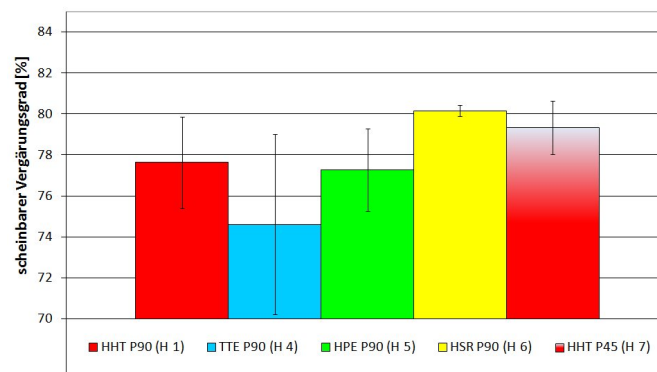
6 Anhang



87.1 Alkoholgehalt



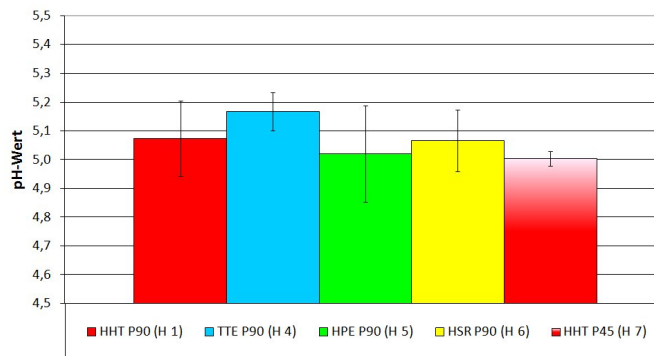
87.2 E_s



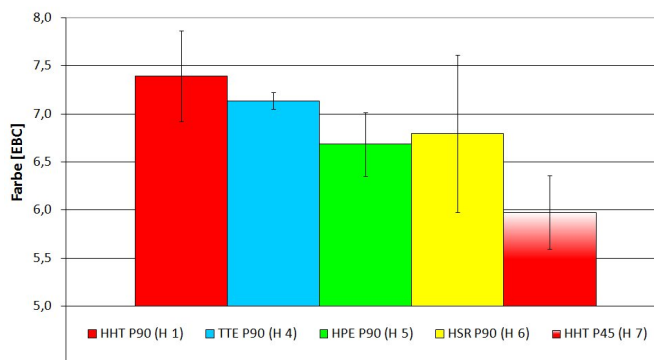
87.3 V_s

Abbildung 87: Alkoholgehalt, E_s und V_s der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)

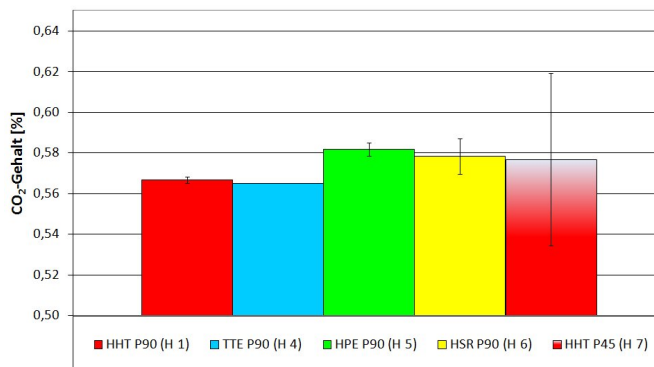
6 Anhang



88.1 pH-Wert



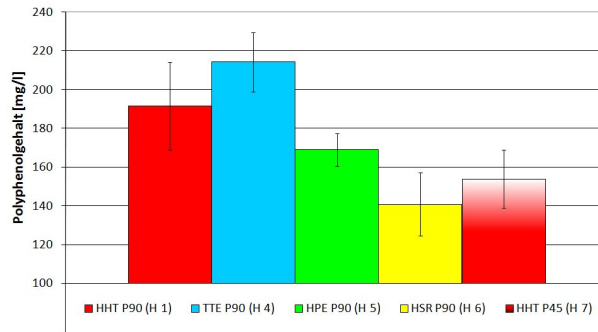
88.2 Farbe



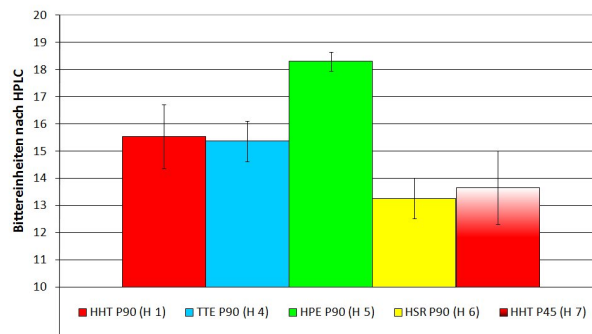
88.3 CO₂-Gehalt

Abbildung 88: pH-Wert, Farbe und CO₂-Gehalt der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)

6 Anhang



89.1 Polyphenolgehalt



89.2 BE nach HPLC

Abbildung 89: Polyphenolgehalt und BE nach HPLC der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)

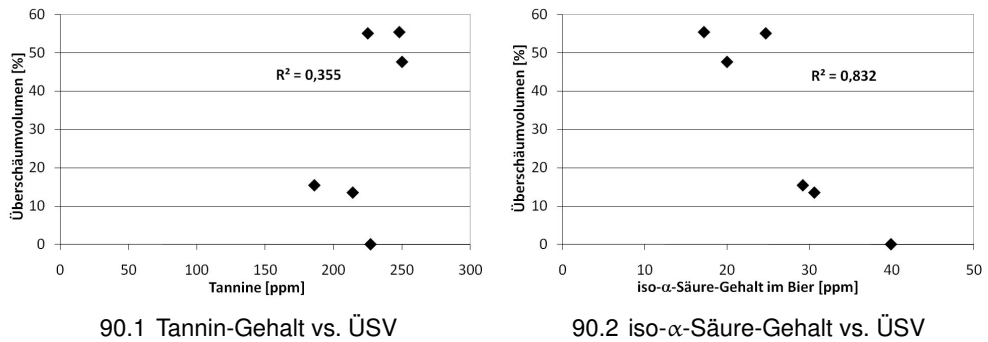


Abbildung 90: Gegenüberstellung des Tannin- bzw. iso- α -Säure-Gehalts im Bier und dem ÜSV aus [6]

6 Anhang

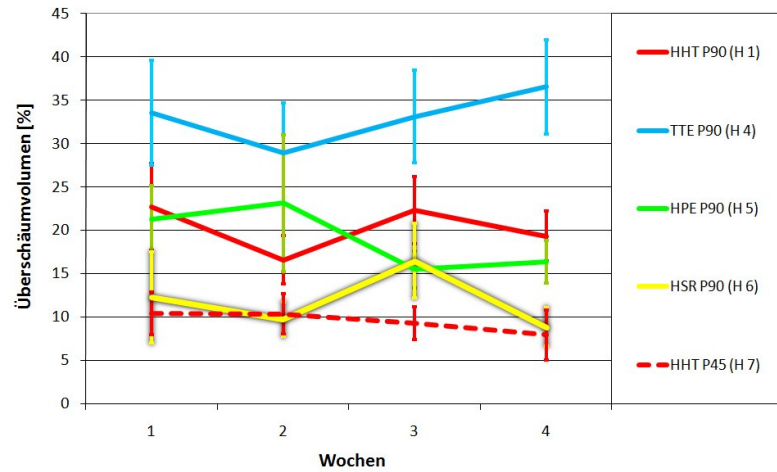
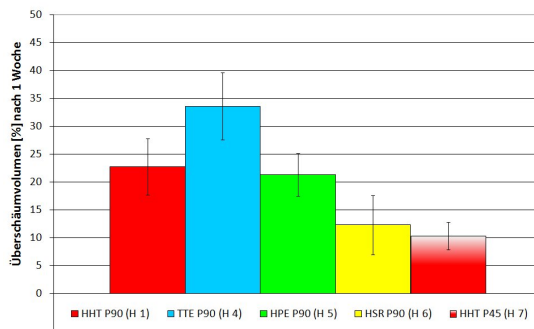
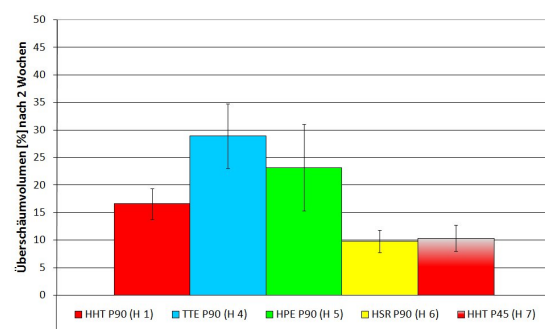


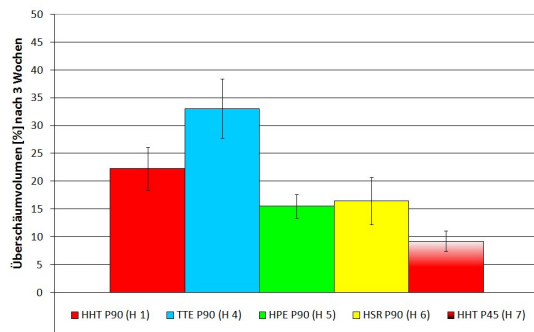
Abbildung 91: ÜSV der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)



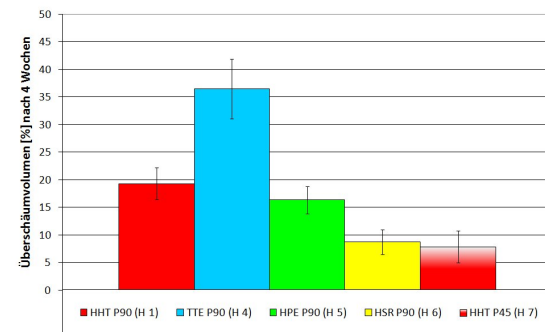
92.1 ÜSV nach 1 Woche



92.2 ÜSV nach 2 Wochen



92.3 ÜSV nach 3 Wochen



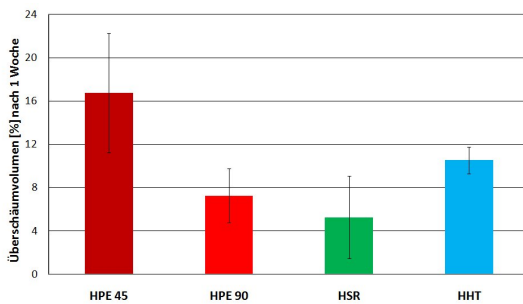
92.4 ÜSV nach 4 Wochen

Abbildung 92: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Biere bei Sudversuchen mit verschiedenen Hopfensorten (n = 3; p = 0,95)

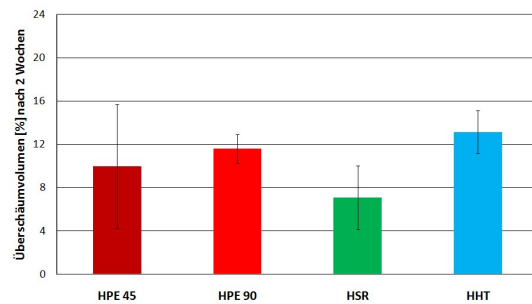
6 Anhang

Tabelle 46: Bieranalysen der Sude mit destillierten Hopfenölen (erste Versuchsreihe; n = 4)

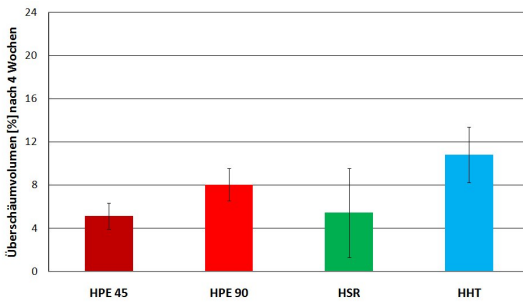
Bezeichnung	MW pH-Wert	MW Farbe [EBC]	MW BE [EBC]	MW Alkohol [% Vol.]	MW E _s [% mas.]
HPE 45 5	4,95	5,78	2,3	4,63	2,63
HPE 45 10	4,91	6,13	2,2	4,73	2,61
HPE 45 20	4,62	7,85	2,2	4,92	2,56
HPE 90 5	4,94	7,64	2,2	4,76	2,66
HPE 90 10	4,76	7,30	2,3	4,74	2,58
HPE 90 20	4,65	6,68	2,2	4,76	2,52
HSR 5	4,52	5,53	1,4	4,44	2,50
HSR 10	4,47	5,98	1,5	4,47	2,51
HSR 20	4,41	6,74	1,5	4,60	2,41
HHT 5	4,46	6,61	1,5	4,45	2,53
HHT 10	4,44	6,31	1,6	4,53	2,49
HHT 20	4,46	6,34	1,7	4,45	2,51



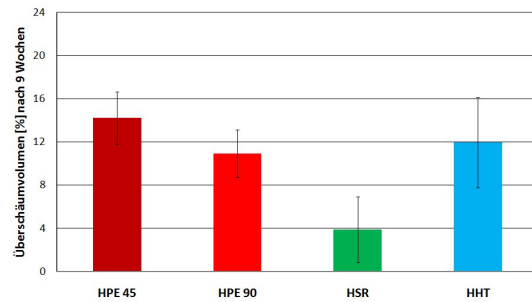
93.1 ÜSV nach 1 Woche



93.2 ÜSV nach 2 Wochen



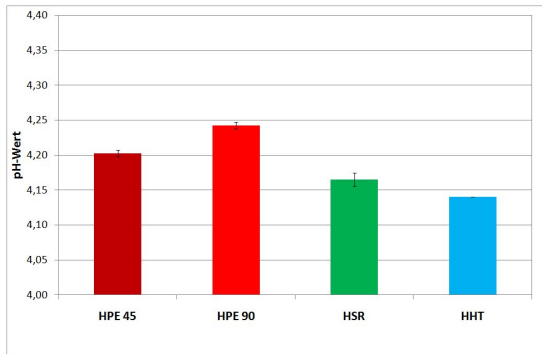
93.3 ÜSV nach 4 Wochen



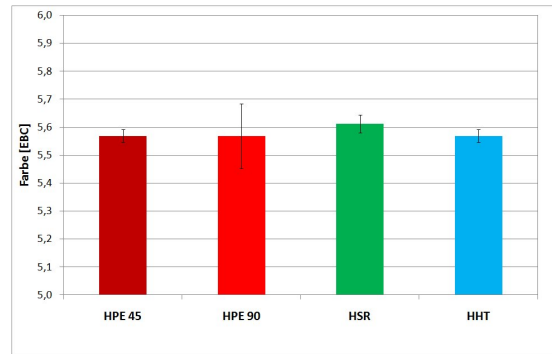
93.4 ÜSV nach 9 Wochen

Abbildung 93: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)

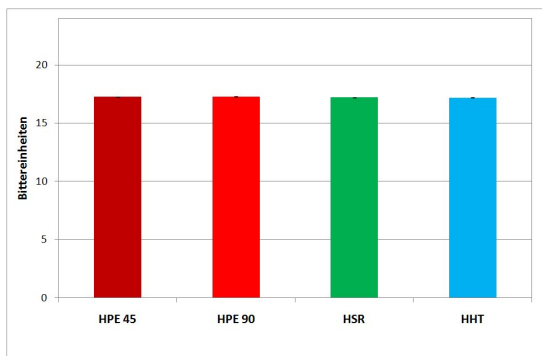
6 Anhang



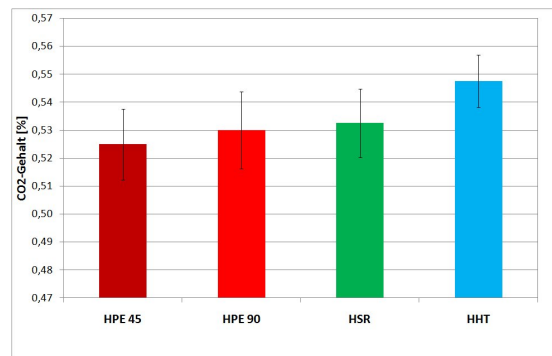
94.1 pH-Wert



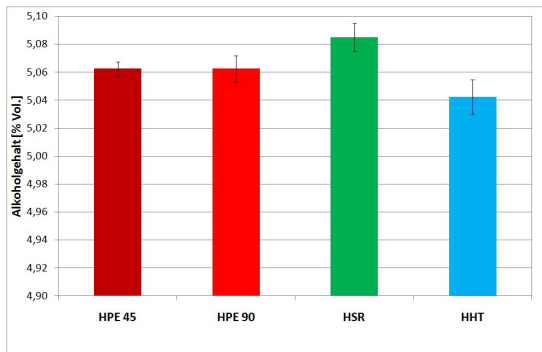
94.2 Farbe



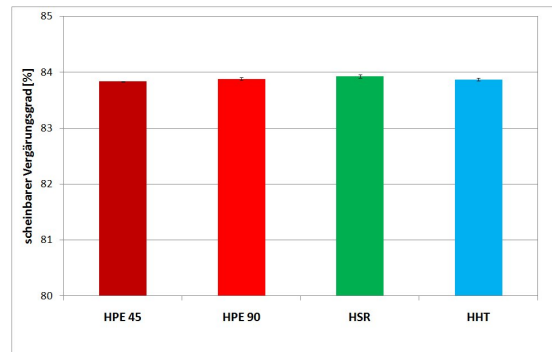
94.3 BE



94.4 CO₂-Gehalt



94.5 Alkoholgehalt



94.6 V_s

Abbildung 94: pH-Wert, Farbe, BE, CO₂- und Alkoholgehalt und V_s der Sude mit destillierten Hopfenölen (zweite Versuchsreihe; n = 4; p = 0,95)

6 Anhang

Tabelle 47: Gehalte an Einzelkomponenten der destillierten Hopfenöle mittels GC-FID

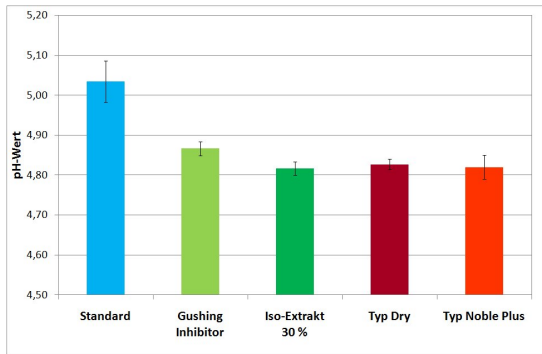
	Komponente	Gehalt [mg/ 100 g lfr.]				
		HPE 45	HPE 90	HSR	HHT	
Kohlenwasserstofffraktion	α-Pinen	55	50	47	1011	
	β-Pinen	526	447	581	820	
	Myrcen	42718	31772	43983	80878	
	Limonen	120	98	124	191	
	β-Selinen	451	489	2139	2904	
	α-Selinen	716	792	2637	3327	
	β-Ocimen	73	63	68	66	
	α-Cubeben	25	22	20	12	
	α-Ylängen	112	126	56	42	
	α-Copaen	351	402	226	136	
	α-Gurjunen	9	14	69	-	
	Calaren	334	362	290	105	
	β-Caryophyllen	11276	12363	8115	3855	
	Aromadendren	20	13	538	13	
	Alloaromadendren	18	18	50	-	
	α-Humulen	35097	38807	19203	12110	
	Farnesen	45	38	447	20	
	γ-Muurolen	988	1155	780	376	
	Viridifloren	11	6	333	20	
	Germacren D	285	332	304	306	
	γ- + δ- Cadinen	2745	3173	1794	1007	
	Selina-(4,7)+(3,7)-dien	105	62	3703	48	
	a-Cadinen	188	221	114	69	
	Germacren B	14	3	739	7	
		Σ Monoterpene	43603	32511	44899	82063
		Σ Sesquiterpene	53461	59146	42953	24797
	Σ Kohlenwasserstofffraktion	97064	91658	87851	106860	
Sauerstofffraktion	Isobutylisobutyrat	330	248	50	212	
	Methylhexanoat	23	20	15	51	
	Isoamylpropanoat	180	149	50	117	
	Isoamyl-3-Methylpropanoat	140	110	13	64	
	Isoamyl-2-Methylpropanoat	1177	851	184	1064	
	t-2-Hexen-1-al	22	23	25	14	
	2-Oktanon	3	3	6	16	
	Methylheptanoat	315	286	204	99	
	n-Butyl-Isovalerianat	12	11	2	6	
	Methyl-6-Methylheptanoat	170	136	162	126	
	2-Nonanon	87	75	256	279	
	Methyloctanoat	141	120	262	255	
	Octyl-Isobutanoat	748	732	445	125	
	Linalool	423	350	1076	1271	
	Methyldecanoat + 2-Undecanon	651	611	1893	621	
	Methyl-deca-4-enoat	539	443	920	601	
	Methyl-4,7-decadienoat	84	70	178	91	
	Methyl-4,8-decadienoat	633	524	472	607	
	Methyl-Ethyl-Geraniat	380	287	290	599	
	2-Dodecanon	119	133	387	50	
	Geranylacetat	25	16	24	18	
	2-Tridecanon	260	315	918	165	
	Methyl-Dodecenoat	99	42	23	36	
	Tridecen-2-on	28	29	41	22	
	Geraniol	93	106	100	90	
	Methyl-Dodecadienoat	77	59	101	124	
	Tetradecan-2-on	63	70	129	20	
	Tetradecen-2-on	53	58	61	31	
	Caryophyllenoxid	93	165	277	18	
	Humulenepoxid I	97	168	167	22	
	2-Pentadecanon	27	35	115	14	
	Humulenepoxid II	335	687	751	65	
	Humulenepoxid III	66	95	82	25	
	epi-Cubanol	253	282	565	138	
	Pentadecadienon	-	5	9	10	
	Globulol	3	3	33	1	
	Viridifloral	2	2	5	2	
	epi-α-Cadinol	16	12	122	6	
	Guajol	40	42	59	16	
	α-Eudesmol	9	4	364	17	
	β-Eudesmol	81	86	333	35	
	Selina-11-en-4-ol	25	24	177	120	
	Humulen-2-ol	151	293	176	43	
Selina-7-en-4-ol	27	47	156	5		
Farnesol	150	128	62	54		
	Σ Sauerstofffraktion	11807	11134	20433	11078	
	Gesamtöle	108871	102792	108284	117938	

6 Anhang

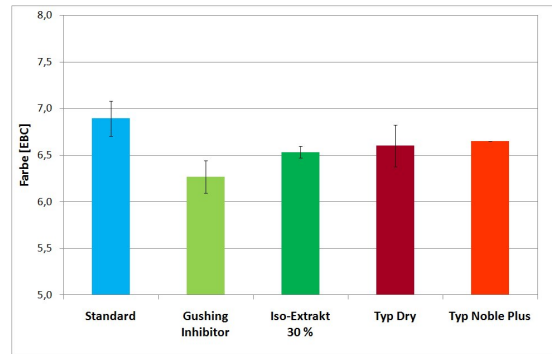
Tabelle 48: Korrelationskoeffizienten der destillierten Hopfenöle mit dem ÜSV nach neun Wochen

	Komponente	r
Kohlenwasserstofffraktion	α-Gurjunen	-0,971
	Alloaromadendren	-0,950
	Viridifloren	-0,949
	Aromadendren	-0,947
	Selina-(4,7)+(3,7)-dien	-0,947
	Germacren B	-0,947
	Farnesen	-0,942
	α-Selinen	-0,439
	β-Selinen	-0,399
	Germacren D	-0,206
	Calaren	-0,058
	β-Pinen	0,045
	γ-Muurolen	0,088
	α-Cubeben	0,103
	Limonen	0,149
	β-Caryophyllen	0,161
	Myrcen	0,172
	β-Ocimen	0,233
	γ- + δ-Cadinen	0,261
	α-Copaen	0,288
	α-Cadinen	0,315
	α-Pinen	0,370
	α-Humulen	0,379
	α-Ylängen	0,447
Sauerstofffraktion	Viridifloral	-0,951
	α-Eudesmol	-0,949
	Glöbulol	-0,945
	2-Tridecanon	-0,944
	2-Pentadecanon	-0,944
	Methyldecanoat + 2-Undecanon	-0,942
	Selina-7-en-4-ol	-0,941
	epi-α-Cadinol	-0,935
	β-Eudesmol	-0,930
	2-Dodecanon	-0,917
	Methyl-4,7-decadienoat	-0,910
	epi-Cubenol	-0,891
	Tridecen-2-on	-0,866
	Methyl-deca-4-enoat	-0,862
	Caryophyllenoxid	-0,847
	Tetradecan-2-on	-0,814
	Selina-11-en-4-ol	-0,800
	Guajol	-0,677
	Humulenepoxid II	-0,669
	Methyloctanoat	-0,593
	Humulenepoxid I	-0,564
	2-Nonanon	-0,523
	t-2-Hexen-1-al	-0,495
	Tetradecen-2-on	-0,468
	Linalool	-0,447
	Geraniol	-0,424
	Humulenepoxid III	-0,373
	Methyl-Dodecadienoat	-0,224
	Pentadecadienon	-0,215
	Geranylacetat	-0,197
	Humulen-2-ol	-0,179
	Methyl-6-Methylheptanoat	-0,169
	2-Oktanon	0,037
	Octyl-Isobutanoat	0,218
	Methylheptanoat	0,246
	Methylhexanoat	0,446
	Methyl-Ethyl-Geraniat	0,450
	Farnesol	0,597
	Methyl-Dodecenoat	0,750
	n-Butyl-Isovalerianat	0,848
	Isoamyl-3-Methylpropanoat	0,887
Methyl-4,8-decadienoat	0,911	
Isoamylpropanoat	0,939	
Isobutylisobutyrat	0,970	
Isoamyl-2-Methylpropanoat	0,993	

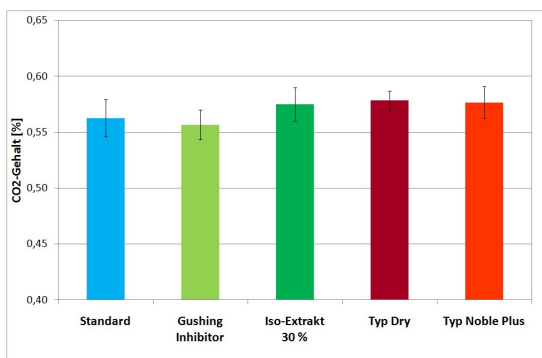
6 Anhang



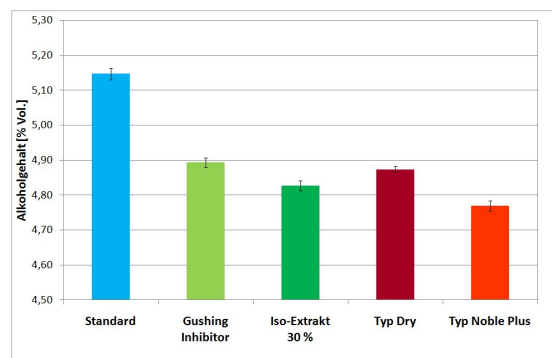
95.1 pH-Wert



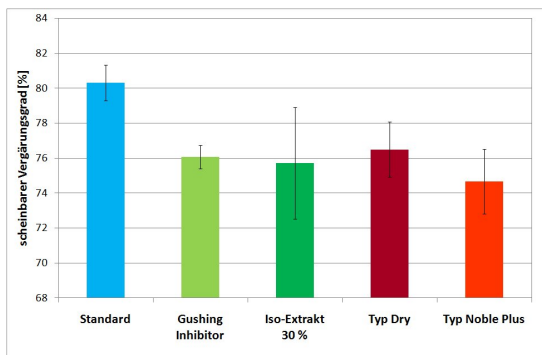
95.2 Farbe



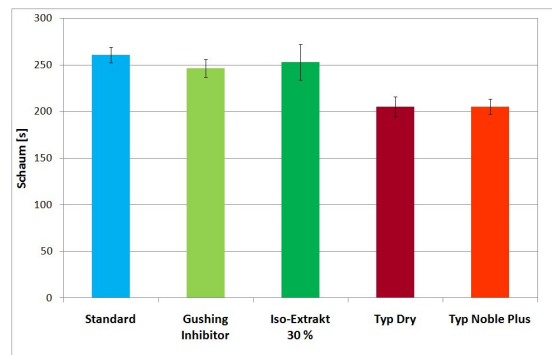
95.3 CO₂-Gehalt



95.4 Alkoholgehalt



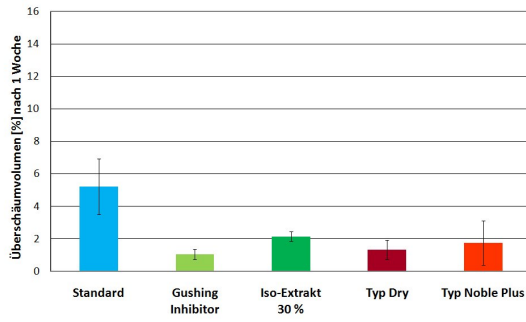
95.5 V_s



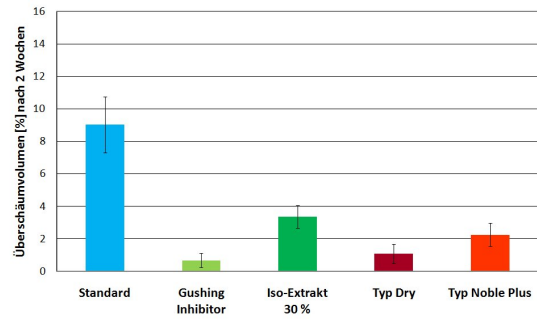
95.6 Schaumzahlen

Abbildung 95: pH-Wert, Farbe, CO₂- und Alkoholgehalt, V_s und Schaumzahlen der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)

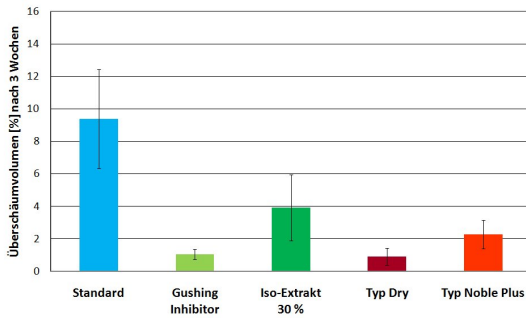
6 Anhang



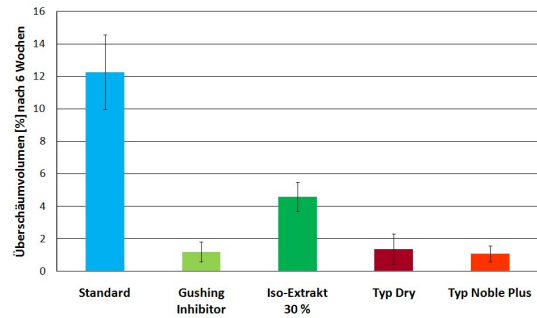
96.1 ÜSV nach 1 Woche



96.2 ÜSV nach 2 Wochen



96.3 ÜSV nach 3 Wochen



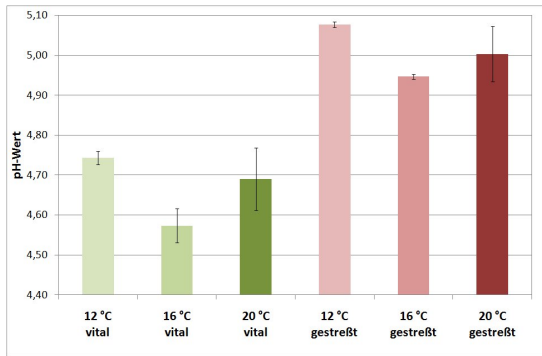
96.4 ÜSV nach 6 Wochen

Abbildung 96: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten (n = 3 bzw. 4; p = 0,95)

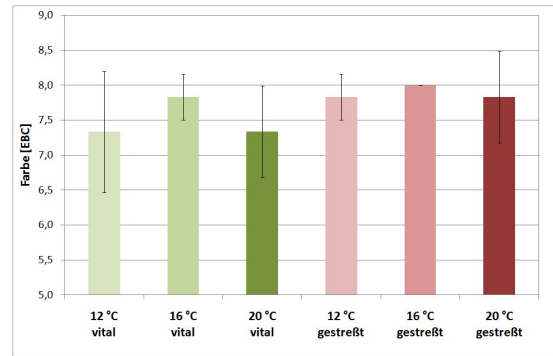
Tabelle 49: Bittereinheiten nach HPLC der Sude mit verschiedenen *Downstream*-Produkten

Sud-Bezeichnung	MW BE [EBC]
Standard	19,7
Gushing-Inhibitor	7,9
Iso-Extrakt 30 %	11,5
Hopfenöl Typ Dry	0,8
Hopfenöl Typ Noble Plus	1,1

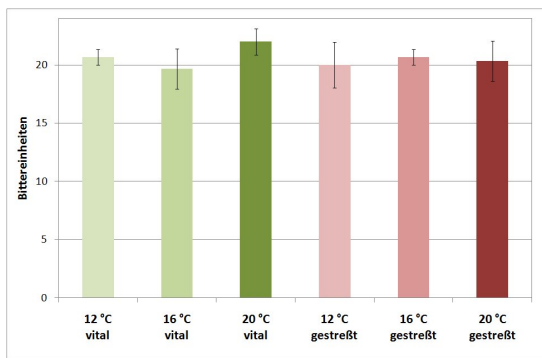
6 Anhang



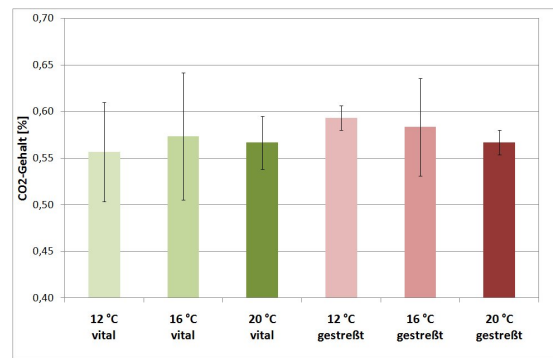
97.1 pH-Wert



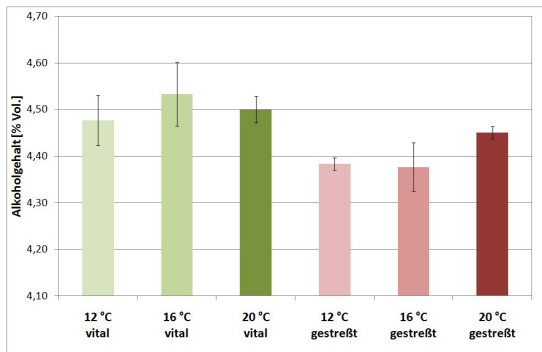
97.2 Farbe



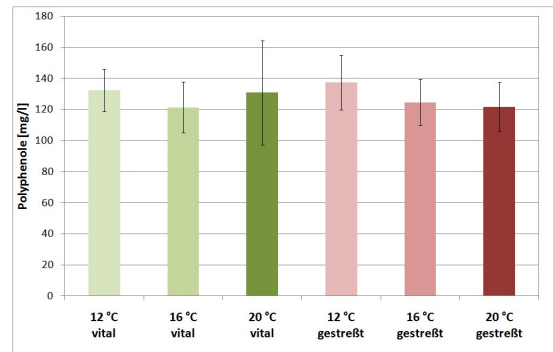
97.3 BE



97.4 CO₂-Gehalt



97.5 Alkoholgehalt



97.6 Polyphenolgehalt

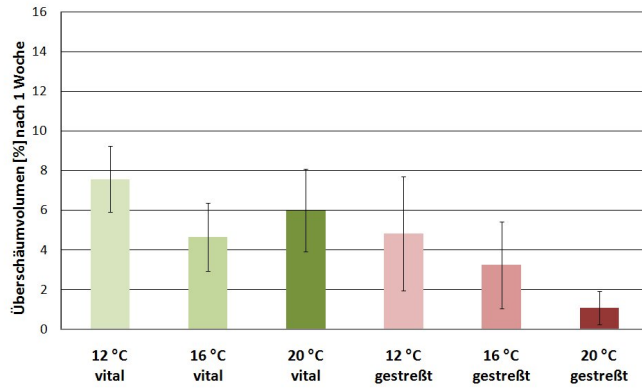
Abbildung 97: pH-Wert, Farbe, BE, CO₂-Gehalt, Alkohol- und Polyphenolgehalt der Biere der Sude mit verschiedenen Gärttemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)

6 Anhang

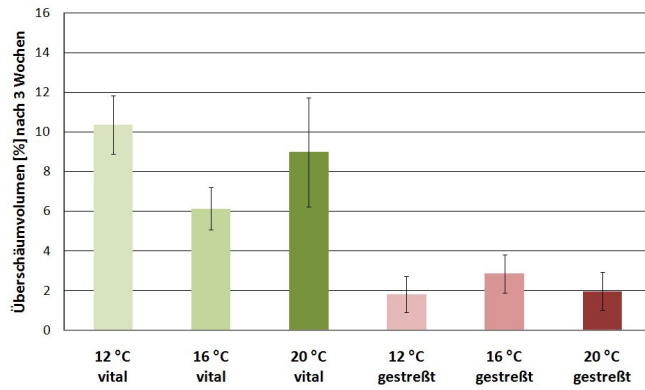
Tabelle 50: Bieraromastoffe der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten
(n = 3; Konzentrationen in µg/l)

Gruppe:	1	2	3	4	5	6
1-Hexanol	19	38	18	20	37	33
1-Heptanol	5	7	4	4	7	10
1-Octanol	31	25	26	19	12	20
1-Decanol	11	10	11	7	7	9
2-Phenylethanol	23194	23071	15653	128099	11175	22850
Essigsäure-Isobutylester	32	39	19	60	16	71
Essigsäure-Hexylester	6	5	5	8	4	8
Essigsäure-Heptylester	1	1	1	2	1	2
Essigsäure-Octylester	2	2	2	3	0	3
Essigsäure-Furfurylester	2	3	1	2	1	2
Essigsäure-2-Phenylethylester	459	454	334	747	181	807
Buttersäure-Ethylester	90	66	59	93	73	85
Hexansäure-Ethylester	114	109	81	121	74	112
Octansäure-Ethylester	227	172	168	222	129	246
Decansäure-Ethylester	13	15	17	30	18	37
Hexansäure	1312	2324	1435	1990	1677	2812
Octansäure	5208	3645	3912	4881	3109	5702
Nonansäure	13	12	12	11	13	15
Decansäure	193	223	262	451	385	535
Dodecansäure	18	27	23	46	56	39
Damascenon	0	20	19	40	30	45
γ-Nonalacton	28	21	24	18	19	19
Geraniol	5	314	65	8	491	7
Nerol	2	3	3	3	3	3
Humulen	2	7	6	7	7	8
Linalool	7	25	6	8	24	9

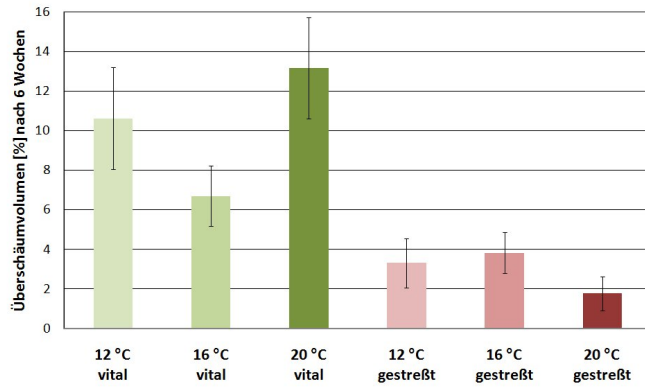
6 Anhang



98.1 ÜSV nach 1 Woche



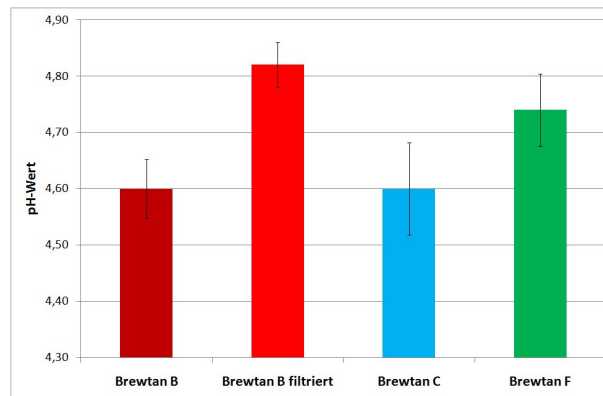
98.2 ÜSV nach 3 Wochen



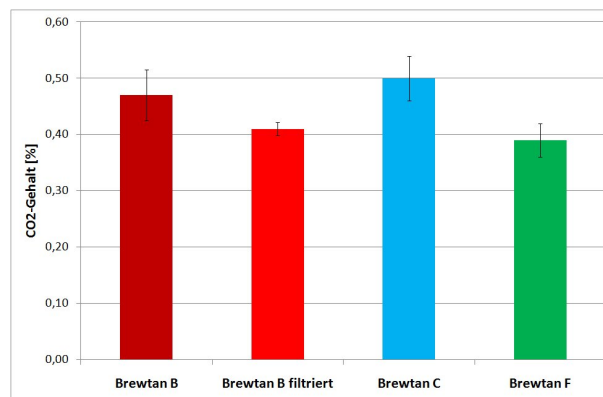
98.3 ÜSV nach 6 Wochen

Abbildung 98: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Sude mit verschiedenen Gärtemperaturen und Hefevitalitäten (n = 3; p = 0,95)

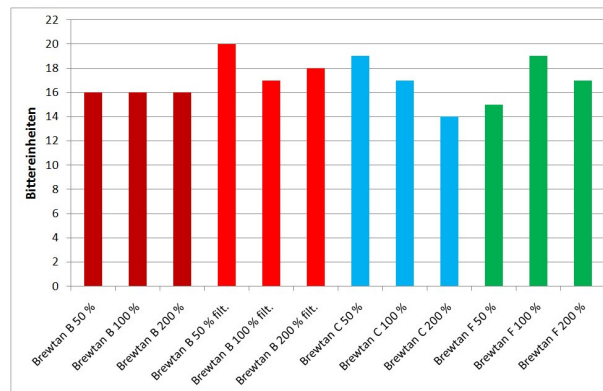
6 Anhang



99.1 pH-Wert



99.2 CO₂-Gehalt



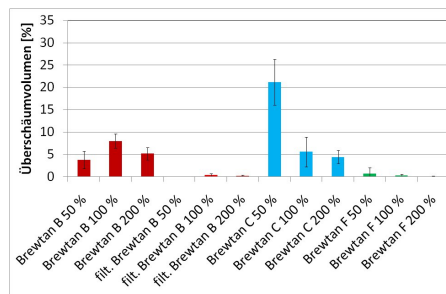
99.3 BE

Abbildung 99: pH-Wert, CO₂-Gehalt und BE der Biere bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren (n = 4; p = 0,95)

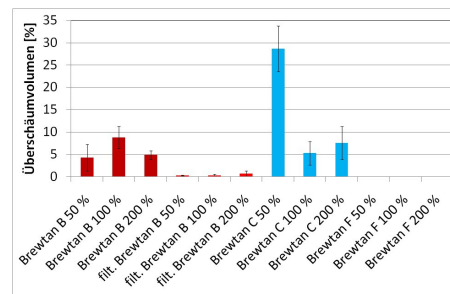
6 Anhang

Tabelle 51: ÜSV der Sude mit verschiedenen Tanninsäuren

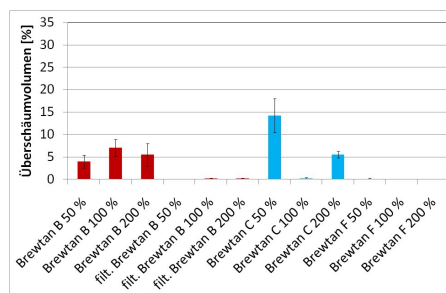
Chargen- bezeichnung	ÜSV [%] nach 1 Woche	ÜSV [%] nach 2 Wochen	ÜSV [%] nach 4 Wochen	ÜSV [%] nach 8 Wochen
Brewtan B 50%	3,8 ± 1,7	4,3 ± 2,6	4,0 ± 1,3	1,5 ± 1,6
Brewtan B 100% /1	6,2 ± 0,7	8,5 ± 1,5	6,1 ± 1,3	8,8 ± 3,1
Brewtan B 100% /2	9,7 ± 1,9	9,0 ± 5,2	7,9 ± 3,7	10,8 ± 1,6
Brewtan B 200%	5,2 ± 1,4	4,9 ± 1,0	5,5 ± 2,5	8,4 ± 1,5
Brewtan B 50% filt.	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0
Brewtan B 100% /1 filt.	0,7 ± 0,5	0,3 ± 0,5	0,3 ± 0,2	0,7 ± 0,5
Brewtan B 100% /2 filt.	0,1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,2
Brewtan B 200% filt.	0,1 ± 0,2	0,7 ± 0,7	0,2 ± 0,2	0,8 ± 0,2
Brewtan C 50%	21,2 ± 5,2	28,7 ± 5,3	14,2 ± 3,9	8,1 ± 1,4
Brewtan C 100% /2	5,6 ± 0,7	5,3 ± 1,3	0,2 ± 0,4	4,8 ± 3,7
Brewtan C 200%	4,4 ± 1,5	7,6 ± 3,7	5,5 ± 0,7	9,5 ± 3,0
Brewtan F 50%	0,7 ± 1,4	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,4
Brewtan F 100% /1	0,3 ± 0,5	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,1	0,5 ± 0,5
Brewtan F 200%	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1



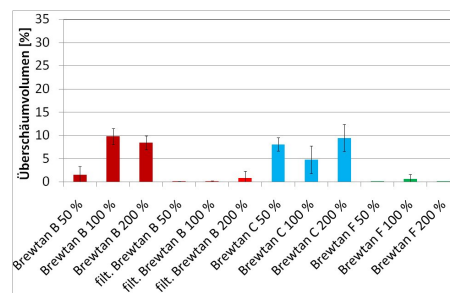
100.1 ÜSV nach 1 Woche



100.2 ÜSV nach 2 Wochen



100.3 ÜSV nach 4 Wochen



100.4 ÜSV nach 8 Wochen

Abbildung 100: zeitlicher Verlauf der ÜSV der Biere bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren (n = 4; p = 0,95)

6 Anhang

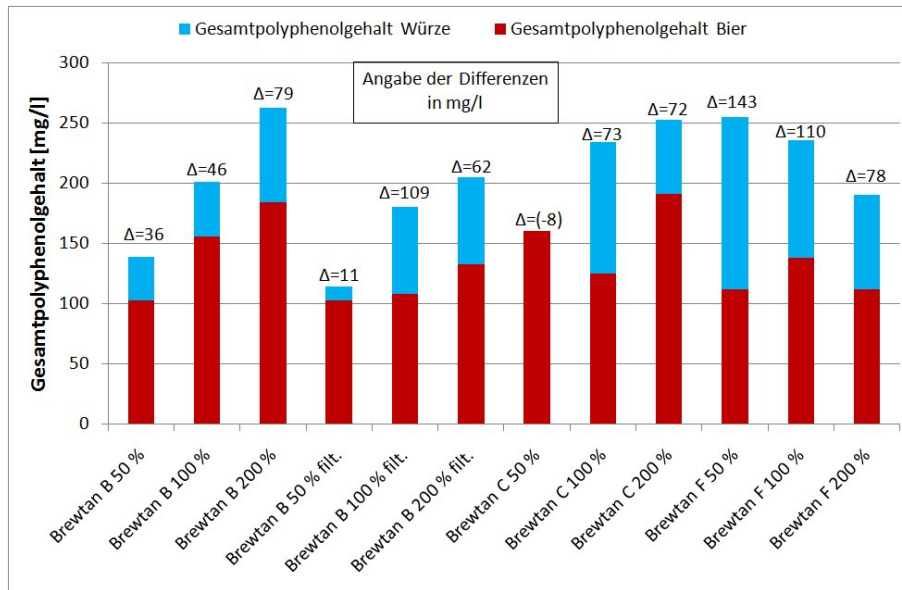


Abbildung 101: Differenz der Polyphenolgehalte zwischen Würze und Bier bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren

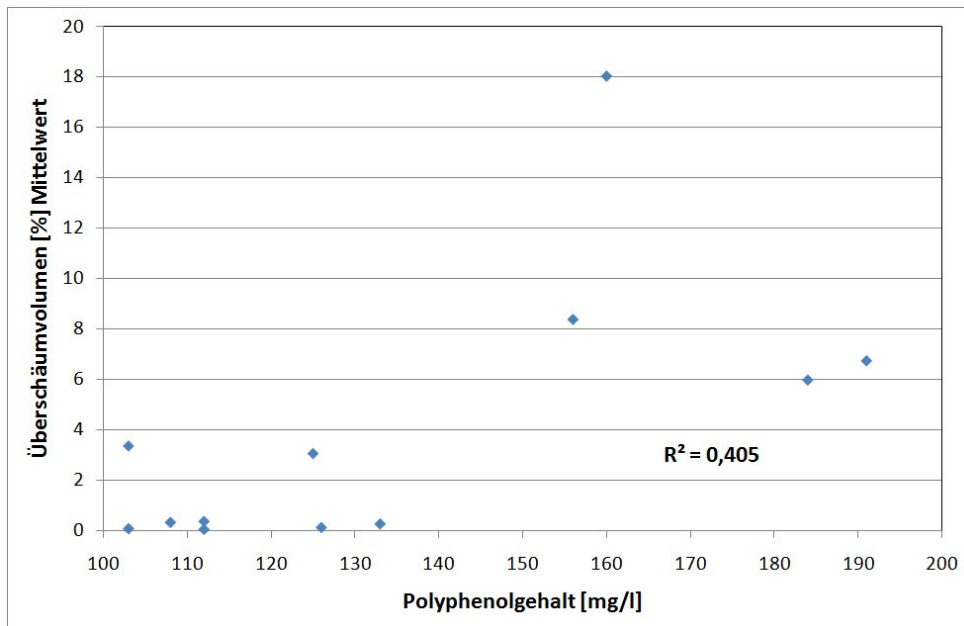
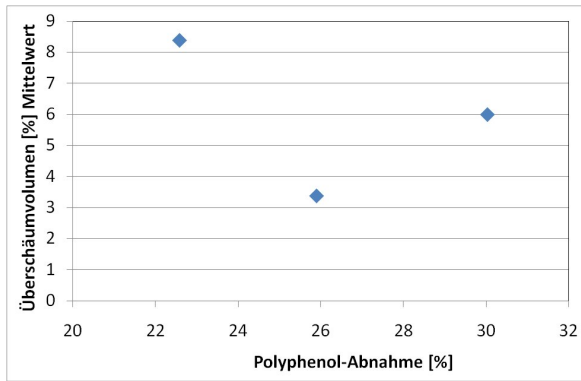
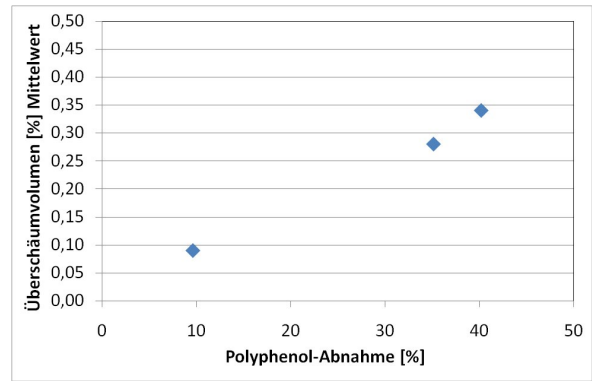


Abbildung 102: Korrelation zwischen dem ÜSV und den Polyphenolgehalten der Biere bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren

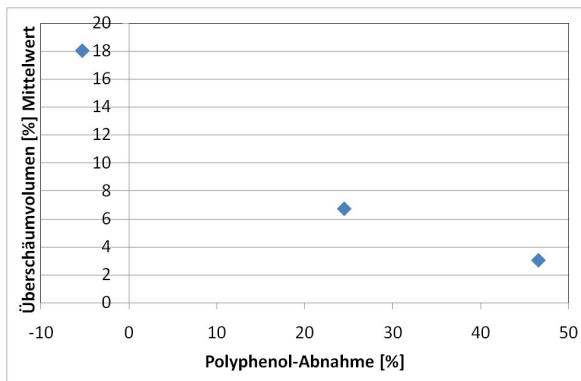
6 Anhang



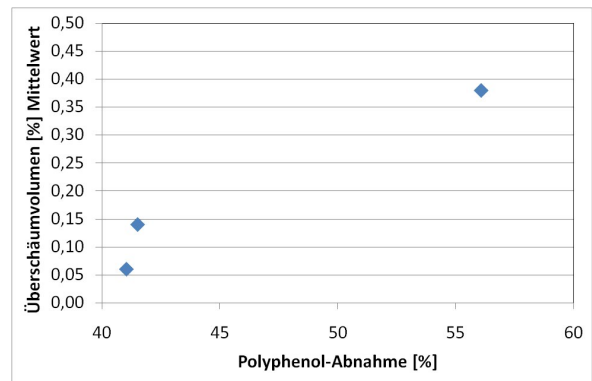
103.1 Brewtan B



103.2 Brewtan B filtriert



103.3 Brewtan C



103.4 Brewtan F

Abbildung 103: Gegenüberstellung des ÜSV und der jeweiligen Polyphenol-Abnahmeraten bei Suden mit verschiedenen Tanninsäuren

Lebenslauf

Michael Peter Müller, geboren am 22. 05. 1980 in Deggendorf

- | | |
|-----------------------|--|
| 09 / 1990 - 06 / 1999 | Mathematisch-Naturwissenschaftliches
Dominicus-von-Linprun Gymnasium, Viechtach
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife |
| 07 / 1999 - 09 / 2004 | mehrwöchige Betriebspraktika
in der Gesellschaftsbrauerei Viechtach GmbH |
| 09 / 1999 - 07 / 2000 | Zivildienst beim Bayerischen Roten Kreuz
als Rettungssanitäter in Viechtach |
| 08 / 2000 - 09 / 2000 | medizinisches Praktikum
im Kreiskrankenhaus Viechtach |
| 10 / 2000 - 03 / 2007 | Hochschulstudium
an der TU München - Wissenschaftszentrum Weihenstephan
Abschluß: Dipl.-Ing. Brauwesen und Getränketechnologie |
| 04 / 2007 | Wissenschaftliche Hilfskraft
Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, Weihenstephan |
| 05 / 2007 - 08 / 2009 | Leitung des Klein- und Pilotsudwerks
Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, Weihenstephan |
| 09 / 2008 - 06 / 2010 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie, Weihenstephan |
| 07 / 2010 - 12 / 2010 | Office Assistant
Patent- und Rechtsanwaltskanzlei Kuhnen & Wacker, Freising |
| 01 / 2011 - 05 / 2011 | First Line Manager Quality
(stellvertretender Leiter Qualitätssicherung)
Spaten-Franziskaner-Bräu GmbH, München |
| seit | 06 / 2011 Brewery Quality Compliance Manager
(Leiter Qualitätssicherung)
Spaten-Franziskaner-Bräu GmbH, München |