

# 1

## Die Braugerste

### 1.1

#### Allgemeines

Gerste zählt mit zu den ältesten Kulturpflanzen der Welt. Sie wird der Familie der Gräser zugeordnet (*Hordeum vulgare*).

An der *Blüte*, von der an der reifen Frucht nur noch wenige Reste vorhanden sind, werden u. a. folgende, um eine Spindel gruppierte Teile unterschieden:

- a) Der Fruchtknoten: zwei federförmige Narben, die den Blütenstaub zur Befruchtung aufnehmen; in jeder Gerstenblüte befinden sich 3 Staubgefäße, die Blütenstaub oder Pollen erzeugen.
- b) Zwei kleine Schüppchen an der Basis des Fruchtknotens, die bei anderen Blüten der Blütenhülle (Perigon) entsprechen.
- c) Zwei Hochblätter (Spelzen), die ursprünglich lose um den Fruchtknoten liegen, mit ihm aber verwachsen, sobald er sich durch die (Selbst-)Befruchtung vergrößert. Sie sind zu unterteilen in die innere (auch hintere oder obere) Spelze und in die äußere (untere oder vordere) Spelze, die auch die Grannen trägt. Gersten, bei denen die Spelzen nicht mit der Frucht verwachsen, werden Nacktgersten genannt.
- d) Die rückgebildeten Hüllenspelzen: zwei kleine, schmale spitzige Blättchen, von borstenartiger Beschaffenheit an der Basis der unteren Spelze. Sie bleiben an der inneren Spindel und sind daher am gedroschenen Korn nicht mehr erkennbar.
- e) Die Basalborste, ein kleiner Teil der Ährenspindel, die sich an der Basis der Frucht findet.

Je nach der Verteilung der Blüten und Ährchen lassen sich mehrzeilige und zweizeilige Gersten unterscheiden:

Die mehrzeilige Gerste besitzt auf jedem Ährchenabsatz drei Blüten, so dass um die Ährenspindel sechs Blüten angeordnet sind. Die Ähre zeigt damit sechs Körnerreihen um die Achse.

Die zweizeilige Gerste (*Hordeum distichon*) ist aus der mehrzeiligen dadurch hervorgegangen, dass von den drei auf einer Seite der Ährenspindel gelegenen Blüten nur eine, und zwar die mittlere, zur Entwicklung kommt. Es sind daher längs der Spindel nur zwei Körnerreihen vorhanden, die der zweizeiligen Gerste ihren Namen geben.

Die *mehrzeilige* Gerste kann, je nach der Länge des Spindelglieds eingeteilt werden:

- 1) In einen lockerährigen Typ mit einer Spindelgliedlänge über 2,8 mm, dessen Ähren vom Rücken her zusammengedrückt sind und dessen Mittelkörper eng an der Spindel anliegen und senkrecht übereinanderstehen. Die Seitenkörner dagegen stehen etwas von der Ährenspindel ab und sind etwas verschoben übereinander angeordnet. Bei oberflächlicher Betrachtung erscheint die Ähre vierzeilig, obwohl an jeder Spindelstufe drei Ährchen stehen [1].
- 2) In einen dichtährigen Typ (Spindelgliedlänge unter 2,1 mm), bei dem die Körner des Drillings gleichmäßig ausgebildet sind und die Ähre einem regelmäßig gebauten 6strahligen Stern gleicht. Die Körner stehen in den Zeilen senkrecht und schnurgerade übereinander. Es ergibt sich der Eindruck einer sechszeiligen Gerste.

Nur das Mittelkorn erhält infolge seiner bevorzugten Stellung in der Ähre eine symmetrische Ausbildung. Die Seitenkörner erfahren dagegen durch das raschere Wachsen des Mittelkorns einen Druck, der ein langsames, die Form beeinflussendes Wachstum zur Folge hat. Die Seitenkörner werden durch die krumm verlaufende Furche in zwei unsymmetrische Hälften geteilt und deshalb auch als „Krummschnäbel“ bezeichnet.

Gerstenproben, in denen sich solche Krummschnäbel finden, stammen aus einer mehrzeiligen Gerste oder wurden mit einer solchen vermischt. Nachdem die Krummschnäbel schwächer sind als die Mittelkörner, weisen diese Gersten ein niedrigeres Hektolitergewicht auf. Für die Bedürfnisse europäischer Braumalze sind mehrzeilige Gersten weniger gut geeignet, da die Seitenkörner eine raschere Wasseraufnahme beim Weichen und damit ein anderes Keimbild zeigen als die Mittelkörner. Ungleiches Keimgut und ungleiches Darmsalz ist die unvermeidliche Folge. In überseeischen Ländern werden eiweiß- und enzymreichere mehrzeilige Gersten zu Malzen verarbeitet, die als Zusatz zu rohfruchthaltigen Maischen Verwendung finden.

Die mehrzeiligen Gersten werden häufig als Wintergersten angebaut.

Die *zweizeilige Gerste* ist die eigentliche Braugerste. Sie wird hauptsächlich als Sommergerste kultiviert, während sich die zweizeilige Wintergerste noch nicht im gleichen Maße durchsetzen konnte.

Die flache Ähre der zweizeiligen Gerste zeigt eine völlig symmetrische Form sämtlicher Körner.

Die zweizeilige Gerste wird wiederum in zwei große Hauptgruppen unterteilt.

- 1) Die nickende Gerste: Die Ähre ist lang, schmal und hängt während der Reife. Die einzelnen Körner liegen nicht dicht, sondern locker aneinander.
- 2) Die aufrechtstehende Gerste: Die Ähre ist dicht, breit und steht während der Reifezeit in der Regel aufrecht, die einzelnen Körner liegen eng aneinander.

Zur Charakterisierung der heute fast ausschließlich angebauten nickenden Gersten dienen folgende morphologische Merkmale:

- a) Die Behaarung der Basalborsten mit langen geraden (Typ A) oder mit kurzen gekräuselten Haaren (Typ C);
- b) die Seitennerven des Rückenspelzes können teils glatt, teils mit einzelnen Zähnchen versehen sein, deren Zahl, Größe und Konstanz je nach Sorte wechselt;

- c) die Behaarung der Bauchfurche;
- d) die Schüppchen unterscheiden sich je nach Größe, Form und Behaarung nach den einzelnen Sorten (Abb. 1.1).

Diese Merkmale, evtl. ergänzt durch das jeweils unterschiedliche Verhalten der einzelnen Sorten gegenüber dem Schädlingsbekämpfungsmittel DDT (Dichlor-Diphenyl-Trichloräthan) ermöglichten bis anfangs der 1980er Jahre eine Identifizierung von Sorten [2, 3].

Die große Zahl an Neuzüchtungen und deren Verwandtschaft untereinander erfordert jedoch besser differenzierende, genauere Methoden zur Unterscheidung der Braugerstensorten.

Im Bereich der Europäischen Union wird heutzutage fast ausschließlich die nickende, lockerährige zweizeilige Gerste angebaut; es dominiert hierbei der Typ A (Basalborste mit langen, geraden Haaren, keine oder nur geringe Zahnung der Seitenrückennerven).

Als neue Methoden für die Sortendifferenzierung haben sich eingeführt:

- a) Die Gel-Elektrophorese der alkohollöslichen Proteinfraktion (Hordein, s. Abschnitt 1.4.3.4), die eine Einzelkornanalyse ermöglicht [4, 5, 6]. Dabei finden sowohl saure als auch alkalische Gele Anwendung [6].
- b) Die Aleuronfärbung als Ergänzung der vorerwähnten Elektrophoreseschritte [6].
- c) Die immunchemische Bestimmung eines Antigens, das für eine Gruppe speziell von Wintergersten spezifisch ist [7].
- d) Bei der Polymerase Chain-Reaction (PCR) werden definierte Abschnitte aus der DNA eines Getreidekorns, die z. B. für ein bestimmtes Enzym codieren, nach entsprechender Amplifizierung elektrophoretisch aufgetrennt. Hierbei ergeben sich sortenspezifische Banden. Eine weitere Differenzierung derselben ist in einem zweiten Schritt mit Hilfe von Restriktionsenzymen möglich [8]. Der Vorteil der DNA-Bestimmung mittels PCR ist, dass sich hier Veränderungen durch den Mälzungsprozeß nicht auswirken [9].

Zur Unterscheidung und Kennzeichnung der Gersten wurde in früheren Jahren ihre Herkunft herangezogen, da sich gerade die aus einem milden Klima stammenden und unter günstigen Witterungsverhältnissen aufgewachsenen und gereteten Gersten für Brauzwecke gut geeignet erwiesen und eine gleichmäßige, wünschenswerte Auflösung vermittelten. Für diese Gegenden waren jeweils bestimmte „Landgersten“ typisch, die aber letztlich Gemische von biologisch recht verschiedenen Formen darstellten. Sie unterschieden sich im Pflanzen- und Ährenwuchs, ja sogar in der Reife. Sie wurden im Laufe der Jahrzehnte durch neugezüchtete Gerstensorten ersetzt, die heute für den Braugerstenanbau und den Markt bestimmend sind.

Dennoch ist neben der Sorte auch die Herkunft von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Die sortenbedingten Eigenschaften der Gerste werden nämlich alle mehr oder weniger auch von den umweltbedingten Gegebenheiten wie Bodenverhältnisse, Klima, Düngung usw. mit beeinflusst. So vermögen oftmals charakteristische Gerstensorten eines bestimmten Landes in einem anderen Gebiet ihre günstigen Eigenschaften nicht bzw. nicht voll zu entfalten. Die Vegetationszeit und das Klima während derselben spielen eine bedeutsame Rolle für den Eiweißgehalt, die Mehlkörperstruktur, das Enzymbildungsvermögen, kurz,

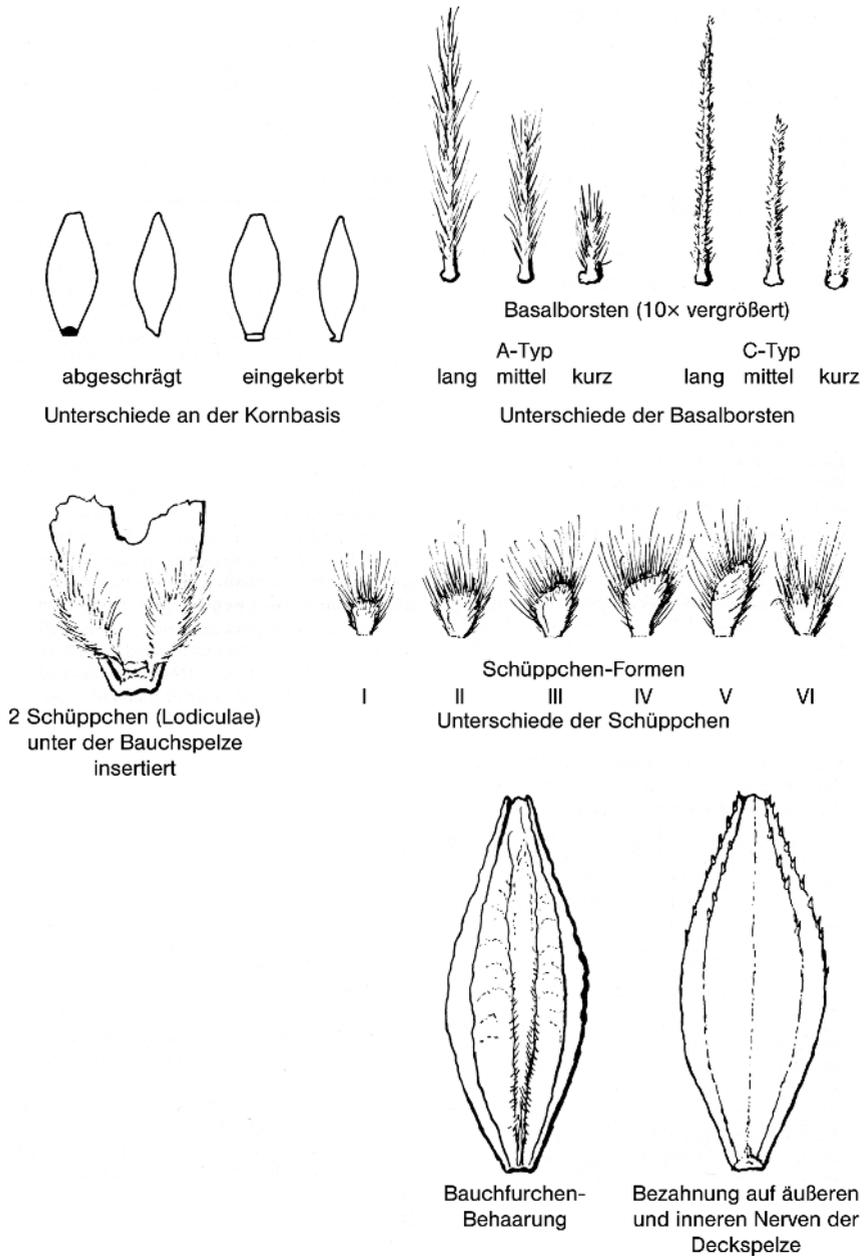


Abb. 1.1 Äußere Merkmale von Braugersten.

die spätere Qualität und die Verarbeitungsfähigkeit der Gersten. Die Witterung bei Abreife und Ernte bestimmen die Keimfreudigkeit des Gutes.

## 1.2

### Gerstenanbau

#### 1.2.1

#### Die Entwicklung der Gerste

Die *Aussaat* der Gerste soll in Abhängigkeit von Klima und Boden möglichst früh erfolgen (in Deutschland Mitte bis Ende März), da hierdurch die Voraussetzung für eine lange Vegetationszeit geschaffen wird. Die *Saatmenge* beträgt durchschnittlich 150 kg/ha. In der modernen Landwirtschaft wird heute aber überwiegend mit Körnern pro m<sup>2</sup> gerechnet. Je nach Saatzeitpunkt und gewünschter Bestandesdichte (Ähren je m<sup>2</sup>) beträgt die Aussaatstärke 250–450 Körner pro m<sup>2</sup>. Die Bestandesdichte sollte zur Erreichung eines maximalen Ertrages bei gleichzeitiger Bewahrung eines hohen Vollgersteanteils zwischen 600 und 800 Ähren pro m<sup>2</sup> betragen. Die Reihenentfernung sollte nicht mehr als 14 cm betragen [10, 11].

Da die Gerste bei Temperaturen von über 5°C keimt, bilden sich bei einer Lufttemperatur von 7–9°C und einer Bodentemperatur von ca. 6°C im Laufe von 3–4 Tagen Wurzeln; der Blattkeim erreicht nach 6–8 Tagen die Erdoberfläche und bildet dicht unterhalb derselben einen Bestockungsknoten, aus dem neben dem primären Halm noch mehrere sekundäre Halme hervortreten. Die „Bestockung“ ist stark bei geringer Saatlänge, tiefer Temperatur, hoher Feuchte und kräftiger Düngung. Aus dem Bestockungsknoten entwickeln sich die sog. Kronen- oder Adventiwurzeln, die das Hauptwurzelsystem bilden. Der zweite Knoten bildet sich nach einem nur wenige Millimeter langen Halmglied aus. Dieses, wie auch das verhältnismäßig kurze folgende Halmglied ist sehr elastisch. Jedes Halmglied ist etwa so lang wie die Summe der darunterliegenden; das sechste trägt meist die Ähre. Die Blätter, die sich aus den Knoten entwickeln, bestehen aus Blattspreite und Blattscheide. Die erstere wächst aus dem Knoten und dient als Stütze für die Zwischenglieder (Internodien). Die aufeinanderfolgenden Blattspreiten stehen sich 180° gegenüber. Die Dicke der Halmwandung nimmt von unten nach oben ab. Die einzelnen Entwicklungsstadien der Gerste zeigt Abb. 1.3a (s. Abschnitt 1.2.9).

Das Strecken der Triebe bis zur Ausbildung der Blütenstände wird als „*Schossen*“ bezeichnet. Das Austreten der Ähre aus der Blattscheide stellt einen genau erfassbaren Abschnitt, das „*Ährenschieben*“, dar.

Die Gerste blüht in der Regel Anfang bis Mitte Juni; die *Blüte* dauert 8–10 Tage, sie verlängert sich aber bei Regenwetter. Bei der Befruchtung platzen die Antheren in der Regel vor dem Öffnen der Blüte, so dass die Kornbildung zu meist auf Selbstbefruchtung zurückzuführen ist.

Die Nährstoffzufuhr durch die Wurzeln der Gerstenpflanze kommt bereits einige Wochen vor der Reife zum Erliegen. Um so stärker setzt die Einwanderung der in den Halmen, Scheiden, Blättern und Spelzen vorhandenen löslichen Stoffe in die Frucht ein. Ihr zunächst noch halbflüssiger Inhalt wird fester, das Chlorophyll verschwindet und es tritt die gelbe Farbe der Reife auf. Mit vollendeter Stoffeinlagerung erfolgt eine Umsetzung der niedermolekularen Produkte zu hochmolekularen Eiweißen, Fetten und Kohlenhydraten.

Es sind vier Reifestadien zu unterscheiden, die allgemein aus den Mittelkörnern der Ähre festgestellt werden und die auch zahlenmäßig als Vegetationsstadium ihren Ausdruck finden (s. a. Abschnitt 1.2.9):

- a) *Grün- oder Milchreife* (Veg.-Stadium 75): Das Korn hat seinen größten Umfang erreicht, da bereits alle Zellen gebildet sind. Deren Inhalt ist noch dickflüssig und milchartig; Spelzen und Bestand sind noch grün. Die Eiweißeinlagerung ist in den Monaten Mai und Juni am stärksten, es nimmt jedoch bei fortschreitender Stärkeeinlagerung der relative Anteil der Kohlenhydrate zu. Die Zeit der Milchreife ist etwa Ende Juni bis Anfang Juli.
- b) *Gelbreife* (Veg.-Stadium 85): Trotz weiterer Stoffeinlagerung schrumpft das Korn etwas; es ist zäh und knetbar. Die gelbe Reifefarbe stellt sich ein, die Spelzen werden strohfarbig. Das Korn ist trotzdem leicht über den Fingernagel zu biegen.
- c) *Vollreife* (Veg.-Stadium 90): In der letzten Woche wandern noch Stärke und auch etwas Eiweiß ein; das Korn schrumpft jedoch weiter und wird hart und zäh. Der Halm beginnt abzusterben, auch die oberen Knoten schrumpfen ein. In diesem Stadium, das 6–7 Wochen nach dem Ährenschieben gegeben ist, kann die Gerste geerntet werden (Ende Juli bis Anfang August).
- d) *Totreife* (Veg.-Stadium 95): Der Inhalt des Kornes ist vollkommen hart und damit bruchempfindlich. Stoffliche Umwandlungen erfolgen nicht mehr. Es besteht die Gefahr des Ährenknickens. Trotzdem ist dieser Zeitpunkt für den Mähdrusch am günstigsten [12].

Nach dem Überschreiten der Milchreife vermindert sich in der Regel die vorher bereits vorhandene Keimbereitschaft des Embryos. Die damit eingeleitete Phase der Keimruhe erreicht bis zur Vollreife ihr Maximum, wobei erhebliche Sortenunterschiede bestehen. Auch die Witterungsbedingungen (besonders die Temperaturen) während der Abreife spielen eine erhebliche Rolle. Wie noch zu zeigen sein wird, sind die Ursachen der Keimruhe sehr komplex (s. Abschnitt 3.4.1). Neben hormonalen Substanzen (Abscisin) im Embryo, die als Antigibberelline aufgefaßt werden können, haben auch keimhemmende Wirkstoffe phenolischer Natur in den Spelzen und in der Fruchtschale sowie die Struktur der Frucht- und Samenschale eine Bedeutung. Die Dauer der Keimruhe ist abhängig von dem Zeitraum, der zum Abbau der keimhemmenden Effekte erforderlich ist. Dabei kann der schon abklingenden primären Keimruhe eine sekundäre Keimruhe folgen. Auf die Keimruhe des Getreidekorns kann auch durch die Lagerbedingungen entscheidend Einfluß genommen werden. Das Stadium nach Beendigung der Keimruhe wird als Vegetationsstadium 99 bezeichnet [13].

Die sogenannte Notreife tritt ein, wenn z. B. durch Trockenheit die Reifeprozesse vorzeitig abgebrochen werden. Dies äußert sich in einem geringeren Stärke- und höheren Eiweißgehalt. Die enzymatischen Aktivitäten sind noch teilweise gegeben, die Keimruhe ist nur wenig ausgeprägt.

Ein harmonischer Verlauf des Wachstums und der Reife ist für eine gute Braugerstenqualität von großer Bedeutung. Bei günstigen Boden- und Klimabedingungen wird diesen Anforderungen in unseren Breiten in der Regel entsprochen.

### 1.2.2

#### **Ansprüche an Klima und Boden**

Die Sommergerste ist die Kulturart mit der größten ökologischen Streubreite. Die hohe Blattbildungsrate und die schnelle Kornbildung sowie ein relativ geringer Wasserbedarf ermöglichen es, dass auch in kurzen Vegetationszeiten und bei geringer Wasserverfügbarkeit ansprechende Erträge realisiert werden können. Daher ist die Sommergerste in den Mittelgebirgslagen eine bevorzugte Fruchtart und in der Lage, mit der Wintergerste zu konkurrieren. Auch Frost bis  $-6^{\circ}\text{C}$  kann von der Sommergerste in der Bestockungsphase verkraftet werden.

Die geringe Wasserabgabe über die Blattfläche im Vergleich zu anderen Getreidearten erklärt den geringen Wasserbedarf. Dieser liegt je 100 kg/ha Ertrag bei 2,5–3,0 l/m<sup>2</sup>. Bei einer Wasserverfügbarkeit von 150 l/m<sup>2</sup> durch Bodenwasservorrat und Niederschläge während der Vegetationszeit, kann sich der Ertrag auf 50–60 dt/ha belaufen.

Das Ertragsniveau wird maßgeblich von der Vegetationsdauer beeinflusst. Bei einer Dauer von 110 Tagen sind Kornerträge von 60 dt/ha möglich, bei 140 Tagen können über 80 dt/ha erzielt werden. Die Vegetationsdauer wird vom Aussattermin, von der Temperatur, vom Wasserstreß und von der Nährstoffversorgung beeinflusst. Je früher die Aussaat stattfindet, desto länger die Vegetationsdauer. Höhere Temperaturen führen erst ab  $35^{\circ}\text{C}$  zur Notreife und somit zu einer Verkürzung der Vegetationsperiode. Wasserstreß beschleunigt die Abreife. Ein Mangel an Nährstoffen beschleunigt die Entwicklung während des Schossens und während der Kornausbildung.

In der Zeit nach der Aussaat und vor dem Schossen findet die Bestockung statt. Sie bestimmt die Anzahl der ährentragenden Halme. Eine kühle Witterung führt zu einer langsamen, aber stabilen Entwicklung von Seitentrieben mit Ährchenanlagen. Zu hohe Temperaturen führen zu einem schnelleren Übergang in das Schossen und somit zu einer geringeren Bestockung.

Der Übergang in die Schossphase wird durch die Temperatursumme bestimmt. Diese beträgt bei Sommergerste 500 °C-Tage ab dem Feldaufgang (die Summe der Durchschnittstemperatur aller Tage, an denen diese mindestens  $6^{\circ}\text{C}$  beträgt).

Dennoch ist ein zeitiges Frühjahr wünschenswert, um eine baldige Aussaat der Sommergerste zu ermöglichen. Nach der Saat ist eine feuchte, nicht zu kühle Witterung günstig. Während der Zeit des Schossens sowie kurz vor und nach dem Ährenschieben ist ein hoher Wasser- und Nährstoffbedarf gegeben (Ende Mai – Anfang Juni), der bei kühler Witterung eine gleichmäßige Entwicklung fördert. Trockenes Wetter beim Ährenschieben kann auf leichten Böden

ein Steckenbleiben des Wachstums zur Folge haben, das zu Ertragsminderungen und u.U. zu einem geringeren Brauwert der Gerste führt. Vom Ährenschieben ab soll warmes und trockenes Wetter vorherrschen, um eine gute Assimilationsleistung und damit die Entwicklung zu extraktstarken und keimfähigen Gersten zu ermöglichen.

Während mehrzeilige Sommer- und Wintergersten auf geringeren Bodenqualitäten befriedigende Vegetationsbedingungen vorfinden, bevorzugt die Braugerste aufgrund ihres schwachen Wurzelsystems einen lockeren, milden, möglichst kalk- und humushaltigen, garefähigen Lehmboden sowie eine mäßige Feuchtigkeit von 400–600 mm Jahresniederschlag. Es ist jedoch die Eignung des Bodens vom jeweils herrschenden Klima abhängig: So brauchen Anbaulagen mit guten und schweren Lehm- bzw. Lößlehmböden ein möglichst trockenes Klima, damit sich der Boden ausreichend erwärmen und mit Luft versorgen kann. Eine gute Wasserhaltefähigkeit des Bodens ist bei Braugerste ein entsprechender Ersatz für Niederschläge. Je leichter und durchlässiger ein Boden ist, desto reichlicher können die Niederschläge sein (800–900 mm). So wachsen auch auf Muschelkalk- und Juraböden ausgezeichnete Braugersten, während sehr leichte Böden und Sandböden in Trockengebieten sowie sehr schwere tonige Böden in Niederschlagsgebieten für den Braugerstenanbau ungeeignet sind, wie auch Braugerste gegen Verkrustung der Böden empfindlich ist [3, 14].

Die Sommergerste wurde in den letzten Jahren aus ihren klassischen Anbaugebieten z.T. durch Wintergerste und Weizen verdrängt und ist jetzt stärker auf leichteren Böden und in höheren Lagen zu finden [15].

Dennoch mußte die Braugerste aus wirtschaftlichen Überlegungen (z.B. Maisanbau) auch aus diesen Gebieten weichen.

Klima und Bodenbeschaffenheit beeinflussen nicht nur den Zeitpunkt der Aussaat der Gerste, sondern auch den der Ernte. Die durch beide Daten bestimmte *Vegetationszeit* hat einen Einfluß auf die Mälzungs- und Brauqualität der Gerste. Kurze Vegetationszeiten (100–112 Tage), hervorgerufen durch späte Aussaat, durch heißes und trockenes Wetter während des Aufwuchses und nach der Blüte bis zur Reife, erbringen eiweißreichere Gersten mit geringen Extraktgehalten, niedriger Enzymkapazität und führen so zu knapp gelösten Malzen, die eine Reihe von Verarbeitungsschwierigkeiten während der Bierbereitung verursachen können. Eine lange Vegetationszeit (125–140 Tage), wie sie bei feuchter, kühler Witterung – vor allem auch im Bereich maritimen Klimas – resultiert, liefert zwar Gersten von längerer Keimruhe und entsprechender Wasserempfindlichkeit; diese sind jedoch meist eiweißärmer, extraktstärker und enzymreicher und führen in der Regel zu hochgelösten Malzen. Es wurde sogar eine klare Abhängigkeit zwischen Vegetationszeit und dem Gehalt der Malze an Endo-Enzymen (s. Abschnitt 4.1.4.3) sowie dem Niveau einiger wesentlicher Malzanalysendaten gefunden [16].

Aus diesen Gegebenheiten leitet sich auch die über den Sorteneinfluß dominierende oder diesen verstärkende Wirkung des Anbauortes ab [17–19].

## 1.2.3

**Die Fruchtfolge**

Sie ergibt sich aus der Notwendigkeit, in der Landwirtschaft eine Reihe von Früchten nebeneinander anzubauen, um die anfallenden Arbeiten zu verteilen und um das Risiko der wechselnden Jahreswitterung, der Pflanzenseuchen, des Schädlingsbefalls sowie der jeweils arteneigenen Verunkrautungsneigung abzuschwächen. Es hat sich erwiesen, dass eine bestimmte Anbaufolge in der Felderwirtschaft aus Gründen der Gesundheit von Boden und Pflanze erforderlich ist. Wenn möglich, soll die „Vorfrucht“ nicht nur unschädlich für die folgende Frucht sein, sondern sogar eine ertragssteigernde Wirkung haben.

Die Gerste ist in der Fruchtfolge eine mit sich selbst mäßig verträgliche Pflanzenart [14], wobei diese Eigenschaft bei Sommergerste wesentlich ausgeprägter auftritt als bei Wintergerste. Sie wird vorwiegend nach Winterweizen oder Winterroggen angebaut. Nur in einzelnen Regionen mit durchlässigen, leichteren Böden findet Braugerste noch eine günstige Folge nach Hackfrüchten (Futterrüben, Kartoffeln). Hülsenfrüchte und Klee sammeln Stickstoff und sind daher als Braugerstenvorfrucht mit Ausnahme stickstoffarmer Böden ungeeignet. Die Gersten würden hier zu eiweißreich und neigen darüber hinaus zum „Lagern“ [10]. Heute überwiegt Weizen als Vorfrucht. Es ist unter bestimmten Bodengegebenheiten sogar möglich, Sommergerste nach Weizen zweimal nacheinander als sog. „abtragende Frucht“ anzubauen.

Die weniger vorfrucht- und saatzeitempfindliche Wintergerste kann gut nach Raps, Hülsenfrüchten und Frühkartoffeln, aber auch noch mit Erfolg nach Weizen angebaut werden. Sommer- und Wintergerste sind jedoch ihrerseits ungünstige Vorfrüchte für andere Getreidearten.

## 1.2.4

**Die Düngung**

Nachdem die Gerste ein sehr zartes Wurzelsystem hat, welches nicht tief in den Boden eindringt, müssen die notwendigen Nährstoffe ausreichend und in einer leicht aufnehmbaren Form zur Verfügung stehen. Die relativ kurze Vegetationszeit der Gerste erfordert es auch, dass diese Nährstoffe vorzeitig vorhanden sind.

Die *Stickstoffgabe* kann relativ hoch sein (früher 30 kg/ha, heute 60–80 kg/ha), wenn diese nicht zu spät ausgebracht wird, ausreichend Kali und Phosphor vorhanden sind und standfeste Gerstensorten zur Aussaat kamen. Auch Bodenbeschaffenheit, Vorfrucht und Klima spielen bei der Bemessung der Stickstoffgabe eine Rolle. Die nicht ausgewaschenen Stickstoffreserven des Bodens üben einen bedeutsamen Einfluß auf den späteren Eiweißgehalt der Gersten aus. Bodenuntersuchungen dienen u.a. der Erfassung des Vorrats an mineralisiertem Stickstoff ( $N_{\min}$ ), der im Verein mit der Berücksichtigung relevanter Witterungselemente und der einschlägigen Bodenkennzahlen einen Hinweis gibt, wieviel Stickstoff noch eingesetzt werden muß, um Ertrag und Qualität günstig zu gestalten [20]. Der Temperaturverlauf im Monat Januar vermag Hinweise zu

geben: niedrige Temperaturen unterbinden Umsetzungen im Boden, wodurch vergleichsweise höhere Eiweißgehalte hervorgerufen werden können. Es sollten somit zur Bemessung der Stickstoffdüngung u. a. die Wintertemperaturen als Beurteilungsmerkmal herangezogen werden [19]. Im maritimen Klima werden höhere N-Gaben vertragen als im kontinentalen Bereich. Je reichlicher und je später der Stickstoff als Kopfdünger zum Einsatz kommt, um so höher wird der Eiweißgehalt der Gerste.

Phosphor (50–60 kg/ha  $P_2O_5$ ) fördert die Bestockung und den Vollgerstetrug. Dies ist insbesondere auf Standorten mit langsamer Erwärmung im Frühjahr und mit Frühjahrstrockenheit der Fall.

Auf den gleichen Standorten bewährt sich auch eine gute *Kalium*versorgung, um den Streß durch Trockenheit abzumildern. Eine hohe Kaliumversorgung wirkt sich durch eine intensive Stärkeeinlagerung positiv auf das spezifische Gewicht der Gerste aus. Die empfohlene Menge liegt bei 120–140 kg/ha  $K_2O$ . Weiter empfiehlt sich eine Magnesiumdüngung von 30–40 kg/ha MgO.

Kalk: Gerste reagiert empfindlich auf niedrige pH-Werte, daher ist der Versorgung mit Kalk besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Ein zu hoher pH-Wert führt zu einer Ertragsdepression. Dies ist auf Lehmböden ab pH 6,5 und bei Sandböden erst ab pH 6,0 der Fall. Es wird empfohlen, 500–1000 kg/ha CaO während der Saatbettbereitung auszubringen. Durch die Kalkung wird aber die Verfügbarkeit von Spurenelementen wie z. B. Mangan herabgesetzt, so dass hier mit einer Blattdüngung zu reagieren ist. Ein hinreichender Kalkgehalt im Boden macht die Gerstenspelze fein [10].

Des weiteren spielen noch einige andere Mineralien eine wichtige Rolle.

Eine Übersicht vermittelt Tab. 1.1.

Durch sachgemäße Düngung konnten die Erträge nicht unwesentlich gesteigert werden. Sie betragen in günstigen Lagen über 50 dt/ha, in maritimen Anbaugebieten über 60 dt/ha.

### 1.2.5

#### Pflege der Gerste während des Aufwuchses

Sie beinhaltet die mechanische Bearbeitung des Bodens zum Zwecke der Lockerung und der Unkrautbekämpfung. Unkräuter können auch durch sachgemäße Düngung und durch entsprechende Fruchtfolge sowie durch Einsatz chemischer Mittel (meist in Form von Spritzmitteln) bekämpft werden.

Tab. 1.1 Ausreichende Nährstoffgehalte für Sommergerste [22].

Stadien	N	P	K	Ca	Mg	S	Mn	Zn	Cu	Bo	Mo
	in % der TS						in ppm (g/kg TS)				
EC30/31	2,8–5,0	0,35–0,60	3,0–5,5	0,50–1,00	0,15–0,30	>0,4	30–100	6–12	20–60	0,1–0,2	6–12
EC37	2,0–4,0	0,3–0,5	2,5–4,5	0,45–1,00	0,12–0,30	>0,35	25–100	5–10	15–60	0,1–0,3	5–10

### 1.2.5.1 Krankheiten und Schädlinge

Gegen *Insektenschädlinge* wie Drahtwurm, Fritfliege, Engerlinge, Getreidehalmfliege erbringt das Beizen des Saatgutes eine genügende Sicherheit. Einige *Pilzkrankheiten* werden ebenfalls durch Beizen unterdrückt wie z. B. Hartbrand und Streifenkrankheit.

Mehltau gilt heutzutage als eine der am einfachsten zu bekämpfenden Pilzkrankungen, da sie leicht zu erkennen ist und bestimmte Fungizide erfolgversprechend eingesetzt werden können. Moderne Braugerstensorten weisen meist das sehr effektive mlo-Resistenz-Gen auf.

Eine immer häufiger auftretende Krankheit ist Rhynchosporium. Sie tritt verstärkt unter feuchten Bedingungen auf und ist schwer zu bekämpfen, da sie kaum frühzeitig erkennbar ist. Vereinzelt haben neue Sorten eine genetische Resistenz, die hier einen sehr guten Schutz bietet.

Weitere Krankheiten, die immer stärker in den Fokus rücken, sind Netzflecken und Ramularia. Resistente Sorten sind nicht bekannt, es gibt aber Sorten, die weniger anfällig sind.

Einen Überblick über die Resistenzen bzw. Toleranzen der meist verbreiteten deutschen Sorten (seit Zulassungsjahr 1996) gibt Tab. 1.2.

Auch dem in feuchten Jahren auftretenden *Gelbrost* kann durch entsprechende Züchtung begegnet werden.

Der *Zwergrost* tritt gegen Ende der Vegetationszeit auf und kann vor allem in trockenen Jahren Ertragsschäden bewirken.

Tab. 1.2 Krankheitsbonitur (BSA 2009) der am meisten verbreiteten Sorten.

Sortenbezeichnung	Jahr der Zulassung	Mehltau	Netzflecken	Rhynchosporium	Zwergrost
Grace	2008	4	4	5	4
Streif	2007	2	5	5	4
Quench	2006	2	5	4	6
Marthe	2005	2	4	5	5
Sebastian	2005	6	4	5	3
NFC Tipple	2004	2	4	5	3
Belana	2003	5	4	5	4
Braemar	2002	2	5	6	4
Annabell	1999	7	5	6	5
Pasadena	1998	5	5	6	3
Barke	1996	2	5	5	4
Scarlett	1996	8	5	5	–

1 = fehlend, 2 = sehr gering bis gering, 3 = gering, 4 = gering bis mittel, 5 = mittel, 6 = mittel bis stark, 7 = stark, 8 =stark bis sehr stark, 9 = sehr stark.

### 1.2.5.2 Lagerung der Gerste

Die Lagerung der Gerste, d.h. ein Niederlegen der Halme zu den verschiedensten Zeitpunkten der Vegetation, ist von großer wirtschaftlicher und qualitativer Bedeutung. Gelagerte Bestände bringen im Durchschnitt niedrigere Erträge als aufrechtstehende; die Qualität wird beeinträchtigt, da der Transport der Nährstoffe und Assimilate gehemmt oder zeitenweise unterbrochen werden kann. Schlechte Kornausbildung und ein höherer Anteil an Schrumpf- und Schmachtkörnern sind die Folge, ebenso niedrigere Hektoliter- und Tausendkorngewichte. Ferner bieten liegende Getreidebestände pilzlichen Schädlingen, insbesondere Schwärzepilzen, gute Entwicklungsmöglichkeiten. Lagerfrucht entsteht unter bestimmten klimatischen Bedingungen (reichlich Niederschläge), die in Verbindung mit hierfür unzureichender Düngung (z. B. zuviel Stickstoff) eine schlechtere Ausbildung der Halmfestigungsgewebe hervorrufen können. Eine zu hohe Saatgutdichte kann infolge mangelnder Lichteinwirkung die unteren Halmteile schwächen und eine geringere Wurzelentwicklung zur Folge haben. Die Vorfrucht hat dagegen nur einen indirekten und verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Standfestigkeit. Leguminosen wirken jedoch lagerfördernd.

Die Sorte wirkt sich in verschiedenerlei Hinsicht aus, so auf Wurzelausbildung, die Strohstärke, Bestockungsfähigkeit, auf Halmaufbau und Halmgliederung und auf die chemische Zusammensetzung der Pflanze.

Eine gute Standfestigkeit haben kurzstrohige Gersten. Das Merkmal der Kurzstrohigkeit kann auch durch Halmverkürzungsmittel dargestellt werden. Während CCT (Chlorcholinchlorid) bei Gerste keine Wirkung zeigte [23, 24], waren Präparate auf Ethylenbasis positiv, vor allem bei Wintergersten.

## 1.2.6

### Besondere Anbautechniken

#### 1.2.6.1 Integrierter, kontrollierter und ökologischer Anbau [25]

Aus Gründen des Schutzes von Verbrauchern und Umwelt wurden die im Abschnitt 1.2 geschilderten Methoden des Gerstenanbaus modifiziert. Bei Anbauverträgen werden heutzutage folgende Anbaugegebenheiten unterschieden:

„Integrierter Anbau“: Er stimmt die Standortgegebenheiten und die Produktionstechniken so aufeinander ab, dass bei hoher Umweltschonung ein höchstmögliches ökonomisches Ziel erreicht wird. Diese Anbaumethode schont die Umwelt, doch die ökonomischen Gesichtspunkte dominieren in der Anwendung dieses Anbausystems. Integrierter Braugerstenanbau ist z. B. in Bayern Standard.

„Kontrollierter Vertragsanbau“ ist integrierter Anbau, wobei zwischen den Vertragspartnern vereinbarte Anbauregeln durch neutrale Stellen kontrolliert werden. Auch hier wird das Ziel verfolgt, mit vertretbaren ökonomischen Ergebnissen umweltschonend zu produzieren.

„Ökologischer Anbau“ verzichtet weitgehend auf den Einsatz chemischer Betriebsmittel auf der Gesamtfläche des Betriebes. Ökologische Belange haben Priorität.

Rohstoffe aus dem ökologischen Anbau sind die Voraussetzung zur Herstellung von sog. „Öko-Bieren“.

### 1.2.6.2 Mischgerstenanbau

Der Gedanke ist, nicht nur eine hochwertige Braugerstensorte, sondern ein Gemisch aus 4–5 technologisch gleichwertigen Sorten anzubauen. Damit sollen Schimmelpilz-, Bakterien- und andere Infektionen auf dem Feld abgeschwächt oder gar vermieden werden. Es ergibt sich nämlich von Sorte zu Sorte eine geringere Bestandsdichte und damit je nach Resistenz bzw. Toleranz der jeweiligen Sorten eine geringere Befallsneigung.

Es ergaben sich Ertragsvorteile im Mischanbau von 0,4–3,3 dt/ha gegenüber den Mittelwerten beim Einzelsortenbau. Die beste Einzelsorte erreichte jedoch um 1,4 dt/ha mehr als der Mischanbau.

Weiterhin wurde bei den Mischsorten auf eine Fungizidbehandlung verzichtet und gegenüber dem Einzelsortenbau um 32–45% weniger Pilzbefall festgestellt, wodurch ein Mehrertrag von 1,2 dt/ha resultierte. Dies konnte aber eine zusätzliche Anwendung von Fungiziden nicht entbehrlich machen, da diese immerhin einen Mehrertrag von 4–8 dt/ha vermittelte. Der Sortenmischeffekt wurde gegenüber der Fungizidwirkung überschätzt [26–29].

Es war eine größere Breitenresistenz der Mischung gegeben, es bestand eine geringere Gefahr von frühzeitigem Resistenzeinbruch.

Das Mälzungsverhalten und die resultierende Malzqualität waren bei den Sortenmischungen vergleichbar mit den Mittelwerten aus sortenreinen Gersten [30]. Es zeigte sich sogar, dass die Malze aus Mischsortenanbau günstigere Ergebnisse erzielten als Malze, die aus einer Mischung der eigenständigen Sorten hergestellt worden waren. Sie übertrafen weiterhin entsprechende Mischungen aus getrennt gemälzten, dann aber verschnittenen sortenreinen Malzen [31]. Dies ist insofern erklärbar, als identische Wachstumsbedingungen einen größeren Einfluß auf die letzte Malzqualität ausüben als die verschiedenen Sortencharakteristiken.

Diese Ergebnisse vermochten jedoch keine Einführung in die landwirtschaftliche Praxis zu bewirken (mit Ausnahme der damaligen DDR), da Organisationsfragen wie z.B. der Aufnahme und Lagerung dieser Ware, die Trennung der Partien über die Mälzerei bis zu den verarbeitenden Brauereien nicht gelöst waren und letztlich unkontrollierbare Verhältnisse befürchtet wurden. Man denke dabei auch an die analytische Kontrolle des Spektrums der angebauten Sorten (s. Abschnitt 1.1).

### 1.2.7

#### Die Gerstenernte

Nach der alten Erntemethode sollte die Gerste in der Totreife geschnitten werden, in Puppen gut austrocknen und nach dem trockenen Einbringen in der Scheune 4–6 Wochen liegen, damit sie im ungedroschenen Zustand einen

Schwitzprozeß durchmachen konnte. Hierdurch erreichte die Gerste die volle Mälzungsreife, d.h. sie überwand die Keimruhe. Meist wurden jedoch aus arbeitstechnischen Gründen die Gersten mit Gras- oder Bindermähern zu früh geschnitten, so dass das Vegetationswasser durch längeres Stehen in Puppen abgegeben werden mußte. Ein zu frühes Einfahren barg die Gefahr, dass die Gerste über den üblichen Schwitzprozeß hinaus sich stark erhitze, braunspitzig wurde und in Geruch und Keimfähigkeit litt. Bei guter Austrocknung auf dem Feld war diese Gefahr nicht gegeben, selbst nicht bei nachfolgender Beregnung, da dieses „Quellwasser“ wieder leicht abgegeben wurde.

Beim Mähdrusch muß der Schnitt zum Zeitpunkt der Totreife erfolgen, eine Voraussetzung, die deswegen erfüllbar ist, weil die meisten Braugerstensorten gegen Halmknicken und Kornausfall weniger empfindlich sind. Nachdem in der Totreife keine Wasserführung zwischen Pflanze und Korn mehr besteht, ist der Wassergehalt der Gerste nur mehr von Außeneinflüssen abhängig. Es soll daher beim Mähdrusch sowohl der Wassergehalt der Körner als auch die herrschende Luftfeuchte beobachtet werden, um bei sehr trockener Gerste eine Beschädigung des Gutes zu vermeiden.

Wenn auch bei der Ernte zur Zeit der Totreife die natürlichen Trocknungsgegebenheiten weitgehend ausgenützt werden, so kann sich jedoch bei feuchter Witterung ein Wassergehalt von 17 bis 20% ergeben. Dieser wird am besten unmittelbar nach dem Drusch auf 14–15% künstlich abgesenkt, da nur unter dieser Voraussetzung die Gerste während des Erfassungszeitraumes gefahrlos gelagert werden kann. Kurz nach der Ernte, infolge der bei der Nachreife auftretenden Feuchtigkeitsabscheidung bedarf es einer zusätzlichen Lüftung oder Umlagerung (s. Abschnitt 3.4.3).

Unter diesen Voraussetzungen gelingt es, auch unter den Gegebenheiten des Mähdruschs einwandfreie Braugerste zu erzielen. Die Kornverluste sind bei Mähdrusch geringer als bei den alten Methoden (bis 150 kg/ha).

Der *Hektarertrag* schwankt zwischen 5 dt – bei ungünstigen Anbauverhältnissen (Entwicklungsländer) und geringer Bearbeitung – und 80 dt in den besten Lagen und bei hoher Anbaukultur. In den Braugerstengebieten Europas werden im Durchschnitt 30–50 dt/ha erreicht. Winterbraugersten liegen um 10–15% höher.

## 1.2.8

### Die Gerstenzüchtung

Die Züchtung neuer Braugerstensorten hat zum Ziel:

- a) Landwirtschaftliche Faktoren: Resistenzen bzw. Toleranzen gegen Krankheiten und Schädlinge (damit weniger Pflanzenschutzmaßnahmen durchgeführt werden müssen, was eine wirtschaftlichere Produktion erlaubt), Standfestigkeit und Ertrag sind die klassischen Zuchtziele aus Sicht der Landwirtschaft. Durch die Diskussion um den Klimawandel ist der Aspekt der Trockenstresstoleranz hinzugekommen.
- b) Mälzungs- und brautechnologische Faktoren: niedriger Eiweiß-, hoher Extraktgehalt, eine klimabezogene Keimruhe, gute Kornausbildung, niedriger Spelzengehalt, gute Lösungseigenschaften (Cytolyse, Proteolyse, Amylolyse), gute Braueigenschaften, einwandfreie Bierqualität.

Das ursprünglichste und einfachste Verfahren zur Züchtung einer Gerstensorte ist die Pflanzenauslese (Formenkreistrennung). Sie ging von den Landsorten aus, wie sie seit langem in den bekanntesten Braugerstenlagen angebaut wurden, so z. B. an der Saale, in der Pfalz, in Franken oder Niederbayern. Diese Landsorten enthielten naturgemäß eine Fülle von unterschiedlichen Gerstenformen: lang- und kurzährige, locker- und dichtährige, grob- und feinspelzige, früh- und spätreife Formen. Diese wurden nun durch Auswahl voneinander getrennt, die Körner der Auswahlpflanzen in gut vorbereitete gleichmäßige Böden ausgelegt und während der Vegetationsperiode auf Wuchseigentümlichkeiten, Anfälligkeit für Krankheiten und Standfestigkeit geprüft und ungeeignete Gersten ausgeschieden. Diese Arbeiten, die jahrelang wiederholt werden müssen, werden „Züchtung durch Formen- oder Linientrennung“ genannt, wobei unter „Linie“ jeweils die Nachkommenschaft einer homozygoten Pflanze zu verstehen ist.

Mit Hilfe dieser einfachen Formenauslese wurde eine Reihe hervorragender Braugerstensorten gewonnen, die jahrzehntelang Anbau fanden, z. B. die „Hado-gerste“, die eine Auslese aus „Hanna“ darstellte.

Durch eine Auslese von Pflanzenformen können jedoch keine neuen Sorten mit noch gesteigerter Leistungsfähigkeit erhalten werden. Dies war erst durch *Züchtung mittels Kreuzung* möglich, da diese es erlaubte, die wertvollen Eigenschaften verschiedener Sorten in einer neuen Pflanze zu vereinigen. Die Züchtung durch Kreuzung erfordert die Kenntnis der Vererbungsgesetze, der Eigenschaften der zu kreuzenden Eltern und der überhaupt erreichbaren Zuchtziele. Es bedarf langjähriger mühsamer Kleinarbeit zur Erzeugung von Zuchtpflanzen, die die gewünschten guten und wertvollen Eigenschaften der Eltern vereinigen. Die bewährten Sorten „Isaria“ und „Wisa“, von denen die erstere in den Jahren vor und nach dem Kriege und die letztere von 1955–1967 im Braugerstenanbau dominierte, waren noch aus einfachen Kreuzungen hervorgegangen, wogegen die heutigen Sorten das Ergebnis von Mehrfachkreuzungen darstellen. Hierdurch ist es möglich, in kürzerer Zeit die angestrebten Leistungs-, Qualitäts- und Gesundheitsmerkmale, die auf mehrere Varietäten verteilt sind, in einer Sorte zu vereinigen.

Der klassischen Pflanzenzüchtung von der Kreuzung, beginnend über die phänotypische Selektion des jungen Zellmaterials bis hin zu den Leistungs- und Qualitätsprüfungen an mehreren Versuchsorten kommt nach wie vor die größte Bedeutung für die Entwicklung von Braugerstensorten zu. Das Ziel ist es, hochertragreiche, gesunde Gersten zu züchten, die allen Anforderungen der gesamten Verarbeitungskette gerecht werden. Eine besondere Aufgabe für die Züchter stellt die Entwicklung von Sorten mit einer großen ökologischen Streubreite dar, die nicht nur der Globalisierung der Märkte, sondern auch den Veränderungen des Klimas gerecht werden müssen.

Der Fortschritt in der Biotechnologie ermöglicht neue Zuchtmethoden für die Gerste, die zum einen eine Beschleunigung der Züchtung erlauben und eine höhere genetische Reinheit. Die sogenannte Dihaploidtechnologie ermöglicht eine Sortenreinheit von neuen Kreuzungen innerhalb kürzester Zeit. Hinzu

kommt die Markertechnologie, um neue Eigenschaften schnell und zielgerichtet in gute Braugerstensorten einzüchten zu können.

Weitere Möglichkeiten, bestimmte Eigenschaften in eine Gerste einzubringen, bieten geeignete Mutanten als Kreuzungseltern. Zur Auslösung einer Mutation werden am häufigsten Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen sowie Ethylmethansulfonat, Diethylsulfat, Nitrosoharnstoff und Natriumazid angewendet [32].

Von brautechnologischer Bedeutung sind Mutanten, die durch genetische Blockierung die Biosynthese von Catechin und Proanthocyanidin (s. Abschnitt 4.1.10) im Gerstenkorn hemmen [33, 34]. Diese „Procyanidin-freien“ Gersten liegen, ausgehend von der Mutante ant 13-13 über die Sorte Gallant mit der nunmehr verbesserten Sorte Caminant in der dritten Generation vor. Die aus diesen Gersten hergestellten Malze vermitteln eine wesentliche Verbesserung der kolloidalen Stabilität des Bieres. Anfängliche Schwierigkeiten, die sich hinsichtlich Ertrag und Empfindlichkeit gegenüber ungünstigen Witterungsbedingungen wie auch durch unzulängliche Cytolyse beim Mälzen ergaben, konnten z. B. bei Caminant beseitigt werden. Die Anfälligkeit dieser Gersten gegen Mikroorganismenbefall (z. B. Fusarien, s. a. Abschnitt 1.6.1.3, 3.4.7) in feuchten Vegetationsperioden bedarf noch weiterer Überprüfungen, ebenso die grundlegende Frage der Bedeutung der Polyphenole für die Geschmacksstabilisierung des Bieres [35, 36].

Andere Mutanten zielen auf Gersten ab, die keine Lipoxygenase-Aktivität (LOX-1) besitzen. Über die Linie 112 wurde berichtet [619, 620], dass sie nur mehr 1/3 der Alterungskomponente des Bieres, des t-2-Nonenal (s. Abschnitte 4.1.8 und 9.2) einer konventionellen Gerste aufwies und so zu entsprechend geschmackstabileren Bieren führte. Befürchtungen, dass der Mangel an Lipoxygenase-Aktivität zu Pilz- und anderen Infektionen und damit zu Ernteausfällen Anlaß geben würde, konnten nicht bestätigt werden. Es waren in den agronomischen Eigenschaften (Aufwuchs, Ertrag, Krankheitstoleranz) sowie im Mälzungsverhalten und in der Malzqualität keine Unterschiede erkennbar [37].

*Gentechnologie* eröffnet neue Möglichkeiten, Gene von anderen Arten oder Gattungen in die Gerste zu transformieren, um so deren Eigenschaften zu verbessern. So gelang es, ein wohldefiniertes Gen von *Trichoderma reesei*, das für eine hitzestabile Endo- $\beta$ -Glucanase (s. Abschnitt 1.5.8.2) codiert, in eine Zellkultur einzuführen [38]. Das Malz aus einer derartigen Gerste verzeichnete einen rascheren Würzeablauf, niedrigere  $\beta$ -Glucangehalte in Würze und Bier sowie eine höhere Extraktausbeute. Hierbei stellt sich jedoch die Frage, wie weit der  $\beta$ -Glucanabbau beim Mälzen bzw. Maischen getrieben werden soll, da Glucan-dextrine bestimmten Molekulargewichts für die Vollmundigkeit des Bieres einen Beitrag leisten können. Das obengenannte Ergebnis zeigt, dass eine genetische Veränderung von Gerste wohl möglich ist, dass aber diese Technik noch nicht vollständig ist und viele, noch verbliebene Schwierigkeiten gelöst werden müssen, bevor sie eine Routinemethode der Pflanzenzüchtung wird [39]. Diese Schwierigkeiten werden sicher in den kommenden Jahren gelöst. Es stellt sich aber die Frage, welche Gene in eine Braugerste eingeführt werden sollen. Die begrenzten Kenntnisse über die Struktur und die Biosynthese des Arabinoxylans lassen einen direkten Eingriff auf die Dicke und Abbaufähigkeit der Endo-

spermzellwände noch nicht zu. Dasselbe gilt für eine Einflußnahme in die Stärkesynthese [40]. Eine Modifikation der B- und D-Hordeinfraktionen könnte einen weitergehenden Abbau derselben bei der Keimung ermöglichen, was zu einer verstärkten Freisetzung der Stärke führt, doch steht dem wiederum die Erhaltung eines guten Bierschaums entgegen. Nachdem der Eiweißabbau ohnedies bei den neuen Gerstensorten zu weit geht, ist kaum ein Bedarf an einer gentechnologischen Intensivierung der Eiweißlösung gegeben. Eine Erhöhung der Grenzextrinaseaktivität durch die Einbringung entsprechender Gene könnte eine bessere Vergärbarkeit der Würze erbringen, doch stellt sich die Frage, ob dies – mindestens bei Suden mit 100% Malz – erwünscht ist.

Dagegen könnten durch genetische Manipulation die Resistenzeigenschaften der Gerste (oder des Weizens) z. B. gegen Mikroorganismen wie Schimmelpilze und Bakterien verbessert werden. Ein weiteres, lohnendes Ziel wäre auch die Verbesserung der Resistenz gegen Pflanzenkrankheiten und Schädlingsbefall, um so den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln verringern zu können.

Eine Frage ist, wie stabil die durch den Gentransfer gewonnenen neuen Eigenschaften sind; vor allem aber interessiert dabei, ob nicht andere Charakteristika eine Beeinträchtigung erfahren oder das bei Braugersten bewährte Gleichgewicht der verschiedenen Enzymgruppen der Cytolyse, Proteolyse und Amyolyse gestört wird.

Als nicht zu unterschätzender Faktor ist die Abneigung weiter Bevölkerungskreise gegen den Verzehr von „genmanipulierten“ Nahrungsmitteln zu werten. Hierdurch darf die Forschung nicht beeinträchtigt werden, um den wissenschaftlichen Fortschritt nicht zu hemmen. Es bedarf aber einer besonders sorgfältigen Aufklärung und des Beweises der Unschädlichkeit, wenn die Produkte aus derartigen Rohstoffen angenommen werden sollen. Bei Bier ist die Bevölkerung in Deutschland und einigen anderen Ländern noch kritischer als bei anderen Nahrungsmitteln.

Besondere Bedeutung kommt im Rahmen molekularbiologischer Untersuchungen der Genlokalisierung bei Gerste zu. Hierbei können Marker-Gene, die für bestimmte Eigenschaften, wie z. B. Enzymsysteme, aber auch für die Mehlkörperstruktur verantwortlich sind, lokalisiert werden. Es dürfte dann schon bei der Kreuzungszüchtung einfacher sein, gewünschte Spezifikationen gezielt in die Gerste einzubringen [41–43].

Wie die Abb. 1.2 zeigt, lassen sich durch die Genomanalyse eine Reihe von Gersten- und Malzeigenschaften zueinander codieren: Rohproteingehalt, löslicher N, Eiweißlösungsgrad, Vz 45 °C, Viskosität, Malzhärte, Friabilimeterwert, Extraktgehalt, Endvergärungsgrad, Malzqualitätsindex sowie Mehlauresistenz und Repenswuchstyp. Dies ist um so bemerkenswerter, als am Zustandekommen z. B. des Friabilimeterwertes oder der Viskosität mehrere Faktoren wie Mehlkörperstruktur, Zellwandbeschaffenheit,  $\beta$ -Glucanengehalt,  $\beta$ -Glucanasenaktivität,  $\beta$ -Glucansolubilaseaktivität und wahrscheinlich auch Arabinoxylan nebst zugehörigen Enzymsystemen beteiligt sind.

Ein Gen, bezeichnet als B 72-5 mit unbekannter Funktion, wird beim Weichen und bei der Keimung gebildet. Mittels PCR bestimmt, war es bei Brau-

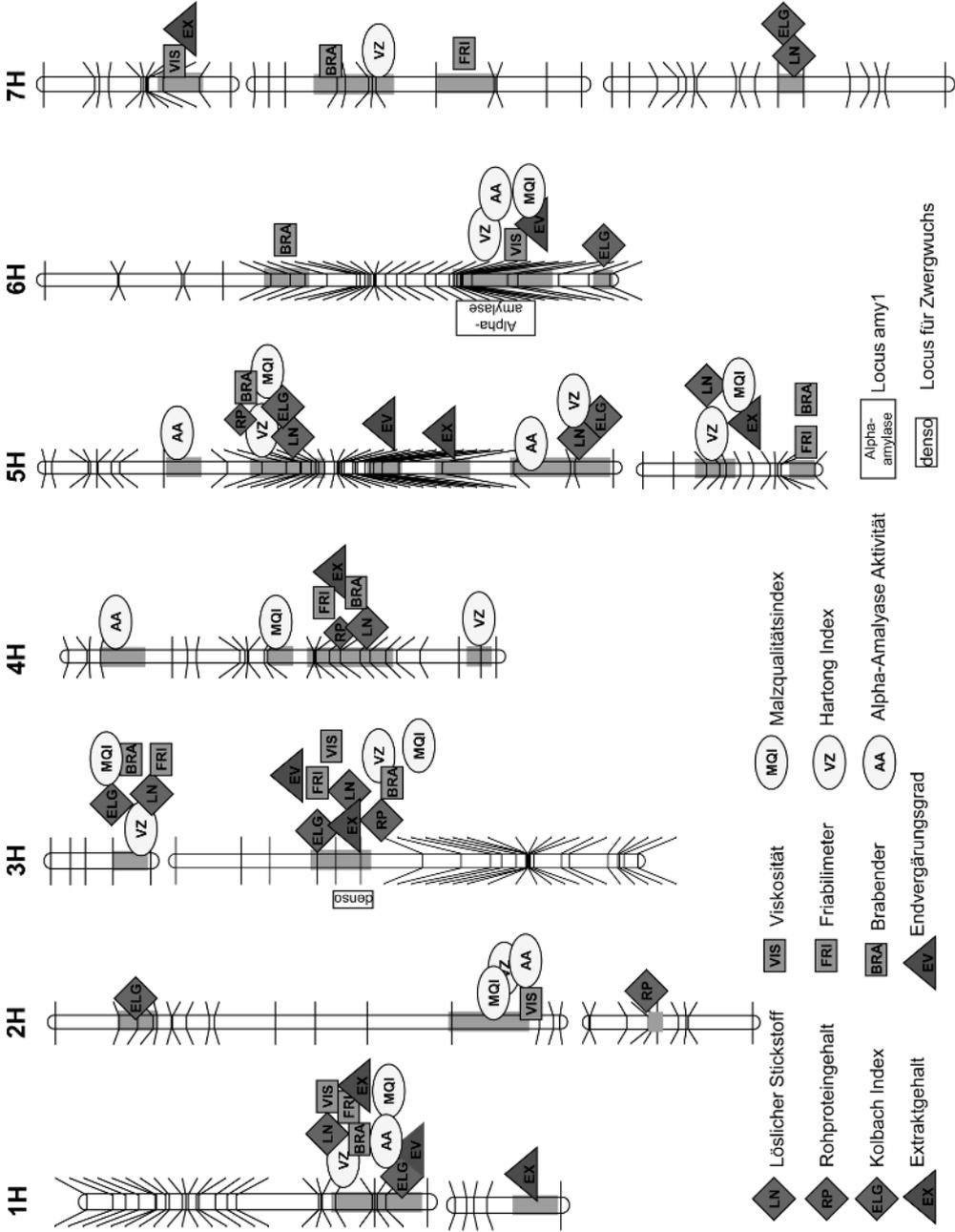


Abb. 1.2 Malzqualitätsseigenschaften im Gerstengenom [43].

gersten 128× so stark vertreten wie bei Futtergersten. Somit können schon in einem frühen Stadium der Prüfung von Neuzüchtungen ungeeignete Gersten mittels PCR ausgeschieden werden [44].

Während bei den älteren Sorten noch die äußeren Kornmerkmale als Bestimmungsfaktoren der Auslese dienten, wurde seit 1953 in zunehmendem Maße die Kleinmälzung herangezogen, um frühzeitig Anhaltspunkte über Malzextrakt, Lösungsfähigkeit und Enzympotential der Malze zu gewinnen (s. Kapitel 11). Es zeigte sich auch, dass Gersten von hoher landwirtschaftlicher Eignung (Standfestigkeit, Krankheitsresistenz und somit von guten Ertragsgegebenheiten) bei hoher Brauqualität erzielt werden konnten, wie sie die heute fast ausschließlich angebauten Gerstensorten darstellen. Naturgemäß liegt der Schwerpunkt der Braugerstenzüchtung auf dem Gebiet der Sommergersten.

Aber auch die Züchtung von Winterbraugersten führte in den letzten 20 Jahren zu erheblichen Fortschritten.

Es ist bedeutsam, dass die Versuche zur Vorhersage der Malzqualität so früh wie möglich beginnen, d.h. wenn die genetische Stabilität der Neuzüchtungen gewährleistet ist. Dies ist erst in den Stadien F5–F7, d.h. also 5–7 Jahre nach der Kreuzung oder Selektion der Fall. Nachdem hier aber noch keine „Kleinsude“ im 1 kg-Maßstab durchgeführt werden können, so ist es möglich, stattdessen über eine durch mathematische Auswertung abgesicherte gaschromatographische Analyse der Malzaromastoffe eine Aussage über mögliche Geschmacksabweichungen zu treffen [45–51].

Jede Gerstensorte hat ihren eigenen geschützten Namen, der in einem besonderen Sortenregister mit allen typischen Merkmalen der Sorte – die genetisch bedingt sind – wie Aufwuchs, Reifung, Ertragsfähigkeit, Kornausbildung, Brauwerteigenschaften usw. genau beschrieben ist (Sortenschutzgesetz).

### 1.2.8.1 Sommergersten

Einen Überblick über die Saatgutvermehrungsflächen gibt Tab. 1.3, woraus sich die Bedeutung des sich allerdings relativ rasch wandelnden Sortenspektrums ableiten läßt. Einen noch genaueren Eindruck über die Sortenbewegungen vermittelt die im Anhang aufgeführte Tabelle. Die relativ große Zahl an Sorten erklärt sich daraus, dass jedes Jahr 2–4 Neuzulassungen das Sortiment bereichern, während auf der anderen Seite wieder einige am Auslaufen sind. Je nach Gegend vermögen sich auch manche Sorten, die allgemein an Interesse verloren haben, noch über einige Zeit zu halten. Eine Sortenvielfalt ergibt Probleme bei der aufnehmenden Hand, die bei starker gleichzeitiger Anlieferung eine Trennung erschweren. Die Sommerbraugersten zeichnen sich durch hohe Extraktgehalte sowie eine hohe Enzymkapazität aus, die eine sehr gute, im Falle der Proteolyse eher eine zu weitgehende Auflösung vermittelt. Sorten, die ein ausgewogenes Enzymmuster haben, was sich in hohem Eiweißlösungsgrad, weitgehender und homogener Zellwandlösung sowie hohem Endvergärungsgrad äußert, lassen sich knapper vermälzen, ohne dass deswegen eine dieser Eigenschaften leidet. Die Vz 45 °C ist aus Gründen, die in Abschnitt 9.1.7.1 ge-

**Tab. 1.3** Vermehrungsflächen (ha) für Sommergerste in Deutschland.

Sorte	2009	2008
Marthe	3359	5578
Quench	2425	2227
Braemar	913	1512
Streif	867	161
Grace	528	–
NFC Tipple	492	812
Sebastian	226	362
Annabell	128	346
Belana	59	984
Andere + Futtergersten	3524	6110
<b>Gesamt</b>	<b>12521</b>	<b>18092</b>

**Tab. 1.4** Wichtige Malzanalysenmerkmale aus 8 Versuchsorten (Bundessortenamt).

Mittelwert von Wert	Sorte				
	Grace	Marthe	Pasadena	Quench	Streif
Extrakt [%, wfr.]	82,8	82,8	81,9	83,1	82,2
Friabilimeter [%]	94,2	92,0	86,9	93,2	88,5
Ganzglasige [%]	0,0	0,1	0,3	0,1	0,2
Viskosität [mPa×s]	1,448	1,448	1,458	1,461	1,466
Rohprotein [%, wfr.]	9,9	10,0	9,9	9,4	9,9
lösl. N [mg/100 g]	770	755	719	728	799
Eiweißlösungsgrad [%]	48,9	47,8	45,8	48,8	50,8
Endvergärungsgrad [%]	81,5	82,7	81,4	81,5	81,9
Farbe [EBC]	3,8	3,5	3,6	3,7	3,7
H <sub>2</sub> O Aufnahme [%]	40,9	42,3	42,5	41,8	42,4
Mälzungsschwand [%]	9,3	10,6	10,7	9,9	10,0

schildert werden, aus dem Bewertungsschema für die Zulassung neuer Sorten herausgenommen worden.

Die wichtigsten Sorten zeigt anhand ihrer analytischen Kennzahlen Tab. 1.4.

Die Werte für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase bzw. Diastatische Kraft werden bei der Wertprüfung für das Bundessortenamt nicht erfaßt. Sie werden im Abschnitt 4.1.3.6 wiedergegeben.

Am günstigsten ist es naturgemäß, wenn sich die in einer Gegend angebaute Sorten hinsichtlich Enzymkapazität und Lösungsfähigkeit nur wenig unterscheiden. Dies ist bei den heutigen Braugerstensorten, wie Tab. 1.4 zeigt, weitgehend der Fall. Probleme können sortentypische Unterschiede in der Keimruhe bereiten, die sich vor allem bei ungünstiger Witterung bei der folgenden Mälzung durch Inhomogenität, vor allem bei der Zellwandlösung äußern.

Die Züchtungsfortschritte seit den 1980er Jahren sind erheblich, wie sich aus Tab. 1.5 ableiten läßt [49].

**Tab. 1.5** Vergleich der Züchtungsfortschritte bei Sommergersten. Ergebnisse der Frühvermälzungen 1981–2000, 2005–2009 [33 c].

	1981 bis 1985	1986 bis 1990	1991 bis 1995	1996 bis 2000	2005 bis 2009	Trend
Extrakt Malz TrS. [%, wfr.]	81,1	81,4	81,1	82,6	82,1	↑
Viskosität (8,6%) [mPa×s]	1,507	1,496	1,461	1,458	1,464	↓
Friabilimeter Mürbigkeit [%]	79,7	81,2	87,9	89,2	88,2	↓
Rohprotein Malz [%, wfr.]	10,4	10,5	10,4	9,8	10,0	(↓)
löslicher Stickstoff [mg/100g Malz TrS.]	670	712	738	733	727	(↑)
Eiweiß-Lösungsgrad [%]	41,1	42,6	44,4	46,9	45,5	(↑)
Endvergärungsgrad [%, schb.]	81,2	80,7	81,8	83,2	82	(↑)
$\alpha$ -Amylase [ASBC, wfr.]	43	45	56	55	57	↑

Der Extraktgehalt stieg um 1–1,5% an, Friabilimeterwert und Viskosität der Kongresswürze als Maßstab der Cytolyse zeigten eine stetige Verbesserung, wobei auch der Eiweißlösungsgrad eine deutliche Erhöhung erkennen ließ. Die  $\alpha$ -Amylase-Aktivität und mit ihr der Endvergärungsgrad nahmen ebenfalls zu.

### 1.2.8.2 Wintergersten

Sie sind überwiegend mehrzeilig; für Brauzwecke sind jedoch nur zweizeilige Sorten geeignet, die unter günstigen Witterungsbedingungen und bei zurückgenommener Stickstoffdüngung normale Eiweißgehalte aufweisen. Diese ermöglichen hohe Extraktgehalte und eine gute Zellwandlösung. Eine sehr gute Wintergerste war die britische Sorte „Maris Otter“; die neuen deutschen Sorten Malwinta und Wintmalt zeigen ein ausgeglichenes Enzympotential.

Im Hinblick auf eine problemlose Mehlkörperlösung (Filtrierbarkeit) und auf den Biergeschmack sollte der Eiweißgehalt 10,5% nicht überschreiten [45, 46]. Daten über Wintergerstenmalze sind in Tab. 1.6 aufgeführt [50, 52].

Die unter Variation der Mälzungsbedingungen erzielten (Mälzung bei konstanter und fallender Keimtemperatur, Keimgutfeuchte 43%, jedoch stets bei einer Weich-/Keimzeit von 6 Tagen) Ergebnisse zeigen, dass hohe Extraktgehalte erreicht wurden, die Cytolyse bezüglich der Mürbigkeit nach dem Friabilimeter das Niveau der Sommergersten erreichte, doch die Viskositätswerte, vor allem diejenigen bei der 65 °C-Würze, etwas erhöht waren. Dies wird auch durch den  $\beta$ -Glucangehalt der 65 °C-Würze bestätigt (s. Abschnitte 4.1.5 und 9.1.4.2). Die Mälzung bei fallenden Temperaturen hatte bei allen Auflösungskennzahlen bessere Werte zu verzeichnen (s. a. Tab. 6.3). Sehr hohe Aktivitäten erreichte die  $\alpha$ -Amylase, was sich auch in hohen Endvergärungsgraden äußerte.

Nachdem der Sommergerstenanbau aus Gründen der Erlössituation seit Jahren deutlich rückläufig ist (s. a. Tab. 1.7 und 1.8), kann sich bei ungünstiger

Tab. 1.6 Ergebnisse der Malze aus den Sorten Malwinta und Wintmalt (Ernte 2007).

Sorte	Mittelwert (N=6)			
	Malwinta	Malwinta	Wintmalt	Wintmalt
WKZ	6	6	6	6
WG	43	43	43	43
Temperatur	18–14 °C 6 d/18–14 °C/43%	14 °C 6 d/14 °C/43%	18–14 °C 6 d/18–14 °C/43%	14 °C 6 d/14 °C/43%
Wassergehalt [%]	4,3	4,3	4,1	4,1
Extrakt [%TS]	81,3	81,6	81,9	81,7
Protein [%TS]	9,5	9,7	9,8	9,9
lösl. N mg/100 g [Malz TS]	657	634	670	639
ELG [%]	43,5	41,3	42,9	40,9
Viskosität (8,6%) (VZ 65 °C) [mPa×s]	1,57	1,71	1,57	1,65
Viskosität (8,6%) [mPa×s]	1,52	1,56	1,51	1,54
Friabilimeter [%]	90	84	90	83
Teilglasige (>2,2 mm) [%]	1,1	3,3	1,6	3,8
Ganzglasige [%]	0,2	0,1	0,1	0,1
$\beta$ -Glucan mg/l (VZ 65 °C) [mg/l]	367	530	374	514
Endvergärung [%]	83,4	82,3	83,2	82,0
$\alpha$ -Amylase [ASBC]	62	64	71	67
$\beta$ -Amylase [betamyl U.]	1237	1106	1077	1076

Witterung ein Versorgungsengpaß bei Sommer-Braugerste ergeben. In diesem Falle wird auf geeignete Wintergerstensorten zur Bedarfsdeckung zurückgegriffen. Für die Landwirtschaft besteht jedoch bei ausreichender Sommergersternte nicht immer Absatzsicherheit für Winter-(Brau-)Gerste. Nachdem jedoch die Ergebnisse mit den Malzen aus den beiden Sorten Malwinta und Wintmalt bezüglich der Malzeigenschaften, der Verarbeitungsmerkmale und der Bierqualität günstig waren, ist es vorstellbar, dass Wintergerstenmalze zukünftig einen bestimmten Anteil der Schüttung für ein weites Spektrum an Biersorten ausmachen werden.

### 1.2.8.3 Nacktgersten

Diese haben ein gewisses brautechnologisches Interesse; deswegen werden auch Neuzüchtungen immer wieder sporadisch untersucht. Sie liefern, selbst unter Berücksichtigung der fehlenden Spelzen geringere Erträge als normale Sorten; sie sind bruchempfindlich beim Mähdrusch. Dieser kann eine Verletzung des Embryos verursachen, so dass die Keimfähigkeit leidet. Bei hohen Mälzungsverlusten vermitteln sie überaus hohe Extraktgehalte; die unter gleichen Bedingungen erzielte Auflösung ist knapper als bei bespelzten Gersten.

Diese Ergebnisse wurden in einer Reihe von weiteren Versuchen in Europa und Kanada bestätigt. Es ergaben sich wohl Extraktwerte, die um 3–5% höher

lagen, doch waren sowohl Cytolyse als auch Proteolyse ungenügend (letztere z. T. durch die Entfernung des Blattkeims). Niedrigere Werte an Amylasen führten zu niedrigeren Endvergärungsgraden. Bei höheren Darrtemperaturen waren stärkere Enzymverluste zu verzeichnen als bei bespelzten Gersten [47].

Die Vermälzbarkeit der Nacktgersten hängt auch deutlich von deren Aufwuchsbedingungen ab. Eine längere Keimzeit sowie Keimbedingungen, die eine langsamere, aber gleichmäßige Auflösung begünstigen, vermitteln bessere analytische Werte [48].

Allgemein gilt: Eine Vielzahl von Untersuchungen, die über Jahrzehnte hinweg in den am Gerstenanbau interessierten Ländern getätigt wurden, zeigte, dass Extraktgehalt, Eiweißlösung, Vz 45 °C, der Gehalt an verschiedenen Enzymen, der Endvergärungs-,  $\beta$ -Glucan- und Tannoidegehalt genetisch fixiert sind und damit von der Sorte abhängen. Auch tendieren manche Sorten stärker dazu, Eiweiß zu „sammeln“ als andere. Es können aber die Umweltbedingungen nach Klima und Vegetationszeit einen dominierenden Einfluß ausüben. Gersten, die über eine ausgewogenes Enzymspektrum verfügen, sind hiervon mindestens im Hinblick auf die Malzauflösung, aber auch bezüglich des Extraktgehalts weniger stark betroffen als andere.

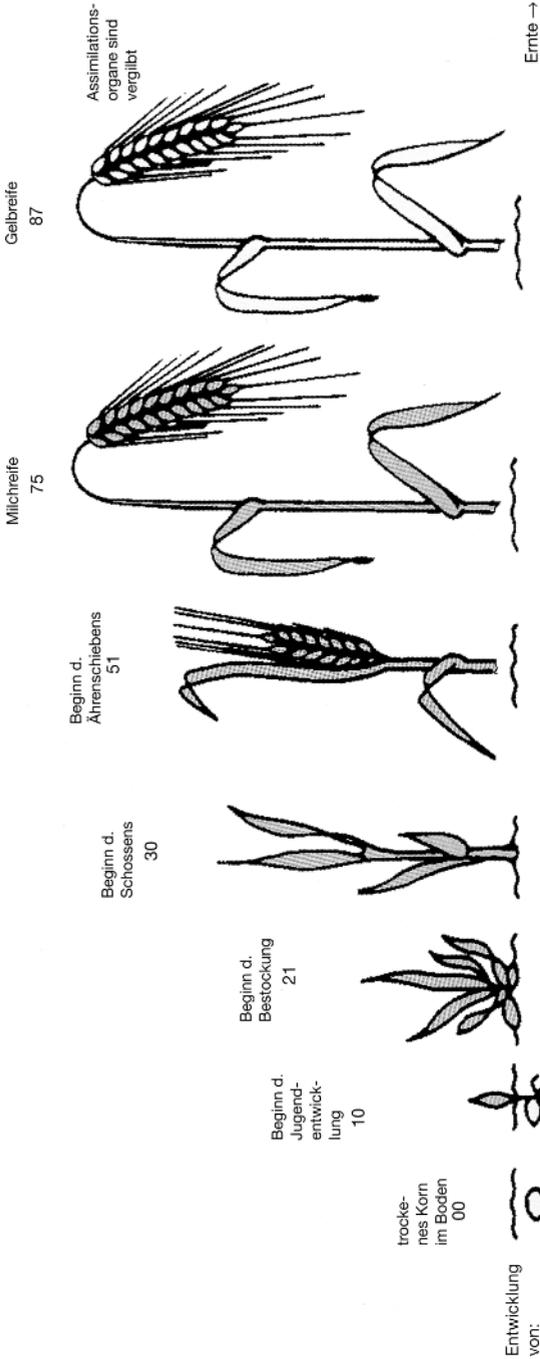
### 1.2.9

#### **Die Jahrgangseinflüsse auf die Malzanalysendaten von Sommergersten**

Wie im vorhergehenden Abschnitt insbesondere in Abb. 1.2 und Tab. 1.4 gezeigt werden konnte, sind die Merkmale der Zellwandlösung und mehr noch des Eiweißabbaus bei der Keimung in hohem Maße sortenabhängig. Es hat aber den Anschein, dass früh und mittel abreifende Sorten unabhängig von der Eiweißlösung tendenziell knappere Kennzahlen der Zellwandlösung ergeben als später abreifende Sorten. Dies kann zu Problemen führen, eine ausgewogene Auflösung nach diesen beiden Merkmalen zu erzielen und die gewünschten Malzspezifikationen zu erfüllen.

Es sind generell die Merkmale wie Zellwand- und Eiweißabbau sowie des Stärkeabbaus (z. B. Endvergärungsgrad) und des Malzextraktes stark vom Jahrgang und damit von den Witterungsbedingungen abhängig. In den folgenden Säulendarstellungen soll auf die Wechselwirkungen zwischen Witterung einerseits und Kornstruktur sowie Enzymkraft andererseits eingegangen werden. Die Wachstumsstadien der Gerste, wie sie in Abschnitt 1.2.1 besprochen wurden, sind in Abb. 1.3 dargestellt.

So wirken hohe Frühjahrstemperaturen insbesondere bei Trockenheit auf die Cytolyse im Sinne einer Viskositätssteigerung ein. Sehr groß ist der Temperatureinfluß zwischen Ährenschieben und Milchreife, wobei wiederum die Viskosität eine Steigerung erfährt. Es sind aber hier nicht nur strukturbildende Vorgänge (wie Dicke der Zellwände, Höhe des Eiweißgehaltes, Füllung der Zellen mit Stärke) maßgebend, sondern auch solche, die das spätere Enzympotential festlegen. Dagegen sind unterdurchschnittliche Temperaturen und erhöhte Niederschläge zwischen Milch- und Gelbreife niedrigen Viskositätswerten förder-



Bestandesdicke	Pflanzendichte = Keimdichte = Saatstärke x Keimfähigkeit (388-400 Körner/qm)	Zunahme der Triebzahl auf 5-6 Bestockungstriebe je Pflanze	Maximum der Triebzahl in EC 38 (2000 Triebe/qm)	Reduktion von Seitentrieben auf endgültige Bestandesdicke von 650-750 Halmen/qm	Bestandesdicke ändert sich nicht mehr
	Kornzahl je Ähre	Anlage der Ährenstufen beginnt	Maximum erreicht (EC 31/32)	Rückbildung angelegter Ähren und Ausdifferenzierung der Ähre als Blütenstand	endgültige Kornzahl erreicht (15-25 je Ähre in Abhängigkeit von Sorte und Jahrgang)

1000-Korngewicht	Stagnation und schließlich Abbruch der Photosynthese				Starke Zunahme des 1000-Korngewichtes (ca. 50% des Endwertes)	Beginn der Kornfüllung		
ertragsfördernde Witterung	Kernwurzeln erscheinen bei Temp.-Sum. v. 38°Cd	tendenziell kühl	tendenziell warm	tendenziell kühl	tendenziell warm und sonnig (kein frühes Laugen). Wasserbedarf hoch (Aubenerf.). Spätfröste gefährlich!	tendenziell kühl	mäßig warm, nicht heiß, ausreichend Bodaufnahme, sonnig (Assimilation!)	sehr warm, trocken (kein Lager)
Nährstoffbedarf	keiner	sehr niedrig	mittel bis hoch	hoch bis sehr hoch	mittel bis hoch	gering bis mittel	keiner	
Temperatursummen zw. Stationen (°Cd)	147	194	225	255	417	318	193	
üblicher Zeitraum	Mitt März	Anfang April	Ende April	Mitte Mai	erstes Junidrittel	Anfang Juli	zweite Julihälfte	Anfang August

Abb. 1.3a Wachstumsstadien bei Gerste.

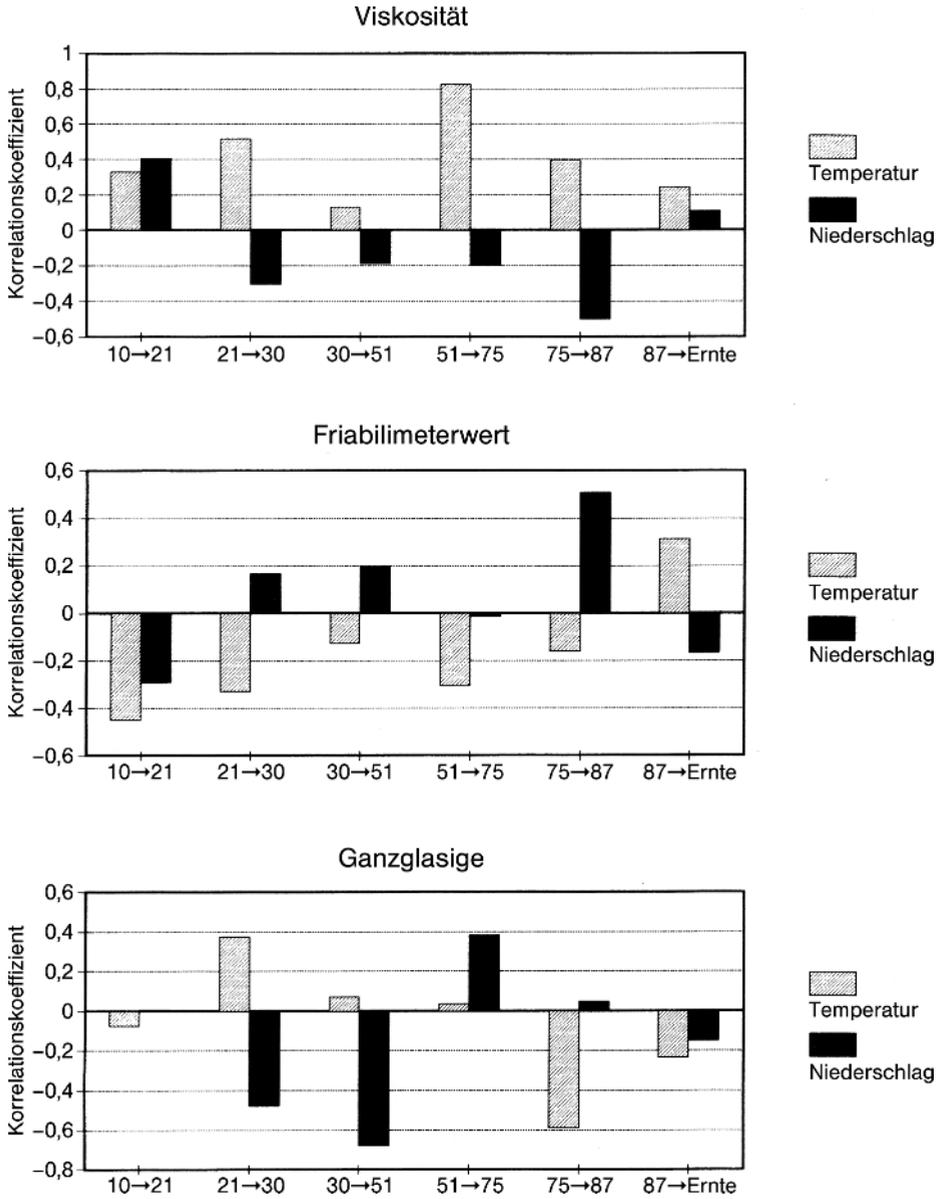


Abb. 1.3b Richtung und Stärke des Einflusses von Temperatur und Niederschlag während der einzelnen Wachstumsstadien der Sommergerste auf die Merkmale der Cytolyse.

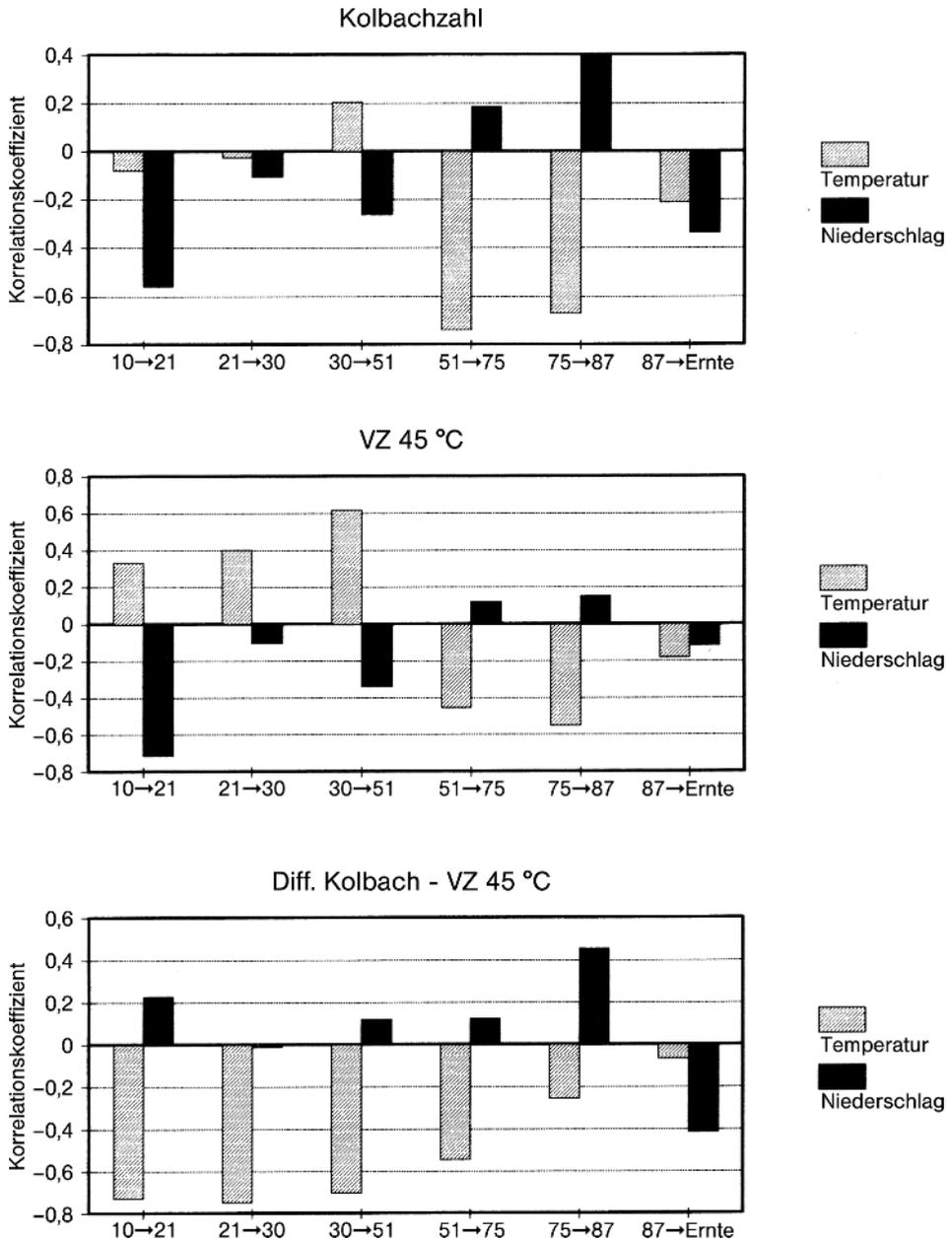


Abb. 1.3c Richtung und Stärke des Einflusses von Temperatur und Niederschlag während der einzelnen Wachstumsstadien der Sommergerste auf die Merkmale der Proteolyse.

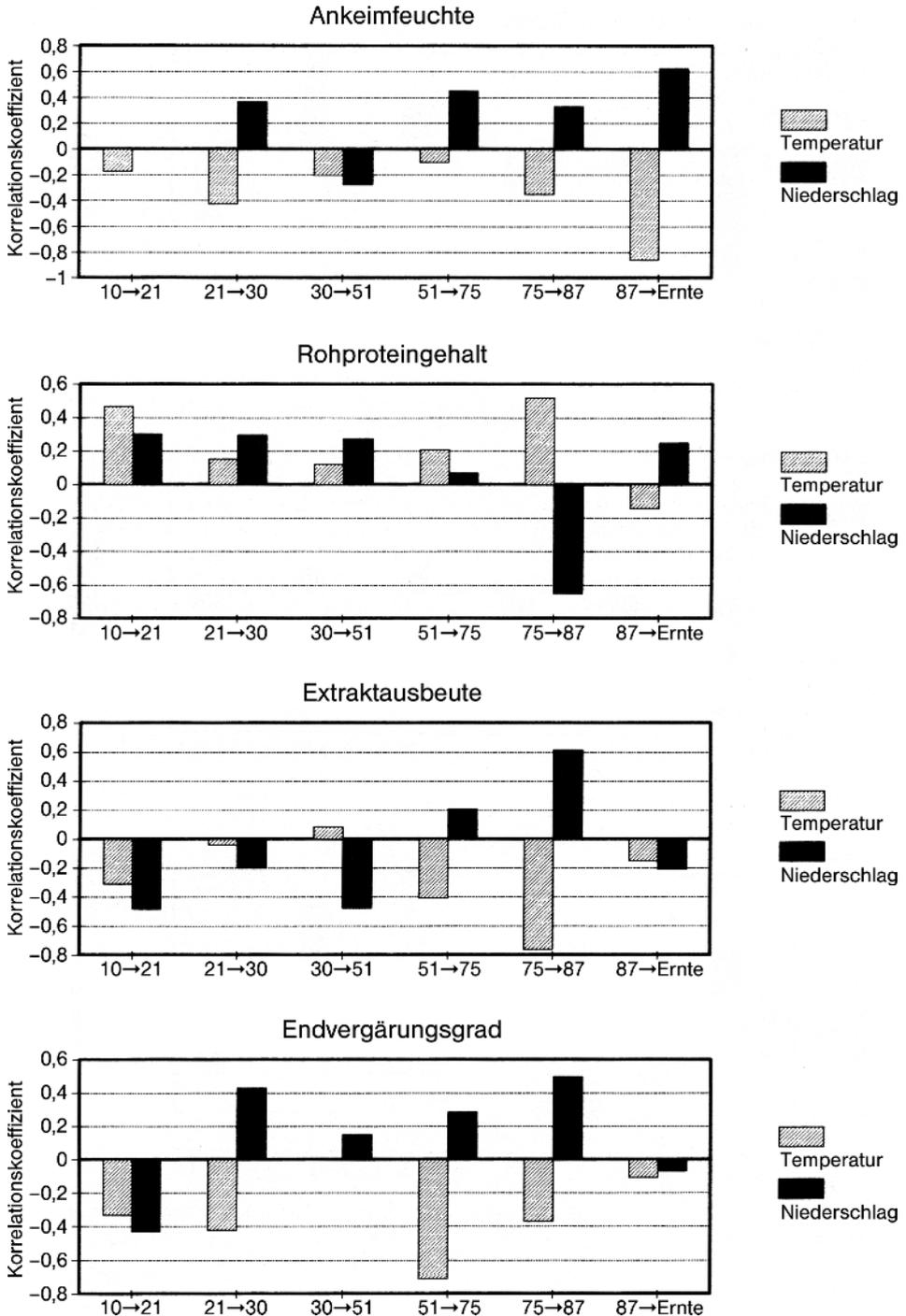


Abb. 1.3d Richtung und Stärke des Einflusses von Temperatur und Niederschlag während der einzelnen Wachstumsstadien der Sommergerste auf allgemeine Malzmerkmale.

lich, da sich hier ein mürber, stärkereicher Mehlkörper mit dünnen, leicht auflösbaren Zellwänden ergibt. Ähnliches gilt für die die Mürbigkeit darstellende Friabilimeteranalyse. Zusätzlich sind hohe Temperaturen und geringe Niederschläge zwischen Gelbreife und Drusch einer geringen Keimruhe und Wasserempfindlichkeit günstig, wodurch wiederum der Zellwandabbau positiv beeinflusst wird. Starke Trockenheit und hohe Temperaturen zwischen dem Beginn der Bestockung und dem Ährenschieben rufen dünne, an Trieben arme Bestände hervor, die im Falle von kräftigen Niederschlägen nach dem Ährenschieben zu Zwiewuchs neigen. Diese nachkommenden Triebe ergeben Ähren, die entweder nicht mehr abreifen oder doch zumindest zu Körnern von ungenügenden Lösungseigenschaften führen.

Auch zwischen den Kennzahlen der Eiweißlösung und den Witterungsbedingungen in den einzelnen Wachstumsstadien der Gerste bestehen statistisch erfassbare Beziehungen. So senken hohe Niederschläge während der Jugendentwicklung der Gerste den Eiweißlösungsgrad, eine Verschlechterung, wie diese auch bei Friabilimeterwerten und Viskosität eintritt. Entscheidend für die Stärke der Eiweißlösung sind nach Abb. 1.3b die Temperaturen zwischen Ährenschieben und Milchreife und – wenn auch in geringerer Gewichtung – zwischen Milch- und Gelbreife. Hier wirken niedrige Temperaturen bei gleichzeitig steigenden Niederschlägen günstig, weil wiederum die Mehlkörperstruktur und die Enzymkapazität des Malzes positiv beeinflusst werden. Die Vz 45 °C wird durch hohe Frühjahrstemperaturen, insbesondere in der Phase des Schossens gesteigert. Hier wirken sich höhere Rohproteingehalte für dieses Merkmal günstig aus; im weiteren Fortgang der Vegetation sind niedrige Temperaturen und überdurchschnittliche Niederschläge positiv, wie hierdurch auch die Mürbigkeit positiv beeinflusst wird. Die interessante Spanne zwischen Eiweißlösung und Vz 45 °C ist bei extraktreichen, eiweißarmen Gersten bzw. Malzen stärker ausgeprägt. Die geringere Spanne wäre im Hinblick auf die technologische Variationsmöglichkeit erwünscht. Sie wird wohl auch durch Regen zwischen Gelbreife und Ernte verringert, kann aber Qualitätsmängel wie Schimmelpilzbesatz, aufgeplatzte Körner, verlängerte Keimruhe und höhere Eiweißgehalte zur Folge haben [55].

Eine selbstverständliche Grundlage für die positive Entwicklung der Merkmale von Cytolyse und Proteolyse ist eine möglichst 100%ige Keimfähigkeit, eine dieser nahe kommende Keimenergie und eine geringe Wasserempfindlichkeit. Diese Eigenschaften sind die Voraussetzung, dass der Mälzer die heute bekannten technologischen Möglichkeiten ausnützen kann.

#### 1.2.10

##### **Gerstenherkünfte und Sorten**

Deutschland hat derzeit einen Braugerstenbedarf von 2,7 mio t/Jahr. Hiervon werden nur 55–70% aus eigenem Anbau gedeckt, wobei dies zum Teil sehr stark von einem Jahr zum anderen schwanken kann. Somit sind die Anbaugebiete der Europäischen Union, aber auch des übrigen Europas von Bedeu-

tung, um die Lücken zu schließen. In ernte- oder qualitätsschwachen Jahren werden auch Gersten aus überseeischen Ländern eingeführt.

In Deutschland bauen mit Ausnahme von Brandenburg, Saarland und den Stadtstaaten alle Bundesländer Sommerbraugerste an. Bayern, Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz stellen zusammen über 60% der Fläche dar. Weitere wichtige Anbauggebiete sind Sachsen und Thüringen. Die verbreitetsten Sorten sind Marthe, Braemar, Belana und Quench.

Ein Beispiel für die Jahre 2008 und 2009 gibt Tab. 1.7.

In Europa nimmt Frankreich den *ersten* Platz ein, gefolgt von Großbritannien und Deutschland. Die Tschechische Republik und Dänemark sind mittlerweile wichtige Braugerstenlieferanten für Europa geworden.

Einen Überblick über die Sommergersten in Europa der Jahre 2008 und 2009 gibt Tab. 1.8.

Zu den verbreitetsten Sorten in Europa zählten 2009 Xanadu, Sebastian, Prestige, Marthe, Quench und NFC Tipple. Da es in den vergangenen Jahren zu einer starken Konsolidierung in der Malz- und Brauindustrie gekommen ist, sind starke Bestrebungen seitens der aufnehmenden Hand das Sortenportfolio stark zu straffen. Moderne Braugerstenzüchter sind daher bemüht, ihre Sorten in allen wichtigen Erzeugerländern zu plazieren. Da in Frankreich die Zentralen zwei der weltweit größten Mälzer beheimatet sind, wird das europäische Sortenbild sehr stark von Frankreich beeinflusst. Weiterhin gelten Deutschland und Dänemark als wichtige Referenzmärkte.

Nachdem sich das Sortenspektrum naturgemäß durch die Einführung neuer Sorten, z.T. aus eigener Züchtung, z.T. aus den Qualitäten aus anderen Staaten laufend ändert, sei hier auf die Berichte der einzelnen Länder oder der EBC verwiesen [58].

**Tab. 1.7** Anbauflächen von Sommerbraugerste [56].

Bundesland	2008		2009	
	Fläche [1000 ha]	Anteil [%]	Fläche [1000 ha]	Anteil [%]
Bayern	142	32	116	33
Baden-Württemberg	74	17	58	16
Rheinland-Pfalz	58	13	49	14
Thüringen	48	11	38	11
Sachsen	40	9	34	10
Hessen	26	6	18	5
Niedersachsen	25	6	15	4
Sachsen-Anhalt	15	3	12	3
Mecklenburg-Vorpommern	6	1	4	1
Nordrhein-Westfalen	6	1	5	1
Schleswig-Holstein	5	1	3	1
<b>Gesamt</b>	<b>444</b>	<b>100</b>	<b>352</b>	<b>100</b>

Tab. 1.8 Sommergerste in Europa [57].

Land	Anbaufläche Sommergerste [1000 ha]		Produktion [mio. t]		Anteil Braugerste [%]	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Dänemark	586	455	2,5	2,6	30	47
Deutschland	534	427	2,58	2,2	60	55
Finnland	614	600	1,96	2,1	15	25
Frankreich	529	530	3,5	3,6	70	72
Großbritannien	609	747	3,89	4	51	50
Irland	147	155	1,2	0,98	34	–
Niederlande	43	34	0,27	0,28	70	78
Österreich	101	94	0,47	0,33	49	55
Polen	1030	953	2,88	3	–	–
Schweden	397	340	1,74	1,8	–	25
Slowakei	194	179	0,85	0,6	43	50
Spanien	2860	2600	9,4	6,4	7	–
Tschechien	341	320	1,6	1,4	50	53
Ungarn	131	126	0,5	0,3	–	–

Von *überseeischen Ländern* für den deutschen bzw. europäischen Markt im Falle der Unterdeckung an einheimischer Braugerste kommen Australien, seltener Kanada und die USA in Frage.

### 1.3

#### Die Gestaltkunde des Gerstenkorns

Das Gerstenkorn ist eine Schalenfrucht, mit der beim reifen Korn die beiden Hüllspelzen verwachsen sind.

Die drei Hauptteile des Korns sind:

- a) der Keimling (Embryo),
- b) der Mehlkörper (Endosperm),
- c) die Umhüllung (Spelzen, Frucht- und Samenschale).

#### 1.3.1

##### Der Keimling

Er ist mit dem Schildchen und dem Aufsaugepithel der lebende Teil des Gerstenkorns. Der Keimling liegt am unteren Ende auf der Rückenseite und besteht aus den Anlagen der künftigen Achsenorgane, des Wurzel- und des Blattkeims. Am Blattkeim ist die Stammanlage und die Blattanlage zu unterscheiden, die aus vier embryonalen Blättern bestehend, von der Blattkeimscheide umgeben ist.

Die Wurzelanlage ist mit der untersten Spitze, der Wurzelhaube, in die Wurzelscheide eingehüllt. Aus ihr entsteht der spätere Wurzelkeim.

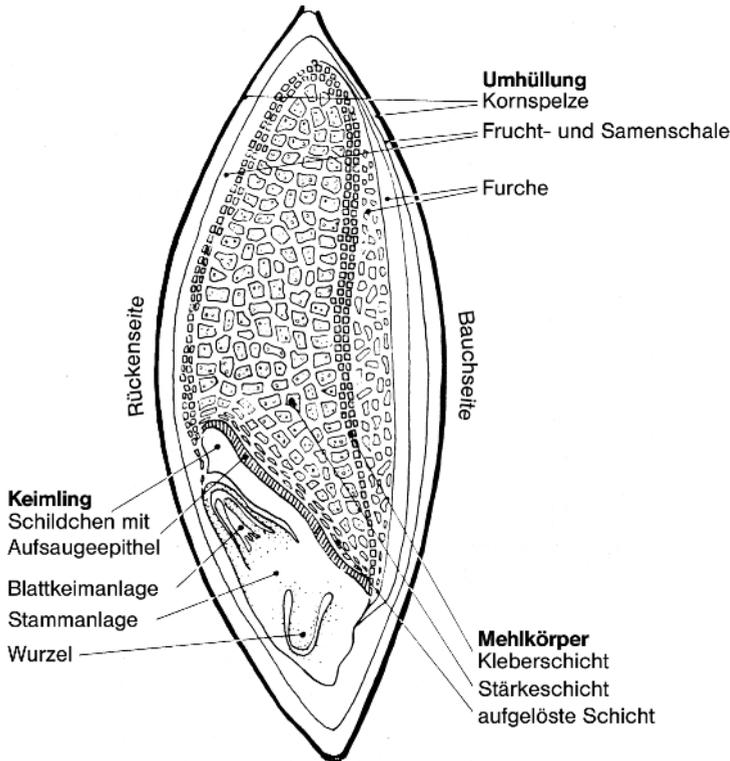


Abb. 1.4 Längsschnitt durch ein Gerstenkorn.

Der Keimling macht rund 3% des Gewichts des Gerstenkorns aus. Die Embryozellen sind reich an Eiweiß, Fett, einfachen Kohlenhydraten wie Saccharose und Raffinose, Mineralstoffen und B-Vitaminen [59].

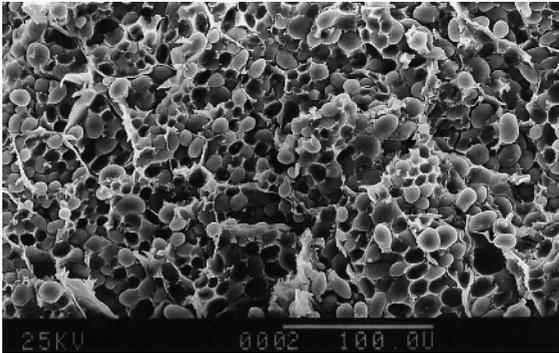
In engem organischen Zusammenhang mit dem Keimling steht das Schildchen (Scutellum), das an den Mehlkörper angrenzt und die Aufgabe hat, dem wachsenden Keimling die im Mehlkörper vorrätigen Nährstoffe zuzuleiten. An der dem Mehlkörper zugewandten Seite befindet sich eine Lage senkrecht angeordneter pallisadenförmiger und sehr dünnwandiger Zellen, das Aufsaugeepithel (s. a. Abb. 1.4). Es ist mit den darunterliegenden Geweben des Schildchens fest verwachsen und steht in enger Berührung mit den Zellen des angrenzenden Mehlkörpers, ohne mit diesem verwachsen zu sein.

### 1.3.2

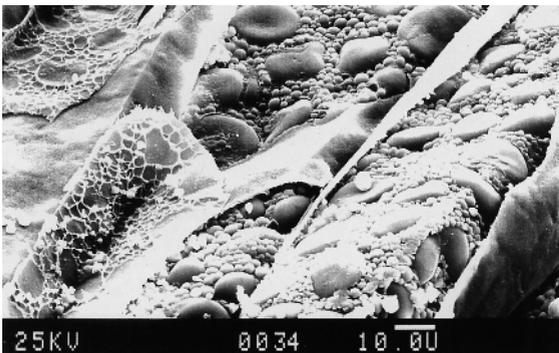
#### Der Mehlkörper

Er liegt unmittelbar neben dem Keimling und stellt für ihn einen Speicher an Nährstoffen dar. Er besteht im wesentlichen aus zwei leicht zu unterscheidenden Lagen, den stärkeführenden und den fettführenden Zellen.

Die ersteren bilden den Kern des Mehlkörpers. Die in den stärkeführenden Zellen vorhandenen Stärkekörner sind in das Protoplasma eingebettet und von einer Membran aus Hemicellulosen umgeben. Die Zwischenräume zwischen den Zellen sind mit eiweiß- und gummiartigen Stoffen mehr oder weniger ausgefüllt. Dies geht aus den Abb. 1.5 und 1.6 hervor. In den dicht gepackten Zellen sind deutlich die großen und die kleinen Stärkekörner zu sehen [60]. Abb. 1.7 gibt einen Einblick um den Randbereich eines Gerstenkorns: Aleuron und Subaleuronschicht sowie stärkeführende Zellen. Der Gehalt an Eiweiß und Enzymen nimmt gegen die äußeren Partien des Korns hin zu. In der reserveeiweißführenden Schicht sind die Stärkekörner am kleinsten. Von den von der Furche ausgehenden Bündel- oder Strahlen-(„sheaf“-)Zellen sind die stärkeführenden Zellen radial angeordnet (Abb. 1.8).



**Abb. 1.5** Längsschnitt durch die Zellen des Endosperms. Zellwände, große und kleine Stärkekörner und ihre Abdrücke in der Proteinmatrix, Balkenlänge=100 µm.



**Abb. 1.6** Angeschnittene Endospermzellen. Aufgeklappte Zellwände mit Proteinmatrix und Abdrücke der großen und kleinen Stärkekörner, Balkenlänge=10 µm.



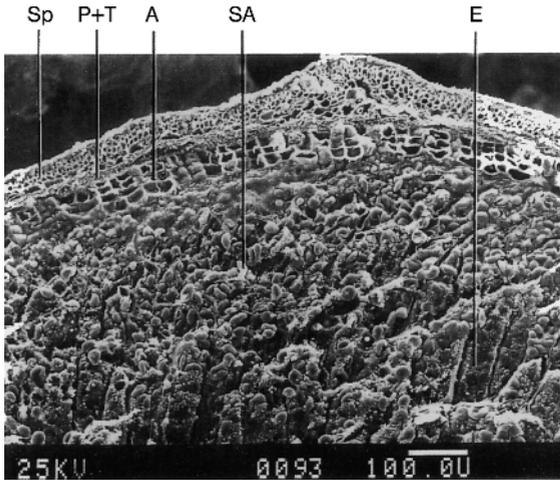
**Abb. 1.7** Randbereich eines kurz geweichten Gerstenkorns. Aleuronschicht, Subaleuronschicht und stärkeführende Zellen. Letztere zeigen die Größenverteilung der Stärkekörner.



**Abb. 1.8** Querschnitt durch ein Gerstenkorn, Balkenlänge=100 µm.

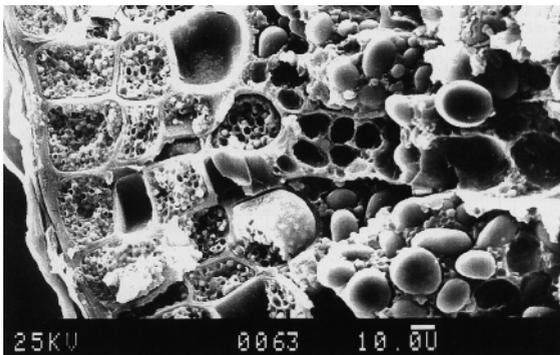
Am Rand des Mehlkörpers befindet sich eine dreifache Schicht rechteckiger, dickwandiger Zellen, die Aleuron- oder Kleberschicht. Sie macht rund 10% des Korngewichts aus. Die Abb. 1.9 und 1.10 zeigen eine dichte Packung von Cytoplasma und komplexen, runden „Aleuronkörnern“. Diese bestehen hauptsächlich aus Eiweiß [61], Lipiden, Phytinsäure und Mineralstoffen. Komplexe Polyphenole kommen ebenfalls in den Aleuronzellen vor. Manche dieser Polyphenole sind bei einigen Gerstensorten für eine Blaufärbung in der Aleuronschicht verantwortlich. Die Zellwände des Aleurons sind dick und bestehen aus 67% Arabinoxylan, 26%  $\beta$ -Glucan und kleineren Anteilen von Phenolen und Eiweiß [62]. In der Nähe des Keimlings weist die Aleuronschicht nur eine Zelllage auf. Im Gegensatz zu den toten Zellen des stärkeführenden Mehlkörpers leben die Zellen der Aleuronschicht und vermögen zu atmen. Hier entwickelt sich während der Keimung der Großteil der hydrolytischen Enzyme.

Zwischen dem stärkeführenden Gewebe des Mehlkörpers und dem Keimling liegt eine verhältnismäßig dicke Schicht leerer, zusammengedrückter Zellen,



**Abb. 1.9** Querschnitt durch den Außenbereich des Korns, Balkenlänge=1000 µm.

Sp=Spelze; P=Pericarp; T=Testa; A=Aleuronschicht;  
SA=Subaleuronschicht; E=Endosperm.



**Abb. 1.10** Schnitt durch die Aleuronschicht, Balkenlänge=10 µm.

die aufgelöste Endospermschicht. Der ursprüngliche Inhalt dieser Zellen wurde vom Keimling in dem der Reife vorausgehenden Stadium verbraucht. Je mehr sich der Keimling entwickelte, um so stärker ist diese Schicht.

Abbildung 1.11 gibt einen Einblick in den Grenzbereich zwischen den Endospermzellen und den Epithel-(Parenchym-)zellen des Schildchens.

Eine besondere physiologische Bedeutung haben die in den Zellen mehr oder weniger stark konzentrierten Mitochondrien. Sie sind als Sitz und Ausgangspunkt von Enzymen zu betrachten. Die Mitochondrien, die sich hauptsächlich im Aufsaugepithel, aber auch in der Aleuronschicht [63] befinden, vermehren sich bei der Keimung durch Teilung. Ihre Zahl nimmt vom Schildchen bis zu den intakten Partien des Endosperms ab.



**Abb. 1.11** Grenzschicht Schildchen/Endosperm, Balkenlänge=10 µm.  
Rechts das Schildchen mit seinen Epithelzellen. An der Spalte zwischen Schildchen und Endosperm die ausgelaugten Zellen des Endosperms.

Im Mehlkörper spielen sich alle biologischen und chemischen Veränderungen des Gerstenkorns ab. Solange der Keimling lebt, werden die Reservestoffe des Mehlkörpers abgebaut und umgewandelt, so dass sie teilweise vom Keimling veratmet oder zum Aufbau neuer Zellen verwendet werden können. Aus wirtschaftlichen Gründen soll der Mehlkörper beim Mälzen sowenig wie möglich verbraucht werden. Durch den Trocknungs- und Darrprozeß werden die Abbauvorgänge abgebrochen und es beginnt die technische Ausnützung des Mehlkörpers durch den Brauprozeß mit Hilfe der vorgebildeten Enzyme.

### 1.3.3

#### Die Umhüllung

Sie besteht aus den Spelzen, der Fruchtschale und der Samenschale. Diese schützen das Korn während des Wachstums am Halm, verhindern weitgehend die Aufnahme von Wasser und begrenzen die Ausdehnung des Keimlings bei der Ausreifung. In Abb. 1.9 sind die einzelnen Schichten von Spelze, Frucht- und Samenschale gut erkennbar.

Die *Spelzen* machen 8–13% des Korngewichts aus. Sie gliedern sich in die innere Bauchspelze und die sie überlagernde Rückenspelze. Letztere mündet in die Granne, die jedoch beim Dreschen abgeschlagen wird.

Sie enthalten hauptsächlich Cellulose, die nicht wasserlöslich ist und die auch während des Mälzungs- und Brauprozesses unverändert bleibt. Weiterhin sind reichlich Hemicellulosen vorhanden, die ihrerseits wiederum größere Anteile an Pentosanen und Lignin aufweisen. Mengenmäßig bedeutsam ist auch der Anteil an Kieselsäure, qualitativ wichtig ist der Anteil der Polyphenole, die sich bei ungeeigneter Verfahrensweise beim Mälzen und Brauen durch einen herben Geschmack sowie durch eine Verschlechterung der kolloidalen Stabilität des Bieres nachteilig auswirken können.

Die *Fruchtschale* (Perikarp), das äußere Hüllblatt, ist aus der Wand des Fruchtknotens hervorgegangen. Während der Vegetation am Halm sind zwei Schichten unterscheidbar, die innere weist eine grüne Farbe durch Chlorophyll eingelagert auf, die für die Photosynthese wichtig ist. Bei der Reifung des Korns degenerieren beide Gewebelagen, so dass die Fruchtschale als Ganzes eine relativ dünne Schicht toter Zellen von immerhin rund 3% des Korngewichts darstellt. Während die Semipermeabilität der Fruchtschale nicht klar erwiesen ist, ist die *Samenschale* halbdurchlässig. Sie wurde aus den Überresten des Samenknotens und des Embryosackes gebildet. Die beiden Zelllagen sind durch je eine Kutikula, eine dickere zum Perikarp und eine dünnere zur Aleuronschicht, abgegrenzt. Diese beiden sind reich an phenolischen Substanzen, die mit Sauerstoff reagieren und so dessen Zutritt zur Aleuronschicht oder zum Keimling während der Keimung beschränken können [64]. Die Semipermeabilität der Testa ermöglicht zwar den Durchtritt von Wasser, nicht dagegen der darin gelösten Ionen, während Gase wie Sauerstoff und Kohlendioxid, gelöst oder ungelöst passieren können. Die Samenschale enthält bedeutende Mengen an phenolischen Substanzen, davon auch Procyanidine [65], die wiederum an Biertrübungen beteiligt sein können.

Mikroorganismen wie Schimmelpilze, Bakterien u. a. kommen nicht nur auf der Spelze vor, sondern sie sind auch zwischen dieser und dem Perikarp angesiedelt und von dort mechanisch oder beim Weichen nur schwer zu entfernen.

#### 1.4 Chemische Zusammensetzung des Gerstenkorns

Die Gerste besteht aus 12–20% Wasser und entsprechend zu 88–80% aus Trockensubstanz. Im einzelnen ist folgende durchschnittliche Zusammensetzung gegeben (Tab. 1.9).

**Tab. 1.9** Chemische Zusammensetzung der Gerste in % [66].

	lufttrocken	wasserfrei
Wasser	14,5	–
Stärke	54,0	63,2
sonstige N-freie Extraktstoffe	12,0	14,0
Eiweiß	9,5	11,1
Rohfaser	5,0	5,9
Fett	2,5	2,9
Mineralsubstanzen	2,5	2,9

## 1.4.1

**Der Wassergehalt der Gerste**

Für den Mälzer ist der Wassergehalt der Gerste zunächst aus wirtschaftlichen Gründen von Bedeutung, dann aber auch im Hinblick auf die Behandlung der Gerste während der Lagerung. Kurz nach dem Schnitt besitzt reife Gerste einen Wassergehalt, der von den Witterungsbedingungen bei der Reife und Ernte bestimmt wird. In warmen trockenen Gegenden liegt der Wassergehalt bei 12–14%, in kühleren, feuchten Gebieten bei 16–20%, oftmals sogar höher. Gerste, die mittels Mähdrescher geerntet wurde, weist häufig einen höheren Feuchtigkeitsgehalt auf. Im Laufe einer sachgemäßen Lagerung, vor allem durch Trocknen, wird der Wassergehalt der Gerste erniedrigt. Handelsgerste soll nicht über 14,5% Feuchte aufweisen. Der Wassergehalt einer Gerste stellt aber nicht nur eine relative Verminderung der Gerstentrockensubstanz dar: Feuchte Gersten lassen sich nur schlecht lagern und neigen zu dumpfem, muffigem Geruch. Sie erreichen die volle Keimenergie nur langsam, bleiben lange Zeit wasserempfindlich und können Schaden an ihrer Keimfähigkeit leiden (s. Abschnitt 3.4.1). Auch besteht die Gefahr eines Befalls durch Schimmelpilze und Bakterien.

Um die Zusammensetzung von Gersten (oder auch von Malz) miteinander vergleichen zu können, wird die Menge der einzelnen Inhaltsstoffe stets auf die Trockensubstanz berechnet. Der Wassergehalt z. B. von Gerstenproben steht immer in Wechselwirkung mit der Feuchte der umgebenden Luft. Es ist daher beim Versand von Proben zur Untersuchung auf eine dichte Verpackung zu achten.

## 1.4.2

**Kohlenhydrate**

Zu den Kohlenhydraten der Gerste zählen im wesentlichen die Stärke, die Cellulose, die Hemicellulosen und Gummistoffe sowie die wasserlöslichen Zucker- bzw. Abbauprodukte der verschiedenen Polysaccharide.

1.4.2.1 **Stärke**

Die Stärke ist das wichtigste Kohlenhydrat der Menge und der Bedeutung nach. Die Stärke entsteht über aufbauende Enzyme aus niedermolekularen Zuckern, die ihrerseits durch den bekannten Vorgang der Assimilation gebildet werden. Die Hauptmenge der Stärke liegt in den Samen und unterirdischen Speicherorganen als Reservestärke vor. Sie kann bis zu 85% der Trockensubstanz betragen; im Gerstenkorn beträgt ihr Anteil zwischen 55 und 66%, im Weizenkorn zwischen 53 und 70%.

Zweck der Stärkeanhäufung im Korn ist die Anlage eines Nährstofflagers für den Keimling während der Zeit seiner ersten Entwicklung, bis sich die Würzelchen im Boden verankert haben und er über diese bzw. über die grünen Blätter Aufbaustoffe erzeugen kann.

Die Ablagerung der Stärke in den Samen erfolgt in Form von Stärkekörnern, deren Struktur für die einzelnen Pflanzenarten charakteristisch ist. Ihr feiner Bau besteht aus Sphärokristallen, die sich aus radial angeordneten, feinsten Kriställchen, den Trichiten, zusammensetzen.

Die Stärkekörner der Gerste treten in zwei unterschiedlichen Größen auf. Die runden, linsenförmigen Großkörner haben einen Durchmesser von 25–30  $\mu\text{m}$ ; die mehr oder weniger kugeligen Kleinkörner (1–5  $\mu\text{m}$ ) umgeben die Großkörner. Obgleich 90% der Stärkekörner in zweizeiliger Gerste klein sind, machen sie jedoch nur 10% des Gesamtgewichts der Stärke im Mehlkörper aus [67].

Die Menge der Kleinkörner nimmt normalerweise mit dem Eiweißgehalt der Gerste zu. Sie enthalten selbst mehr Eiweiß als Großkörner, haben einen höheren Amylosegehalt als diese, außerdem verkleistern und verzuckern sie schwerer [68].

Dies dürfte teilweise auf einen höheren Gehalt an Haftproteinen, aber auch auf den höheren Mineralstoffgehalt der Kleinkörner (Kleinkörner ca. 0,16%, Großkörner ca. 0,13%) zurückzuführen sein [69]. Auch spielen Gerüststoffe und Lipide eine Rolle [70]. Die Schichtung um den Kern ist, durch die Entstehung des Stärkekornes bedingt, konzentrisch und infolge unterschiedlichen Wassergehalts sichtbar. Die Hülle des Stärkekorns ist vom Inneren verschieden: außen befinden sich mehr und höher kondensierte Bestandteile, auch sind in den Außenzonen der konzentrischen Schichtung mehr Mineralstoffe lokalisiert.

Die chemische Zusammensetzung der Stärkekörner ist nicht einheitlich. Die Hauptmenge, etwa 98%, umfaßt chemisch reine Stärke mit der Bruttoformel  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Der Rest besteht aus Eiweiß, Fett, Faserstoffen und Mineralstoffen wie Phosphaten und Kieselsäure. Die reine Stärke baut sich aus Glukose-Einheiten auf. Hierbei sind zwei strukturell verschiedene Kohlenhydrate zu unterscheiden, die sich rein darstellen und voneinander trennen lassen: die Amylose und das Amylopectin.

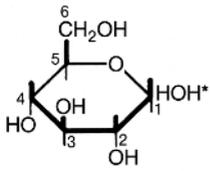
Die *Amylose* (Normal- oder n-Amylose) macht je nach Gerste 17–24% der Gerstenstärke aus. Kleine Stärkekörner können bis zu 40% Amylose enthalten.

Sie befindet sich gewöhnlich im amorphen Bereich der Stärkekörner und besteht aus langen, nahezu unverzweigten spiralig gewundenen Ketten von 60–20000 Glukoseresten. Das Molekular-Gewicht der verschiedenen langen Moleküle schwankt zwischen 10000 und 500000. Der Aufbau der Amylose ( $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-Glucan) aus Glukoseresten in  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-Bindung zeigt Abb. 1.12.

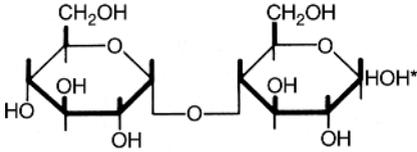
Zwei Glukoseeinheiten in  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-Bindung bilden das Disaccharid Maltose. Es stellt das Endprodukt des Stärkeabbaues durch die  $\beta$ -Amylase dar (s. Abschnitt 4.1.4). Das Trisaccharid Maltotriose besteht aus 3 Glukosemolekülen (G3), die nächsthöheren Spaltprodukte heißen Tetraose (G4), Pentaose (G5), Hexaose (G6) usw.

Der Sechsering der Glukose liegt in einer „Sesselform“ vor [51]. Damit ergibt sich eine schraubenförmige Windung (Helix) der Amylosekette (Abb. 1.13).

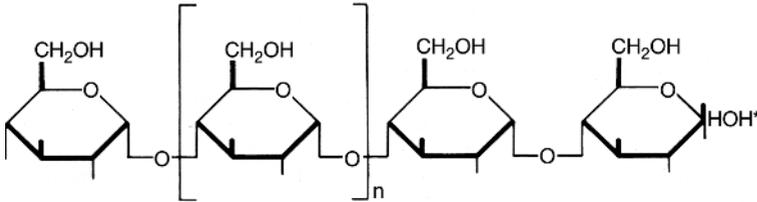
Eine Schraubenwindung besteht aus 6–7 Glukoseeinheiten; Amyloseketten liegen als Doppelhelices vor, je nach Anordnung als Amylose A und Amylose B [76].



[1] Glucose  
α-D-Glucopyranose

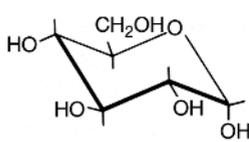


[2] Maltose  
α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-D-Glucopyranose

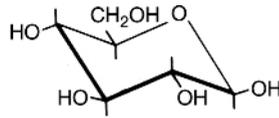


[3a] Amylosekette

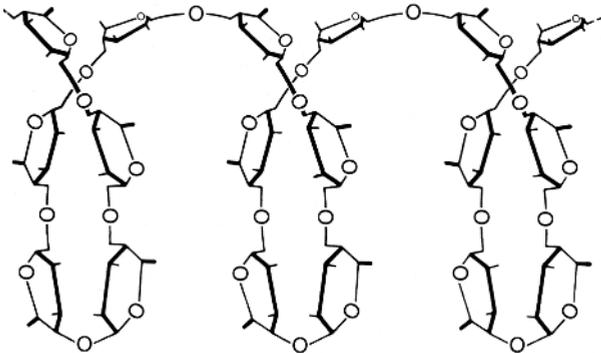
Abb. 1.12 Aufbau der Stärke (\*=aktives Zentrum).



[1a] α-D-Glucose



[1b] α-D-Glucose



[3b] n-Amylose

Abb. 1.13 Schraubenform der Amylosekette (Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Sesselform, sondern als ebene Sechsringe).

Tab. 1.10 Jodfärbung und Kettenlänge.

Kettenlänge Glukoseeinheiten	Zahl der Helixglieder	Färbung mit Jodlösung
über 45	8	blau
40	7	blau, purpur
36	6	purpur
31	5	rot
12	2	schwach rot
unter 9	1,5	keine

Amylose gibt mit Jod eine Blaufärbung; diese kann zum Nachweis der Stärke angewendet werden. Das Jod lagert sich in die Hohlräume langer Ketten ein. Es bildet sich eine Einschlußverbindung, die eine starke Lichtabsorption aufweist.

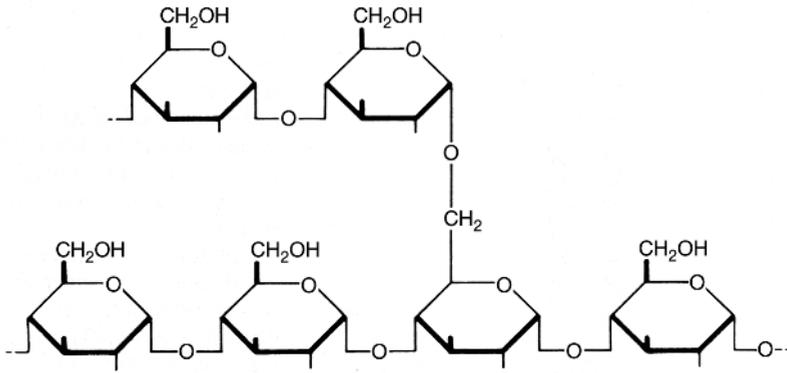
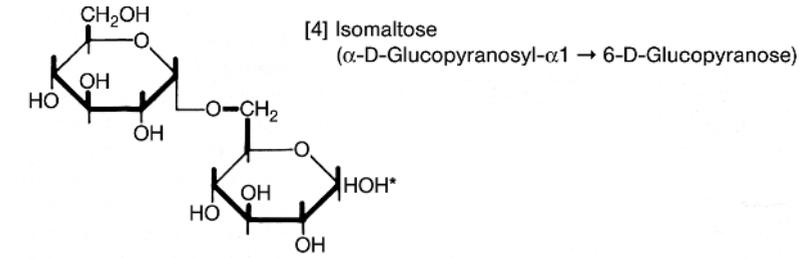
Die Färbung des Komplexes ist eine Funktion des Polymerisations- bzw. Abbaugrades. So beträgt das Absorptionsmaximum bei 12 Glukoseresten 490 nm, bei 30 Resten 537 nm und bei über 80 Resten 610 nm. Dies entspricht etwa folgender Intensität der Jodfärbung [77] (Tab. 1.10).

Somit geht die blaue Färbung der Amylose bzw. die rote des Amylopectins (gegeben durch die spiralig gewundenen Glukoseketten) bei der Hydrolyse durch Säuren oder Enzyme über die Zwischenstufen in die farblose bzw. gelbe der Maltose oder der niedrigen Dextrine über. Dies wird in einem späteren Kapitel (s. Abschnitt 4.1.4) bzw. in Band 11 ausführlich behandelt. Die Jodreaktion gibt nur zuverlässige Ergebnisse, wenn sie bei Zimmertemperatur durchgeführt wird. Beim Erwärmen verflüchtigt sich das Jod und es kommt zu irreführenden Farberscheinungen. Ebenso wird die Schärfe der Jodreaktion durch bestimmte Substanzen wie Eiweiß, Polyphenole, Alkalien oder organische Lösungsmittel beeinträchtigt.

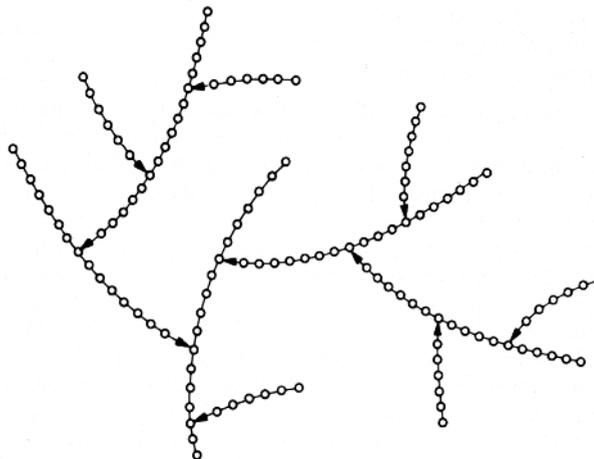
In rein wässriger Lösung liegt Amylose in einem ungeordneten Knäuel (Random-Coil) vor, das keine Strukturen erkennen läßt [71]. Amylose ist in der Lage, mit komplexierenden Stoffen, wie zum Beispiel Jod oder Butan-1-ol helikale Strukturen auszubilden [71]. Eine Helix, in die z. B. ein Jodmolekül paßt, umfaßt dabei 5–7 Glukoseeinheiten [72].

Über längere Lagerzeiten in rein wässriger Lösung neigt Amylose dazu, zu retrogradieren, d. h. einen helikalen Komplex mit einem weiteren Amylosemolekül zu bilden [73]. In höher konzentrierten Lösungen bilden sich Gele aus [74]. Des weiteren kann Amylose mit Lipiden Komplexe eingehen. Diese verursachen insbesondere in der Stärkeindustrie Trübungsprobleme. Dies wird durch hohe Schmelztemperaturen und eine geringe enzymatische Angreifbarkeit bedingt. Die Bedeutung im Brauprozeß ist noch nicht gänzlich geklärt.

Das *Amylopectin* (Iso- oder i-Amylose) macht 76–83%, in Kleinkörnern nur ca. 60% der Stärke aus; es besteht neben Glukoseketten in  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-Bindung auch aus Verzweigungen in  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindung (Abb. 1.14).



[5] Amylopectinkette



[6] Amylopectin (Ausschnitt)

Abb. 1.14 Aufbau des Amylopectins.

Zwei Glukosereste in  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindung stellen das Disaccharid Isomaltose (Panose) dar. Aus diesem Grund heißt die  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindung „Isomaltosebindung“.

Durch die  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindungen ist das Amylopectinmolekül wie ein Baum verzweigt. Die durchschnittliche Kettenlänge beträgt 22–25 Glukoseeinheiten, demnach sind 4–5% aller Bindungen  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindungen. Auch hier ist die räumliche Anordnung der Glukosereste helixartig.

Die Ketten des Amylopectins werden in drei Typen unterteilt, abhängig davon, wie sie in das Molekül eingebunden sind. Die A-Ketten sind mit dem reduzierenden Ende mit dem restlichen Molekül verbunden. Die B-Ketten sind ebenfalls über eine glykosidische Verbindung mit einer anderen Kette verbunden, tragen aber im Gegensatz zu den A-Ketten weitere Seitenketten [78]. Die C-Kette verfügt über das einzige reduzierende Ende des Moleküls und über Seitenketten. Abbildung 1.15 zeigt eine schematische Darstellung eines Amylopectinmoleküls [79]. Darin sind die Anordnungen der A- und B-Ketten zu erkennen.

Am äußersten Rande des Moleküls bilden A- und kurze B-Ketten Doppelhelices aus. In Nacktgerste machen die Ketten mit einem Polymerisationsgrad von 5–17 einen Anteil von über 50% aus. Die Ketten mit einer Länge von 18–34 machen 31,4–36,0% aus und die Ketten mit einem Polymerisationsgrad von 35–67 stellen den Rest [80].

Die Anordnung der einzelnen Ketten innerhalb des Amylopectinmoleküls ist bis heute Gegenstand der Forschung. Das Cluster-Modell aus dem Jahre 1972 ist im wesentlichen bis heute akzeptiert. Cluster bestehen aus linearen Seitenketten, die zu Helices ausgebildet sind und somit kristalline Strukturen darstel-

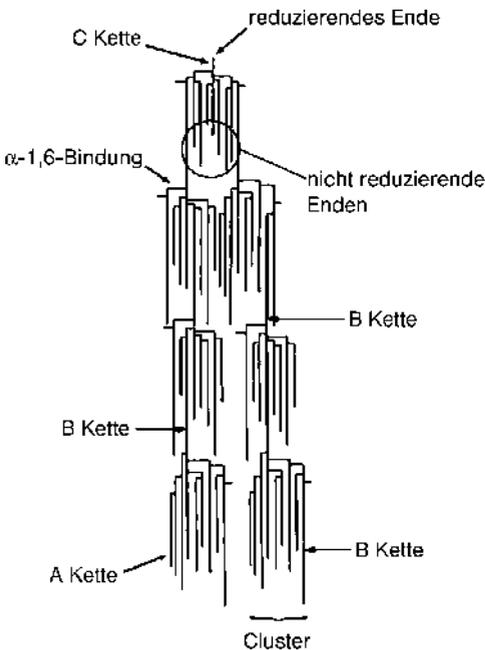


Abb. 1.15 Amylopectinmolekül.

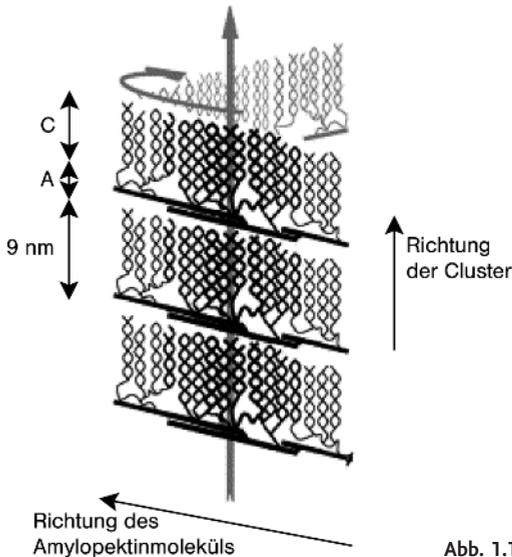


Abb. 1.16 Super-Helix Modell.

len. Diese Cluster gehen auch in das neueste Modell, die Super-Helix ein (Abb. 1.16) [81]. Die Cluster sind nahezu rechtwinklig zu den langen B-Ketten angeordnet, die im Gegensatz zu vorherigen Modellen ausschließlich in den amorphen Lamellen des Moleküls liegen. Mehrere amorphe und kristalline Lamellen bilden ein Blocklet [82], welches nach dem Modell der Super-Helix aus einem einzigen Amylopectinmolekül bestehen könnte [81].

Amylopectin führt im Gegensatz zu Amylose zu weniger viskosen Lösungen, was auf eine sehr kompakte Form in wässrigen Medien schließen lässt. Auf Grund des hohen Verzweigungsgrades wird Amylopectin von  $\beta$ -Amylase nur zu 58–64% hydrolysiert, bei der gleichzeitigen Wirkung von Pullulanase kann eine vollständige Hydrolyse erfolgen [83].

Eine Komplexierung mit Jod ist auf Grund der kürzeren Ketten nur in einem geringen Maße möglich.

Von diesem Aufbau leiten sich die Eigenschaften des Amylopectins ab: es hat ein Molekulargewicht, das etwa 10-mal höher als jenes der Amylose ist (1–6 Mio.), entsprechend 6000 bis 40000 Glukoseresten. Amylopectin enthält ca. 0,23% Phosphat in esterartiger Bindung, das für die Verkleisterung verantwortlich zu sein scheint. Mit Jod färbt sich Amylopectin violettrot bis rein rot.

Die physikalischen Eigenschaften der Stärke sind wie folgt darzustellen:

- Spezifisches Gewicht 1,63 in wasserfreiem und 1,5–1,6 in lufttrockenem Zustand;
- Spezifische Wärme 0,270;
- Verbrennungswärme 4140 kcal/kg (17322 kJ/kg);
- Optisches Drehvermögen 201–204.

Das Verhalten der Stärke in Wasser bzw. beim Erwärmen ist für die Zwecke der Bierbereitung von großer Bedeutung (s. Band II, Technologie der Würzebereitung). So sind die Stärkekörner in kaltem Wasser zunächst unlöslich, quellen aber und nehmen hierdurch mechanisch Wasser auf. Beim Erwärmen des Wassers auf 50 °C wird die Quellung verstärkt, bis sich bei etwa 70 °C eine Zerstörung der Struktur des Stärkekorns, eine kolloidale Lösung der Inhaltsbestandteile und im weiteren Verlauf eine Verkleisterung ergibt. Dabei ist von Interesse, dass z. B. die Stärke von Gersten kühlerer Landstriche früher verkleistert als solche von Gersten wärmerer Gegenden.

Bei langsamem Erhitzen verliert die Stärke zunächst Wasser (10–20%), ohne sich sonst merklich zu verändern. Bei rascher Temperatursteigerung kann eine teilweise Verkleisterung der Stärke eintreten. Ein Entzug der restlichen Wassermengen kann nur über Verdampfung derselben geschehen (100–120 °C). Selbst bei den Darrtemperaturen für dunkle Malze färbt sich die Stärke nicht. Ihre Bräunung beginnt erst bei 150–160 °C. Die Zersetzungstemperatur der Stärke liegt bei 260 °C. Sie bläht sich dann auf, wird flüssig und verkohlt unter Gasentwicklung. Dies ist für die Röstmalzerzeugung von Bedeutung.

#### 1.4.2.2 Cellulose

Ihre Hauptmenge findet sich in den Spelzen, in Spuren im Keimling sowie in der Frucht- und Samenschale. Sie stellt die Gerüstsubstanz der Zellwände dar. Im Mehlkörper selbst ist keine Cellulose vorhanden. Sie baut sich wie die Hemicellulosen aus Glukose-Einheiten auf, die in  $\beta$ -1 → 4-Bindung miteinander verknüpft sind. Grundbaustein der Cellulose ist daher nicht Maltose, sondern das Disaccharid Cellobiose.

Cellulose ist geschmack- und geruchlos, von allen Reagentien schwer angreifbar, unlöslich in Wasser und auch gegen enzymatische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig.

Sie tritt nicht in den Stoffwechsel des Kornes ein und verbleibt in den Spelzen, in denen sie noch durch Lignin verstärkt ist. Die Cellulose verläßt die Mälzerei unverändert und spielt in den Spelzen beim Abläutern als Filterschicht eine Rolle. Analytisch wird sie als Rohfaser in einer Menge von 3,5–7% der Gerstentrockensubstanz bestimmt.

#### 1.4.2.3 Hemicellulose und Gummi

Hemicellulose und Gummi sind maßgeblich am Aufbau der Zellwände im Mehlkörper beteiligt und bestimmen deren Festigkeit. Hemicellulose ist auch in der Umhüllung des Kornes vorhanden. Im Gegensatz zu Cellulose, die im Endosperm nicht nachzuweisen ist, läßt sich Hemicellulose in verdünnten Alkalien lösen; sie ist aber ebenfalls in Wasser unlöslich. Die Gummistoffe dagegen sind in heißem Wasser löslich. Sie unterscheiden sich von den Hemicellulosen nicht in ihrem Aufbau, sondern nur in ihren Molekulargewichten.

Die Hemicellulosen und Gummistoffe machen etwa 10% der Gerstentrocken- substanz aus. Ihre Menge schwankt mit dem Reifegrad der Gerste, ist aber auch von den klimatischen Bedingungen während des Aufwuchses abhängig [84]. Bei saurer Hydrolyse liefern die Hemicellulosen nicht nur Glukose wie die Cellulose, sondern auch Pentosen (Xylose und Arabinose) sowie Uronsäuren. Je nach dem Vorkommen im Mehlkörper und in den Spelzen sind zwei verschiedene Hemicellulosen nachweisbar:

- Typ „Spelz“ besteht aus wenig  $\beta$ -Glucan, reichlich Pentosan und wenig Uronsäuren.
- Typ „Endosperm“ enthält reichlich  $\beta$ -Glucan, wenig Pentosan und keine Uronsäuren [87].

Hemicellulosen sind mit Proteinen über Esterbindungen (zwischen Carboxyl- gruppen endständiger Aminosäuren und Hydroxylgruppen des Kohlenhydrats) verknüpft [85] und damit wasserunlöslich. Das Molekulargewicht dieser Makro- molekule kann bis zu  $40 \times 10^6$  betragen. Durch verdünnte Natronlauge oder durch die Wirkung von Enzymen (Esterasen) werden sie in lösliche Form über- geführt. Das Molekulargewicht von freigesetzten  $\beta$ -Glucanen ist ca.  $2 \times 10^6$  [86].

Wasserlösliches *Gersten- $\beta$ -Glucan* hat ein Molekulargewicht von ca. 400 000. Es setzt sich zusammen aus Glukoseresten, die in  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4- (70–74%) und in  $\beta$ -1  $\rightarrow$  3-Bindungen (26–30%) miteinander verknüpft sind [88–90]. Die Sequenz derselben ist jedoch nicht regelmäßig [91]. Beim unvollkommenen Abbau lie- gen die Disaccharide Cellobiose und Laminaribiose vor (Abb. 1.17).

Die *Pentosane* unterscheiden sich je nachdem, ob sie in den Spelzen oder im Mehlkörper vorkommen.

Die erstere Fraktion besteht aus Xylose-Einheiten in  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4-Bindungen. Da- neben sind Seitenketten aus Xylose, Arabinose und Glucuronsäure gegeben.

Die einzelnen Pentosen, das sich aus Xylose aufbauende Disaccharid Xylobio- se und die Glucuronsäure sind in Abb. 1.18 dargestellt.

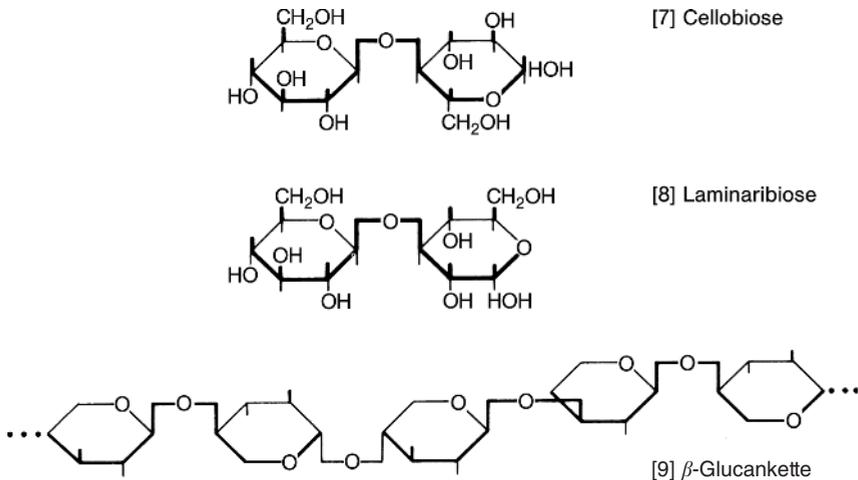
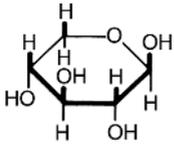
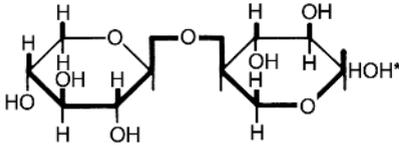


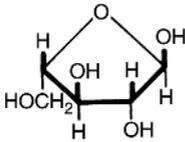
Abb. 1.17 Aufbau des  $\beta$ -Glucans.



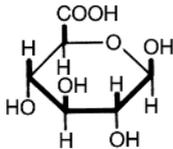
[10] Xylose  
β-D-Xylopyranose



[11] Xylobiose  
β-D-Xylopyranosyl-1 → 4-D-Xylose



[12] Arabinose  
β-L-Arabinofuranose



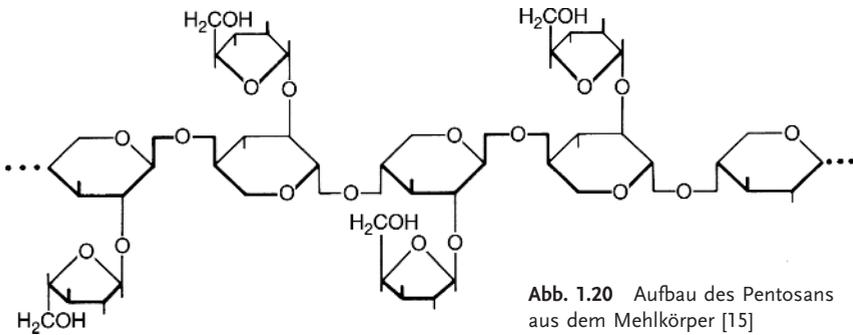
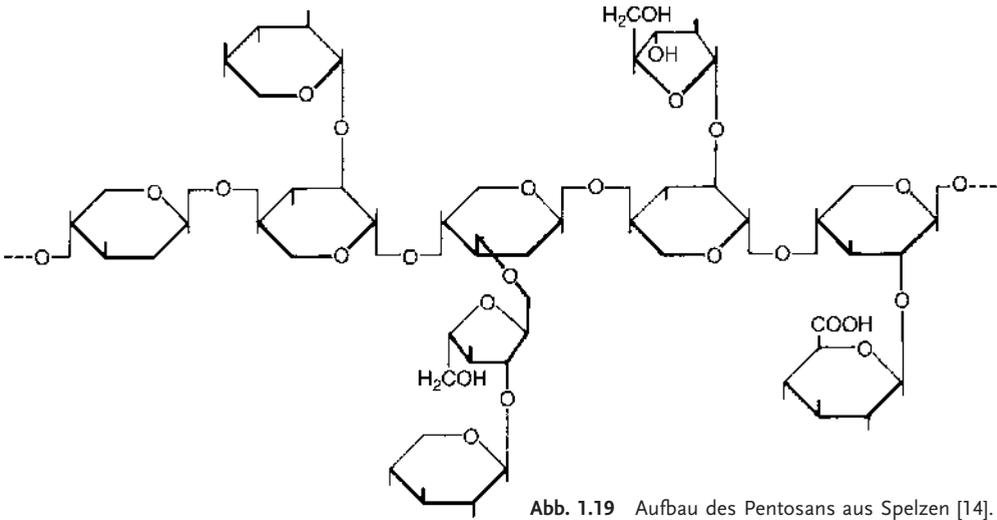
[13] β-D-Glucuronsäure      **Abb. 1.18** Am Aufbau der Spelzenpentosane beteiligte Zucker.

Die Spelzen-Fraktion der Pentosane ist aus Abb. 1.19 zu ersehen [92]. Demgegenüber haben die aus dem Mehlkörper stammenden Pentosane eine einfachere Zusammensetzung (Abb. 1.20).

Die Pentosanketten der Zellwände des Mehlkörpers enthalten Ferulasäure [93–95]. In der Aleuronschicht liegt der Gehalt sogar wesentlich höher [95]. Ferulasäure (s. Abschnitt 1.4.8) ist über eine Esterbindung an Arabinose gebunden. Hierdurch sind Quervernetzungen über jeweils zwei Ferulasäuremoleküle von Arabinosylanketten gegeben, aber auch über die Aminosäure Tyrosin zwischen Pentosanen und Proteinen [96].

Das Molekulargewicht der Hemicellulosen dürfte wie oben erwähnt in weiten Grenzen, vor allem je nach den Aufwuchsbedingungen der Gerste, aber auch in Abhängigkeit von der jeweils angewandten Extraktionsmethode schwanken.

Die wasserlöslichen Gummistoffe machen etwa 2% der Kornsubstanz aus [97]. Sie haben bei geringerem Molekulargewicht eine Zusammensetzung, die



etwa dem der Mehlkörper-Hemicellulosen entspricht, von denen sie sich wahrscheinlich durch ihre Anordnung im Endosperm unterscheiden [98].

Die Bestimmung der Gummistoffe erfolgt nach Lösung derselben in warmen (40°C) Wasser oder durch Extraktion mittels Papain [99] und anschließender fraktionierter Fällung mit Ammonsulfat. In Kongreßwürze, Würze und Bier wird  $\beta$ -Glucan mittels Fluoreszenz-Messung einer spezifischen  $\beta$ -Glucan-Calcofluorverbindung bestimmt [100, 101], wobei Moleküle über 10000 D erfaßt werden. Eine differenzierte Analyse der Molekulargewichte von  $\beta$ -Glucanen erfolgt mittels Gelfiltration über Polyacrylamid/Agarogelee [102], wobei die  $\beta$ -Glucane selbst durch eine Doppel-Enzym-Methode [103] bestimmt werden. Durch ihre hohe Viskosität kommen ihnen schaumpositive Eigenschaften zu. Auch sind sie für die Vollmundigkeit eines Bieres von Bedeutung. Hemicellulosen und Gummistoffe werden durch eine Reihe von Enzymen abgebaut, die dem Cytase- oder Hemicellulase-Komplex (s. Abschnitt 1.5.8.2) zugehören.

Durch die Auflösung bzw. Perforierung der Zellmembranen und der hiermit bewirkten Schwächung des Gerüsts verliert das Korn an Festigkeit und wird zerreiblich. Die dabei entstehenden Abbauprodukte tragen, soweit sie nicht bei der Keimung veratmet oder zum Aufbau der Keime verwendet werden, zum Extraktgehalt des Malzes bei.

Daneben sind in der ungemälzten Gerste Fructosane (1,6 bis 1,9%) vorhanden.

Pectine sind nach bisherigen Untersuchungen in der Gerste nicht nachweisbar.

#### 1.4.2.4 Niedermolekulare Kohlenhydrate

Niedermolekulare Kohlenhydrate kommen bereits im ruhenden Gerstenkorn vor, so die Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker) in einer Menge von 1–2%, die in überwiegender Menge im Keimling und in der Aleuronschicht zu finden ist. Auch Raffinose, die etwa ein Drittel der Saccharose ausmacht, ist neben Glucodifruktosen (Kestose und Isokestose) dort lokalisiert. Im Mehlkörper kommen in geringer Menge noch Maltose, Glukose und Fructose vor. Eine Darstellung der wichtigsten Zucker bringt Abb. 1.21.

### 1.4.3

#### Eiweißstoffe und ihre Bausteine

Als wichtige Träger des biologischen Geschehens sind sie von großer technologischer Bedeutung. So üben sie einen erheblichen Einfluß auf alle Arbeitsvorgänge bei der Bierbereitung aus und sind insbesondere maßgebend für die Vermälzbarkeit der Gerste, für die Ernährung der Hefe sowie für Schaum, Geschmack und Stabilität des Bieres.

Das Eiweiß wird aus dem Stickstoff des von den Pflanzen aufgenommenen Ammoniaks und organischen Säuren gebildet, die beim oxidativen Abbau der Kohlenhydrate intermediär entstehen. Der Aufbau der so erhaltenen ersten Bausteine, der Aminosäuren, zu den höher organisierten Eiweißstoffen geht über ein System aufbauender Enzyme, unter Gegenwart von ATP (Adenosintriphosphat), Ribonucleinsäuren und Ribosomen vor sich (s. Abschnitt 1.5.7).

Eiweiß befindet sich in der Kornumhüllung (ca. 7% des Anteils an Spelz, Frucht- und Samenschale) im Keimling (ca. 40% des Keimlingsgewichts) und im Mehlkörper.

Im Mehlkörper sind die Eiweißstoffe an drei unterscheidbaren Stellen abgelagert:

- a) in der Aleuronschicht als Klebereiweiß;
- b) unter der Aleuronschicht am äußeren Rand des Mehlkörpers als physiologisches oder Reserveeiweiß;
- c) im Mehlkörper als histologisches oder Gewebereiweiß.

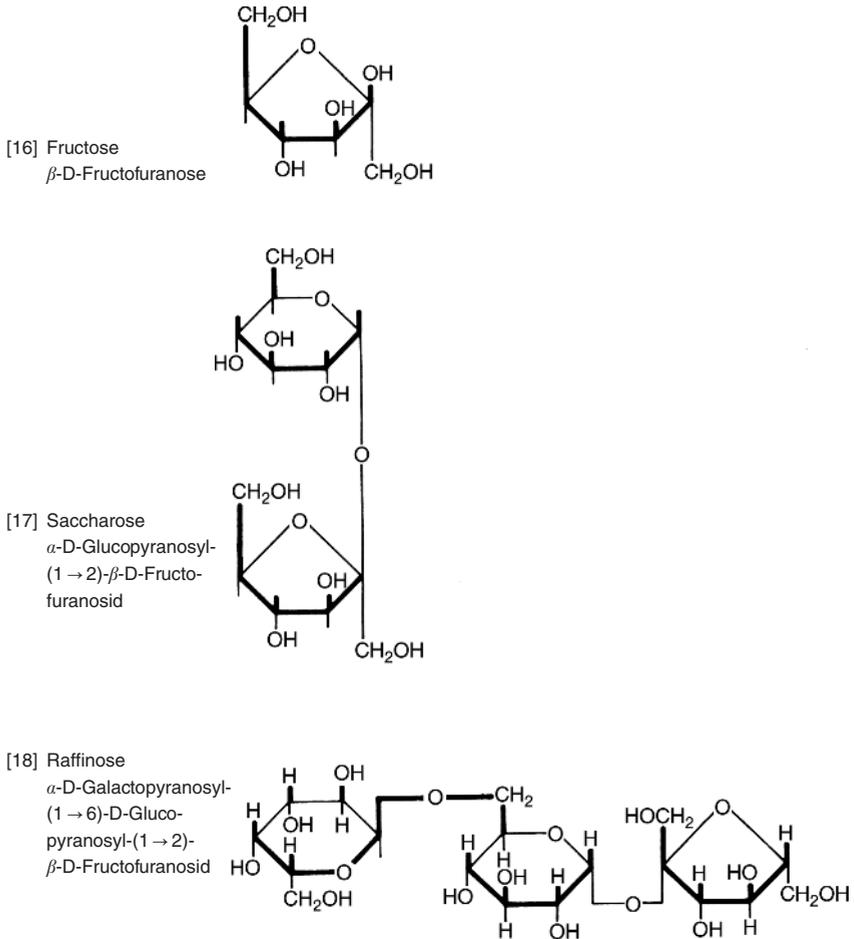


Abb. 1.21 Freie Zucker der Gerste.

Das *Klebereiweiß* der Aleuronschicht, das sich unter der Frucht- und Samenschale ausdehnt, wird beim Keimprozeß z. T. angegriffen; die unveränderte Menge findet sich zusammen mit dem Rest des histologischen Eiweißes in den Trebern.

Das *Reserveeiweiß* bedingt infolge seiner wechselnden Mengen überwiegend den verschiedenen hohen Eiweißgehalt der Gersten. Es wird während des Mälzens zum Großteil abgebaut.

Das *Gewebeeweiß* ist als Überrest des Protoplasmas vornehmlich in den Membranen der Endospermzellen eingelagert und ist zusammen mit Hemicellulosen und Gummistoffen am Zusammenhalt der Zellen beteiligt. Es erschwert mit zunehmender Menge die Auflösung.

Der *chemische Aufbau* der Eiweißstoffe ist naturgemäß durch die Größe der Moleküle und die unterschiedliche Verknüpfung der Aminosäuren bzw. durch die verschiedenartige Anordnung der Peptidfäden sehr verwickelt. Die Elementaranalyse der wichtigsten pflanzlichen und tierischen Proteine ergibt folgende Grenzwerte [104]:

- C=50–52%
- H=6,8–7,7%
- N=15–18% (meist 16–17%)
- S=0,5–2,0%

Dazu kommen noch häufig P, gelegentlich auch Fe, Ca und Halogene, ganz selten noch einige andere Elemente.

Aus dem Anteil des Stickstoffs am Gersten-Eiweiß von 16–17% errechnet sich auch jener Faktor 6,25, der es erlaubt, aus dem mittels der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* gefundenen Stickstoffgehalt den Eiweißgehalt zu berechnen. Dieser „Rohprotein“-Gehalt umfaßt auch zahlreiche nichtproteinische Substanzen, so u. a. Nucleotide.

Eine genaue Einteilung der Eiweißstoffe ist infolge der noch weitgehend unbekanntem chemischen Struktur und des inneren Aufbaus nicht möglich. Sie werden daher meist nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie nach ihrem Vorkommen eingeteilt.

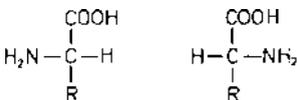
#### 1.4.3.1 Aminosäuren

Es sind zwar über 130 Aminosäuren bekannt, doch kommen nur etwa 20 regelmäßig in Proteinen vor.

Alle Aminosäuren haben als charakteristisches Merkmal die Aminogruppe –NH<sub>2</sub> und die Carboxylgruppe –COOH. Die Aminogruppe nativer Aminosäuren steht fast ausnahmslos in *α*-Stellung, d. h. sie ist an das gleiche Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe gebunden. Wie die Formel zeigt, ist hier neben einem Wasserstoffatom auch ein organischer Rest verknüpft, der für jede Aminosäure typisch ist (Abb. 1.22).

Weiterhin lassen sich die Aminosäuren noch in einer L- und D-Form darstellen, je nachdem ob die Aminogruppe in der Formel rechts (D-) oder links (L-Form) steht. Die Aminosäuren der Proteine gehören ausnahmslos der L-Reihe an.

Die Carboxylgruppe der Aminosäuren kann ein Proton abgeben, die basische Aminogruppe ein solches aufnehmen. Die Aminosäuren sind daher amphoter, d. h. sie können mit Säuren oder Laugen Salze bilden.



[19] L-Aminosäure

[20] D-Aminosäure

Abb. 1.22 Konfiguration der Aminosäuren.

Im Zusammenhang mit diesem amphoterem Charakter von Aminosäuren steht der „isoelektrische Punkt“ (I.P.). Hier liegt die Aminosäure als „Zwitterion“ vor. Das Proton der Carboxylgruppe ist dabei abdissoziiert und an den Stickstoff der Aminogruppe gewandert, so dass die Carboxylgruppe eine negative Ladung, die Aminogruppe aber eine positive Ladung trägt. Elektropositive und elektronegative Ladung gleichen sich innerhalb des Moleküls aus, so dass es neutral erscheint und im elektrischen Feld auch keine Kathoden- oder Anodenwanderung stattfindet.

Bei Aminosäuren mit nur einer Amino- und Carboxylgruppe liegt der I.P. im schwach sauren Bereich (pH 5,5–6,0), da der saure Charakter der Carboxylgruppe den basischen der Aminogruppe etwas überwiegt.

Fügt man einer wässrigen Aminosäurelösung, in der die Aminosäure als Zwitterion vorliegt, Säure zu, so lagert sich ein  $H^+$ -Ion an die negativ geladene Carboxylgruppe an, so dass die Aminosäure als positiv geladenes Kation vorliegt. Durch Zugabe von Lauge wird das abdissoziierte  $H^+$ -Ion neutralisiert und die Aminosäure wird zu einem negativ geladenen Anion (Abb. 1.23).

In Tab. 1.11 sind die wichtigsten in Gerste und Malz vorkommenden Aminosäuren dargestellt. Die Aminosäuren können demnach in einzelne Gruppen eingeteilt werden:

*Neutrale Aminosäuren* enthalten im Molekül eine gleiche Anzahl von Amino- und Carboxylgruppen; die basischen Aminosäuren besitzen eine zusätzliche Aminogruppe, die sauren eine zweite Carboxylgruppe, die in Gerste großenteils als Säureamid vorliegt. Die *Oxyaminosäuren* enthalten eine Hydroxylgruppe, sie besitzen also noch eine zusätzliche Gruppe, die z. B. Esterbindungen eingehen kann. *Aromatische Aminosäuren* weisen einen entsprechenden Substituenten auf, *cyclische Aminosäuren* sind durch ihren in den Ring eingebauten Aminostickstoff charakterisiert, wodurch eine sekundäre Aminogruppe entsteht (früher „Iminogruppe“ genannt).

Cystein hat eine verhältnismäßig reaktionsfähige SH-Gruppe im Molekül, auf deren Verbindungen noch zurückzukommen sein wird.  $\beta$ -Alanin,  $\alpha$ -Aminoadipinsäure,  $\gamma$ -Aminobuttersäure und Pivalinsäure sind selten in Proteinen anzutreffen; sie kommen aber in der Gerste vor [76].

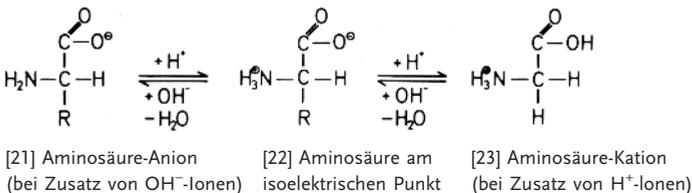
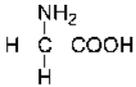
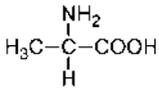
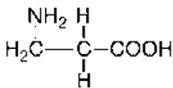
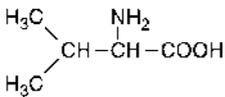


Abb. 1.23 Ionen-Bildung von Aminosäuren.

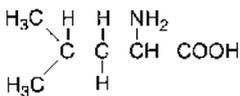
Tab. 1.11 Aminosäuren und Amide in Gerste und Malz.

*Neutrale Aminosäuren*

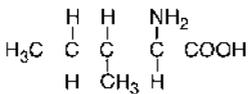
Glycin

 $\alpha$ -Alanin $\beta$ -Alanin

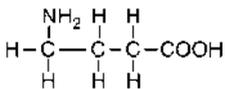
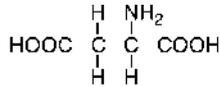
Valin



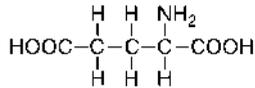
Leucin



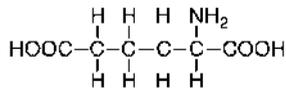
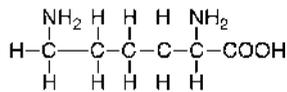
Isoleucin

 $\gamma$ -Aminobuttersäure*Saure Aminosäuren*

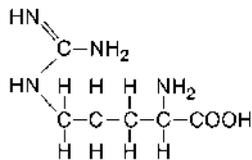
Asparaginsäure



Glutaminsäure

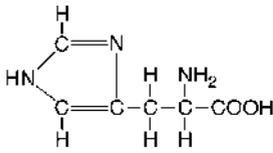
 $\alpha$ -Aminoadipinsäure*Basische Aminosäuren*

Lysin

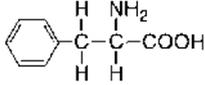


Arginin

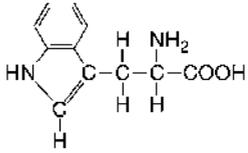
Tab. 1.11 (Fortsetzung)



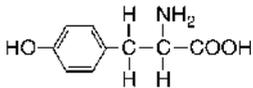
Histidin

*Aromatische Aminosäuren*

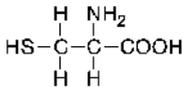
Phenylalanin



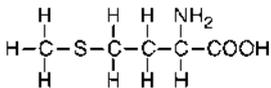
Tryptophan



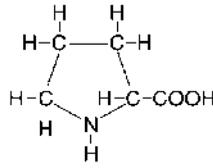
Tyrosin

*Schwefelhaltige Aminosäuren*

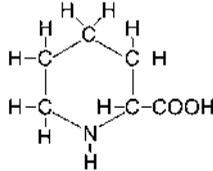
Cystein



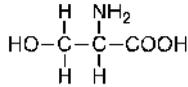
Methionin

*Cyclische Aminosäuren*

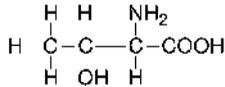
Prolin



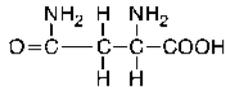
Pipercolinsäure

*Oxyaminsäuren*

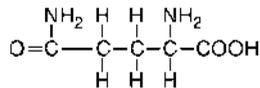
Serin



Threonin

*Amide*

Asparagin



Glutamin

### 1.4.3.2 Peptide und Proteine

Durch Kondensation der Aminogruppe einer Aminosäure mit der Carboxylgruppe einer anderen entsteht unter Wasserabspaltung ein Peptid. Die Peptidbindung  $O=C-N-H$  lässt sich wieder hydrolytisch spalten (Abb. 1.24).

Zwei Aminosäuren bilden ein Dipeptid, durch Fortsetzung der Kondensation entsteht ein Tripeptid, Tetrapeptid usw.

Ein Peptid, welches bis zu 10 Aminosäuren enthält, wird als *Oligopeptid* bezeichnet, Verbindungen, die aus mehr Aminosäuren bestehen, nennt man *Polypeptide*. Ab einem Molekulargewicht von 10000 (Kettenlänge ca. 100 Aminosäuren) spricht man von Proteinen.

Diese Einteilung löst die bisherigen Trivialnamen wie „Proteosen“ und „Peptone“ ab (die aufgrund der folgenden Schilderung nicht haltbar waren).

Richtigerweise kann nur dann von einem Polypeptid gesprochen werden, wenn es sich um eine definierte, lineare, peptidartig verknüpfte Aminosäurekette handelt, die praktisch nur Peptidbindungen enthält. Die Struktur ist systematisch, da jeder Aminosäurerest immer die drei Atomgruppen (NH, CH und CO) enthält. Somit sieht ein Polypeptid schematisch wie folgt aus (Abb. 1.25).

Mehrere Polypeptidfäden können sich nun durch eine kovalente Verknüpfung der funktionellen Gruppen einzelner Aminosäureseitenketten zu Proteinmolekülen vereinigen. Durch vier Strukturen wird die Konstitution eines Proteins bestimmt: Die Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur.

Die 18–20 verschiedenen Aminosäuren, die ein derartiges Polypeptid bilden, liegen hier angedeutet durch die Reste 1–4, in einer bestimmten Reihenfolge (Sequenz) vor, die naturgemäß unzählige Möglichkeiten für den Aufbau einer derartigen Polypeptidkette darstellen. Diese Aminosäuresequenz wird als *Primärstruktur* eines Polypeptids oder *Proteins* bezeichnet. Sie ist streng geordnet. Bereits der Ersatz einer Aminosäure aus der Kette durch eine andere könnte

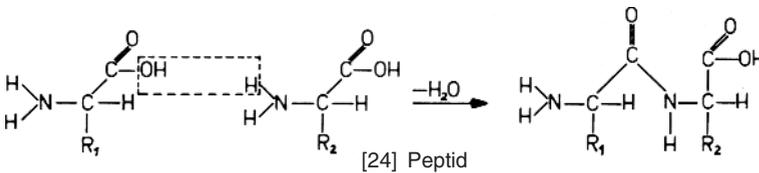
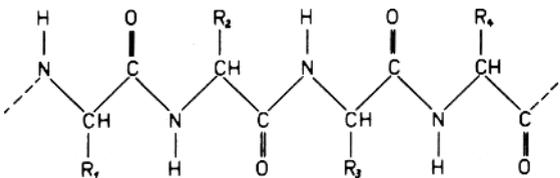


Abb. 1.24 Aufbau eines Peptids aus zwei Aminosäuren.



[25] Polypeptidkette

Abb. 1.25 Struktur einer Polypeptidkette.

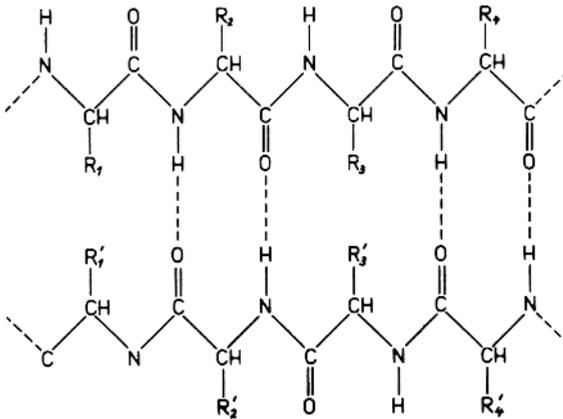


Abb. 1.26 Wasserstoffbrücken zwischen zwei Ketten.

bei physiologisch wirksamen Proteinen, z. B. bei Enzymen, zu einem Verlust der Aktivität führen.

Die *Sekundärstruktur* entsteht durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Wasserstoff der *Aminogruppe* und dem Sauerstoff der Carboxylgruppe der Peptidbindungen. Die Bindungsenergie beträgt zwar nur ein Zehntel des Wertes von kovalenten Bindungen, sie genügt aber, um den Polypeptidketten eine bestimmte räumliche Struktur aufzuprägen (Abb. 1.26).

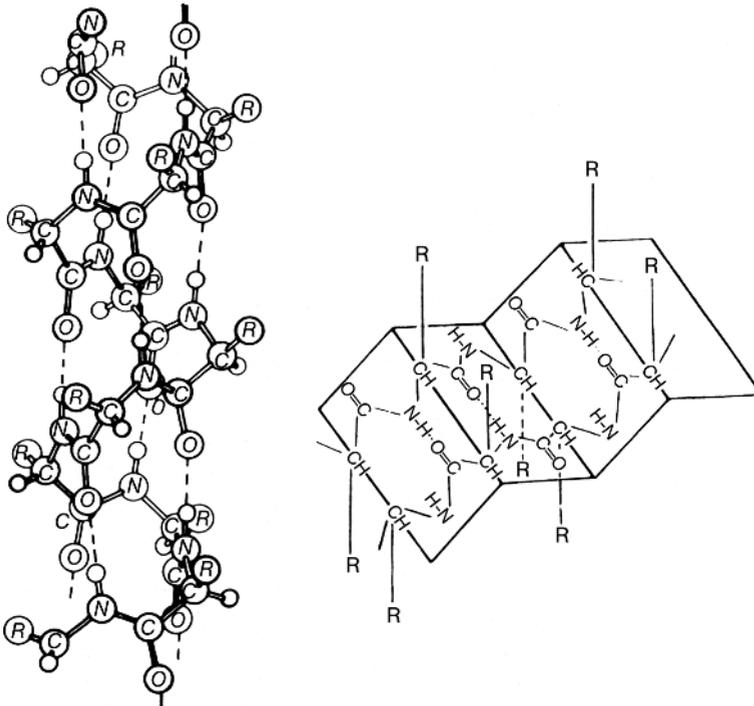
Bei Wasserstoffbrücken innerhalb einer Polypeptidkette entstehen schraubenförmige „helikale“ Strukturen. So ist z. B. bei der häufig vorkommenden  $\alpha$ -Helix eine Wasserstoffbrückenbildung von jeweils einer Peptidbindung zur drittnächsten gegeben.

Bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen verschiedenen Polypeptidketten kommt es zur sog. „Faltblattstruktur“, bei der die Ketten eine zickzackförmige Fläche bilden, aus der die Seitenketten nach oben und unten herausstehen (Abb. 1.27).

In der *Tertiärstruktur* falten sich die Polypeptidspiralen zu Schleifen oder Knäueln, wobei wiederum Wasserstoffbrücken, vor allem aber kovalente Bindungen wie Disulfidbrücken die Form festigen. Das Zustandekommen der letzteren läßt sich anhand der Oxidation von Cystein zu Cystin verfolgen (Abb. 1.28).

Diese Reaktion ist auch bei einer Oxidation von hochmolekularen Eiweißkörpern in Würste und Bier möglich. Hierdurch vergrößert sich das Molekulargewicht, das so erhaltene Proteinindividuum verliert an Löslichkeit und neigt zur Ausfällung.

Neben den angegebenen Bindungsmöglichkeiten spielen auch noch die ionogene und die hydrophobe Bindung eine Rolle. Letztere bilden sich aus den apolaren Seitenketten verschiedener Aminosäuren (Abb. 1.29).

[26]  $\alpha$ -Helix

[27] Faltblattstruktur

Abb. 1.27 Sekundärstruktur von Polypeptiden [77].

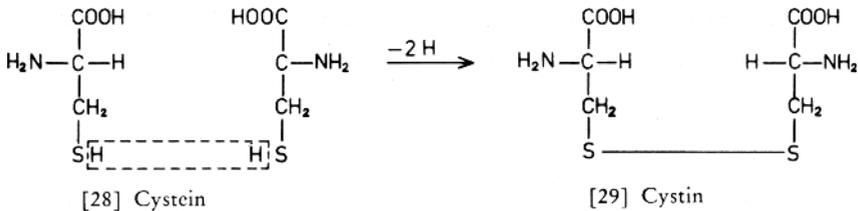
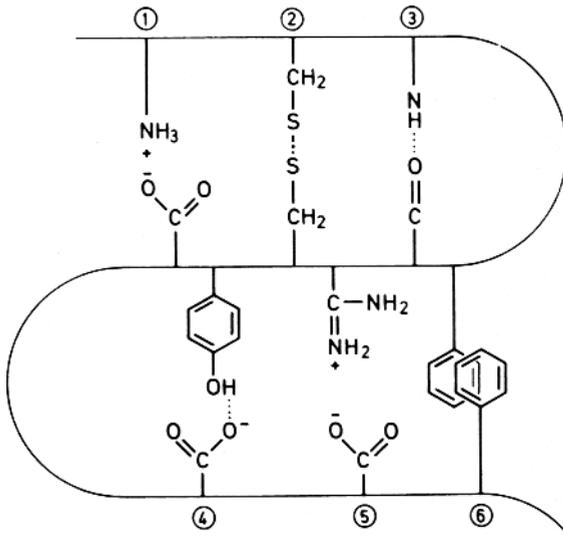


Abb. 1.28 Oxidation von Cystein zu Cystin.

Die Tertiärstruktur eines Proteins ist aus Abb. 1.30 ersichtlich.

Zwischen sekundärer und tertiärer Struktur läßt sich oft keine klare Grenze ziehen. Deshalb faßt man sie neuerdings auch unter dem Begriff „Kettenkonformation“ zusammen.

Einfache Proteine bauen sich lediglich aus gefalteten Polypeptidketten auf. Die meisten Eiweißkörper enthalten jedoch mehrere derartiger tertiär geordneter Gebilde, die zur *Quartärstruktur* ineinandergefaltet sind, ohne dass sich hier kovalente Bindungen (wie Disulfid-Brücken) ausbilden.



**Abb. 1.29** Bindungstypen in Proteinketten. ① und ⑤: Elektrostatische Wechselwirkungen, ②: Schwefelbrücke (kovalente Bindung), ③ und ④: Wasserstoffbrücken, ⑥: hydrophobe Bindung. Entnommen aus [107].

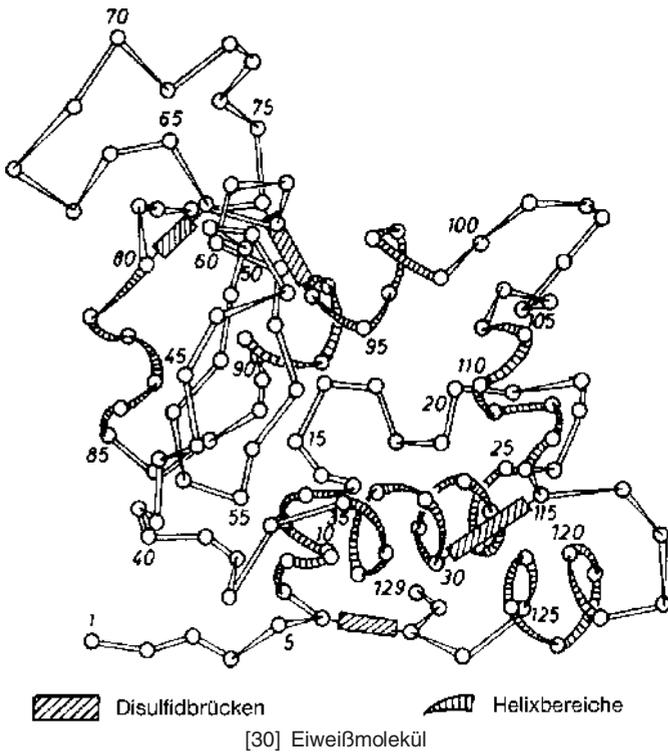
Zur Stabilisierung der Proteinstruktur trägt auch das Adsorptionswasser bei. Die zahlreichen CO- und NH-Gruppen der Polypeptide sind hydrophil und lagern das sog. Hydratationswasser an. Proteinlösungen stellen somit eine wäßrige Lösung in einer Flüssigkeit dar (Emulsoid).

#### 1.4.3.3 Eigenschaften der Proteine

Das Molekulargewicht der Eiweißkörper liegt allgemein zwischen 10000 und mehreren Millionen. Infolge der Größe dieser Moleküle zeigen die Proteine in Lösung die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Kolloiden. Sie diffundieren nicht durch Membranen, also auch nicht durch Zellwände. Sie sind durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser quellbar oder entquellbar und spielen dadurch eine große Rolle im Wasserhaushalt der lebenden Zellen. Unter dem Einfluß von Säuren und vor allem von Alkali nimmt die Quellung stark zu und kann selbst zur Lösung führen. Neutralsalze wirken entquellend.

Die kolloidalen Lösungen (Emulsionskolloide) sind optisch aktiv. Auch sind derartige Lösungen viskos, und zwar um so stärker, je mehr höhermolekular und je stärker gequollen das enthaltene Eiweiß ist. Als oberflächenaktive Substanzen haben sie einen positiven Einfluß auf den Bierschaum.

Wie die Aminosäuren, so sind auch die Proteine amphoter. Im *isoelektrischen Punkt* (I.P.) sind sie elektrisch neutral. Der I.P. tritt bei jeder Eiweißart bei einem anderen pH auf und ist eine charakteristische, durch die Anzahl der sauren und basischen Aminosäuren bedingte Eigenschaft, die auch in technologi-



**Abb. 1.30** Räumliche Darstellung der Tertiär- und Sekundärstruktur eines Lysozym-Moleküls. Nach *Bragg*, entnommen aus [106]. Loc. cit.

scher Hinsicht wichtig ist. Im I.P. ist die Hydratation des Proteins am geringsten, wodurch sich die Löslichkeit stark erniedrigt.

Durch Erhitzen von Proteinlösungen tritt eine *Denaturierung* bzw. eine Koagulation der Eiweißkörper ein. Die Denaturierung entspricht dem Übergang von dem hochgeordneten Zustand der Proteinemulsionen in einen ungeordneten: Dabei wird die definierte Sekundär- und Tertiärstruktur des Proteins weitgehend entfaltet; hierbei tritt eine teilweise Sprengung von Disulfidbindungen ein, Wasserstoffbrücken werden zerstört, wie das Molekül auch das durch die hydrophilen Gruppen polar gebundene Hydratationswasser verliert.

Diese erste Phase der Denaturierung wird durch Erhitzen, durch Absenken des pH (z. B. auf den isoelektrischen Punkt), durch Einwirkung von Gerbstoffen, Metallen, Alkohol, Salzen, starken Säuren und Alkalien, durch Oxidation, durch Adsorptionskräfte sowie durch mechanische Einflüsse (z. B. lebhafte Bewegung) ausgelöst.

Die zweite Phase, die eigentliche *Koagulation*, stellt einen kolloidchemischen Vorgang dar. Durch Überschreiten einer bestimmten Konzentration z. B. in Gas- oder Flüssigkeitsoberflächen lagern sich die denaturierten Teilchen zu makro-

molekularen Partikeln zusammen. Sie erscheinen zunächst als optale Trübung, die sich zu Flocken zusammenballt und somit z. B. zu der Erscheinung des „Bruches“ am Ende des Würzekochens führt (s. Bd. II).

#### 1.4.3.4 Die Eiweißkörper der Gerste

Ihre Hauptmenge im Gerstenkorn, aber auch im Malz besteht aus hochmolekularen, überwiegend wasserunlöslichen phosphorfreien Eiweißkörpern, deren Systematisierung nach *Osborne* [108] immer noch einen guten Überblick vermittelt. Demnach sind vier große Gruppen gegeben:

- a) *Albumine* sind hochmolekulare, in reinem Wasser, aber auch in verdünnten Salzlösungen lösliche Proteine. Sie koagulieren aus ihren Lösungen bei etwa 52 °C wieder weitgehend; sie können auch durch Aussalzen z. B. mit Ammonsulfat gefällt werden. Elektrophoretisch können bis zu 8 [109], nach anderen Autoren [110] sogar 16 verschiedene Komponenten unterschieden werden, deren I.P. zwischen pH 4,6 und 5,8 liegt.

Neuere Untersuchungen mit Hilfe der dünnschichtisoelektrischen Fokussierung haben eine noch größere Zahl von wasserlöslichen Proteinen ergeben [111].

Zu den Albuminen zählt auch das Protein Z, welches beträchtliche Mengen an  $\beta$ -Amylase binden kann und deshalb für die gebundene Form der  $\beta$ -Amylase verantwortlich ist [113, 114]. Das Protein Z übersteht den Mälzungs- und Brauprozess relativ unverändert; es behält seine immunchemischen Eigenschaften wie auch sein Molekulargewicht von rund 40 kDa. Es ist für kolloidale Trübungen ebenso verantwortlich wie für den Bierschaum [115].

Das Molekulargewicht der Albumine beträgt im Mittel 70 000 [112]. Zwei Albuminfraktionen lassen eine  $\beta$ -Amylaseaktivität erkennen. Diese ist möglicherweise durch  $\beta$ -Amylase gegeben, die mittels Disulfidbrücken an Albumin gebunden ist. Das Albumin der Gerste, das rund 4–12% der Eiweißkörper ausmacht, wird auch als „Leucosin“ bezeichnet.

Ebenfalls zu den Albuminen werden die Lipidtransferproteine LTP1 und LTP2 gezählt. Sie bewirken den Transfer von Lipiden zwischen Membranen in vitro und sind in der Aleuronschicht reichlich vorhanden. Gersten-LTP1 ist charakterisiert durch einen IP von 9; es weist eine Molekularmasse von 9,7 kDa auf, LTP2 eine solche von 7 kDa [116]. Das Lipidtransferprotein erfährt – wie das Protein Z – beim Mälzen und Brauen nur geringe Veränderungen und trägt wie dieses zum Bierschaum, aber auch zu kolloidalen Trübungen bei [117].

- b) *Globuline*: in reinem Wasser unlöslich, sind sie mit verdünnten Salzlösungen extrahierbar. Die Hitzeaggregation tritt erst bei höheren Temperaturen – von etwa 90 °C ab – ein. Eine elektrophoretische Auftrennung in vier Komponenten zeigt große Unterschiede innerhalb der Molekulargewichte [118, 119]:

$\alpha$ -Globulin	26 000
$\beta$ -Globulin	100 000
$\gamma$ -Globulin	166 000
$\delta$ -Globulin	300 000

Der I.P. liegt zwischen pH 4,9–5,7. Eine besondere technologische Bedeutung wird dem  $\beta$ -Globulin zugeschrieben. Der sehr niedrige isoelektrische Punkt von 4,9, der meist beim Würzekochen nicht erreicht wird, sowie der hohe Gehalt an Schwefel könnten für Trübungserscheinungen im abgefüllten Bier verantwortlich sein. Die Globuline der Gerste werden auch „Edestin“ genannt.

Häufig werden diese beiden Fraktionen (Albumine und Globuline) als „salzlösliche Proteine“ zusammengefaßt, da sie unter den üblichen technologischen Bedingungen fast immer gemeinsam in Lösung gehen und auch in ihrem physikalisch-chemischen Verhal-

ten viele Ähnlichkeiten aufweisen. Immunologische Untersuchungen ergaben, dass die salzlöslichen Proteine mindestens aus 14–15 Komponenten bestehen [120].

- c) *Prolamine*: Sie sind in reinem Wasser und in Salzlösungen unlöslich, dagegen löslich in 50–90%igem Ethylalkohol und in einigen mit Wasser verdünnbaren Alkoholen. Sie liefern bei der Hydrolyse viel Prolin und Glutaminsäure. Das Prolamin der Gerste, das „Hordein“, wurde elektrophoretisch und chromatographisch in fünf Komponenten aufgeteilt [90], von denen das  $\delta$ - und  $\varepsilon$ -Hordein als Bestandteil reversibler und irreversibler Biertrübungen vermutet wurden [122].

Es wurden auch einige Hordein-Abkömmlinge im Bierschaum gefunden, so das  $\varepsilon$ -1-Hordein mit einer Molekularmasse von 17 kDa [91 a] sowie zwei weitere, vom Hordein stammende Proteine, die in den 7–17 kDa-Banden und im 40 kDa-Band der SDS-Elektrophorese auftraten [124].

Mittels Flachgelelektrophorese [6] können im sauren Bereich (pH 4) 7 und im alkalischen Bereich 14 Banden festgestellt werden. Dies ist für die Sortenerkennung bedeutsam. Durch Elektrophorese (A-PAGE und SDS-PAGE) konnten bis zu 33 Banden gefunden werden, deren unterschiedlicher Abbau beim Mälzen aber keinen Hinweis auf die Mälzungsqualität einer Gerste gab [125].

Die Prolamine scheinen größtenteils Speicherproteine zu sein. Sie haben Molekularmassen von 15–100 kDa. Sie werden in vier Gruppen eingeteilt, abhängig von ihrer Größe und Aminosäure-Zusammensetzung:

- A-Hordeine: Mit 15–25 kDa scheinen sie keine echten Speicherproteine zu sein, da sie auch andere Proteine, wie z. B. Inhibitoren von Proteasen und  $\alpha$ -Amylasen enthalten.
- B-Hordeine: Sie machen mit bis zu 80% den Hauptanteil der Hordeine aus und sind reich an schwefelhaltigen Aminosäuren. Das Molekulargewicht liegt zwischen 32 und 45 kDa.
- C-Hordeine (49–72 kDa): Sie sind schwefelarm; sie enthalten nur die Hälfte Cystein wie das B-Hordein. Ihr Anteil liegt bei 10–20%.
- D-Hordeine (<5%) weisen ein Molekulargewicht von 100 kDa auf.

B- und C-Hordeine werden hauptsächlich für die elektrophoretische Gerstenidentifizierung herangezogen. Die A- und B-Hordeine ergeben dagegen nur einheitliche Banden [126, 127].

- d) *Gluteline* (Glutene): Die in neutralen Lösungsmitteln und in Alkohol unlöslichen Eiweißkörper sind in Alkalien, allerdings nur unter wesentlicher Strukturveränderung, löslich. Auch das Glutelin konnte bisher in vier verschiedene Fraktionen aufgeteilt werden [128]. Bei Weizenglutelin ergab eine elektrophoretische Trennung in Polyacrylamidgel 14 Banden, die ebenfalls der Sortenidentifizierung dienen können [129].

Die genuinen Eiweißkörper der Gerste zeigen nach Tab. 1.12 folgende Aminosäurezusammensetzung [130]:

Albumine und Globuline stammen wahrscheinlich in erster Linie aus den Resten des Cytoplasmas und anderen Gruppen, die an der Genese des Korns beteiligt sind. Auch Enzyme (s.o.) kommen in diesen bei den Fraktionen vor, die vornehmlich im Keimling lokalisiert sind. Prolamine und Gluteline stellen Reserveproteine dar; sie sind in der Subaleuronschicht und in den Zellwänden zu finden.

#### 1.4.3.5 Proteide (zusammengesetzte Eiweißkörper) in Gerste

Es handelt sich hierbei um Eiweißstoffe, die noch andere, nicht eiweißartige Komponenten enthalten. Zu diesen zählen: Phosphoproteide (Protein + Phosphat), Glycoproteide (Protein + Zucker), Lipoproteide (Protein + Lipoid), Chromoproteide (Protein + Farbkomponenten), Nucleoproteide (Protein + Nucleinsäure).

Glycoproteide haben durch ihr Molekulargewicht sowie durch ihre Oberflächenviskosität Bedeutung für die Schaumhaltbarkeit des Bieres [131].

**Tab. 1.12** Aminosäurezusammensetzung der Osborne-Fractionen der Gerste [130].

	Albumine	Globuline	Prolamine	Gluteline
Asparaginsäure	10,2	8,6	1,7	4,9
Threonin	4,7	4,8	2,1	4,2
Serin	6,4	6,5	4,6	6,7
Glutaminsäure	13,8	12,9	35,3	24,2
Prolin	7,4	6,8	23,0	14,2
Glycin	9,7	9,5	2,2	6,4
Alanin	8,2	8,3	2,3	5,6
Cystin	3,8	3,0	1,9	0,5
Valin	6,3	6,8	3,9	7,2
Methionin	2,0	1,4	0,9	1,3
Isoleucin	3,3	3,1	3,6	4,0
Leucin	5,9	7,5	6,1	7,5
Tyrosin	3,4	2,7	2,3	1,7
Phenylalanin	2,6	3,3	5,8	4,0
Histidin	1,7	2,2	1,2	2,0
Lysin	4,3	4,7	0,5	2,8
Arginin	4,5	7,0	2,0	2,5
Tryptophan	1,8	0,9	0,6	0,3
Amidgruppen	14,0	9,6	34,9	23,6

Der Kohlenhydratanteil kann entweder O-glycosidisch an Serin, Threonin oder  $\gamma$ -Hydroxylysin oder N-glycosidisch an Asparagin gebunden sein. Auch Ferulasäure scheint bei der Verknüpfung der Strukturen eine Rolle zu spielen (s. a. Abschnitt 1.4.2.3).

Von den oben aufgeführten Proteiden kommt den Nucleoproteiden größte Bedeutung zu. Ihre nichteiweißartige Komponente wird von den *Nucleinsäuren* dargestellt, die 0,2–0,3% der Gerstentrockensubstanz ausmachen. Sie sind aus *Nucleotiden* aufgebaut, die sich wiederum jeweils aus einer Stickstoff-Base, einer Pentose und Phosphat zusammensetzen. *Nucleoside* nennt man dagegen die Verbindungen aus Stickstoff-Basen und Pentosen (Abb. 1.31).

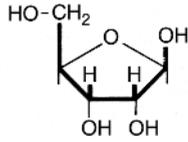
Die Struktureinheiten der Nucleinsäuren sind also immer N-Base, Pentose und Phosphat. Nucleinsäuren mit Desoxyribose als Bausteine sind die Desoxyribonucleinsäuren (DNS). Nucleinsäuren mit Ribose werden Ribonucleinsäuren (RNS) genannt. Beide sind von sehr großer physiologischer Bedeutung, z. B. als genetischer Code beim Aufbau der Proteine (s. Abschnitt 1.5.7).

Zu den wichtigsten Stickstoffbasen gehören die Purinderivate Adenin und Guanin, ferner die Pyrimidinderivate Cytosin, Thymin und Uracil.

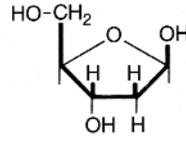
#### 1.4.3.6 Der Eiweißgehalt der Gerste und seine Bedeutung

Wie schon eingangs erwähnt, wird der Eiweißgehalt einer Gerste aus dem Gesamtstickstoff durch Multiplikation mit 6,25 errechnet. Dieser „Rohprotein-

Pentosen:

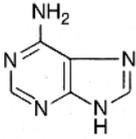


[31]  $\beta$ -D-Ribose

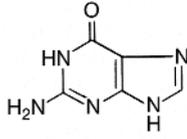


[32]  $\beta$ -D-Desoxyribose

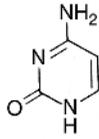
Purinderivate:



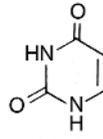
[33] Adenin



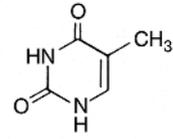
[34] Guanin



[35] Cytosin



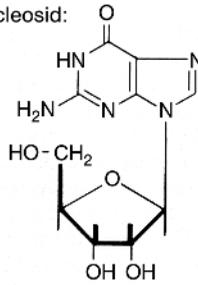
[36] Uracil



[37] Thymin

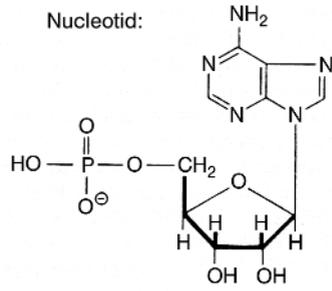
Pyrimidinderivate:

Nucleosid:

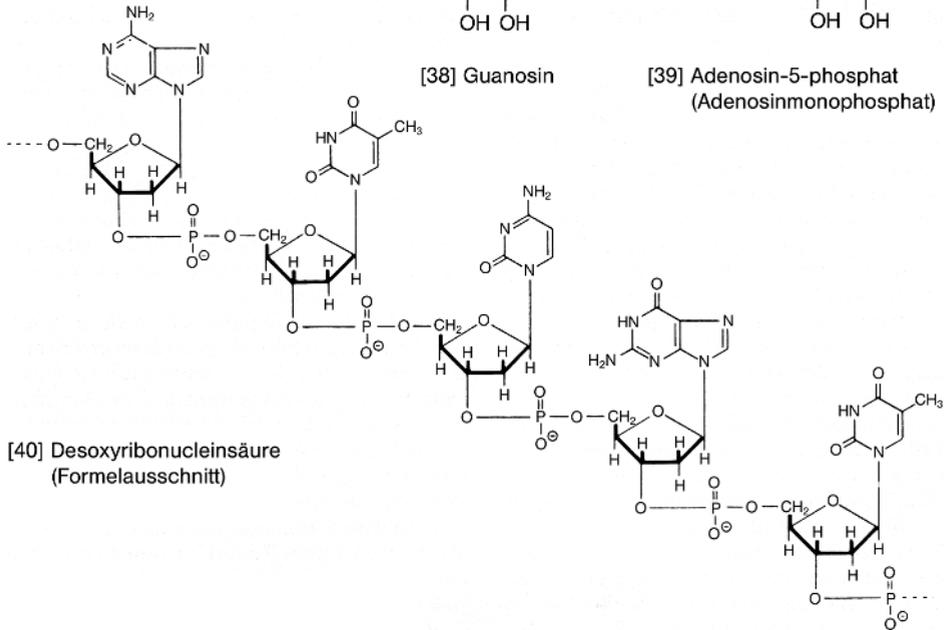


[38] Guanosin

Nucleotid:



[39] Adenosin-5-phosphat  
(Adenosinmonophosphat)



[40] Desoxyribonucleinsäure  
(Formelausschnitt)

Abb. 1.31 Aufbau der Nucleinsäuren.

gehalt“ kann infolge des schwankenden Stickstoffanteils der verschiedenen Eiweißstoffe nur einen Durchschnittswert darstellen.

Die Menge des Gesamtstickstoffs der Gerste beträgt, auf wasserfreie Substanz berechnet, etwa 1,30–2,15%, der Eiweißgehalt somit etwa 8,0 bis 13,5%. Normalerweise liegen die wasserfreien Werte für Braugersten bei 1,45–1,85% Stickstoff bzw. 9,0–11,5% Eiweiß.

*Eiweißreiche Gersten* haben für die Verarbeitung in Mälzerei und Brauerei eine Reihe von Nachteilen aufzuweisen. So entspricht einem höheren Eiweißgehalt immer ein niedrigerer Gehalt an Stärke, was sich negativ auf das Extraktniveau des Malzes auswirkt. Seit Jahren wurde die Auffassung vertreten, dass ein um 1% höherer Eiweißgehalt eine Minderung des Malzextraktes um rund 0,6% bewirke [132].

Dennoch läßt sich diese Beziehung nicht immer verallgemeinern. Je nach Jahrgang, Sorte, Düngung etc. ist der Extraktverlust bei einer Steigerung des Proteingehaltes verschieden hoch. *Sorten* mit hohem Tausendkorngewicht, hohem Sortierungsanteil über 2,8 mm und niedrigem Spelzengehalt können trotz höherem Eiweißgehalt auch hohe Extraktwerte verzeichnen. Andere Sorten, die spelzenreicher und feinkörniger sind, liefern selbst bei niedrigen Stickstoffmengen nur ein mittleres Extraktniveau [133–136].

Der *Jahrgang* spielt durch die Auswirkungen klimatischer Bedingungen eine bedeutende Rolle (s. Abb. 1.3 a, Abschnitt 1.2.9): Einmal über die Dauer der Vegetationszeit, die die Einlagerung von Assimilaten in die Körner beeinflusst, zum anderen über die Witterung, die diese Einlagerung fördert oder durch Hitze und Trockenheit abschwächt bzw. die durch Niederschläge die je nach Zeitpunkt die Stickstoffmobilisierung und -aufnahme aus dem Boden nach niedrigeren oder höheren Eiweißgehalten bestimmen [137].

Die Erfahrung, dass eiweißreichere Gersten langsamer Wasser aufnehmen als eiweißarme, ließ sich anhand definierten Sortenmaterials nicht bestätigen [138]. Einen Einfluß auf die Wasseraufnahme dürften vor allem die Witterungsgegebenheiten während der Reife und Ernte spielen. Notreife Gersten nehmen meist langsamer Wasser auf als solche von ausgeglichener Vegetationszeit; nachdem diese ersteren auch in vielen Fällen einen höheren Eiweißgehalt verzeichneten, ergab sich eine nach den obigen Werten nicht haltbare Relation Eiweißgehalt: Wasseraufnahme. Es ist jedoch bewiesen, dass eiweißreiche Gersten einer intensiveren und entsprechend schwandreichen Vermälzung bedürfen, um eine gleichgute cytolytische Lösung zu ermöglichen [139, 140]. Derartige Malze liefern wiederum mehr lösliches Eiweiß, das sich zwar unter bestimmten Bedingungen (Verteilung der Fraktionen) positiv auf die Schaumeigenschaften – doch weniger günstig auf die Stabilität – und bei hopfenbetonten Bieren abträglich auf den Gesamtcharakter auswirkt [141]. Für die Herstellung typischer, dunkler Biere sind eiweißreichere Gersten (um 12%) wegen der günstigeren Disposition zur Ausbildung färbender und aromatischer Substanzen gut geeignet.

*Eiweißarme Gersten* gelten als die feinere Brauware, die für die Herstellung hellster Pilsener Malze und Biere bevorzugt wird; für derartige Typen sollte der

Eiweißgehalt auf jeden Fall unter 11% liegen. Sehr eiweißarme Gersten (unter 9%) können zu einer Verarmung an jenen Stickstoffsubstanzen führen, die für Schaum und Vollmundigkeit des Bieres einerseits sowie für die Hefeernährung andererseits bedeutsam sind.

Die Höhe des Eiweißgehaltes einer Gerste wird durch die Sorte, vor allem aber durch die Umweltfaktoren bedingt [142, 143]. Als besonders wichtig gelten die Witterungsverhältnisse während Aufwuchs und Reife, die Vegetationszeit, die Vorfrucht und die Düngung (s. Abschnitt 1.2.5, 1.2.9).

Es ist jedoch auch die *Kornstruktur* von großer Bedeutung. Glasige Körner besitzen meist einen erheblich höheren Eiweißgehalt als mehlig, ohne dass ein hoher Eiweißgehalt die Erscheinung der Glasigkeit nach sich ziehen müsste.

Dies zeigt folgende Aufstellung:

mehlige Körner	8,6–14,1% Eiweiß
halbglasige Körner	10,7–15,2% Eiweiß
glasige Körner	12,4–16,6% Eiweiß

Die Glasigkeit des Mehlkörpers hängt demnach nur bedingt vom Eiweißgehalt ab; unter ungünstigen klimatischen Bedingungen, z. B. bei heißem und trockenem Wetter während der Aufwuchs- und Reifezeit, werden eiweißreiche Gersten meist glasig, während unter günstigen Verhältnissen solche Gersten mehlig sein können. Den größten Anteil an der Glasigkeit scheint das Hordein zu haben.

Unter gleichen Bedingungen können sich einzelne Gerstensorten im Eiweißgehalt deutlich unterscheiden. So neigen einige Sorten stets zu höheren, andere wiederum zu niedrigeren Werten. Häufig werden die letzteren durch einen hohen Spelzenghalt hervorgerufen [144].

Aber auch die einzelnen Ähren einer Sorte, eines Ackers oder selbst die einzelnen Körner einer Ähre unterscheiden sich im Stickstoffgehalt oftmals wesentlich. Die oberen Körner einer Ähre sind meist eiweißreicher als die der unteren Ährenhälfte [145]. Dies zeigt auch Tab. 1.13, Abschnitt 1.6.1.6.

Großkörnige Gersten enthalten in einer Gewichtseinheit prozentual weniger Eiweiß als mittel- oder kleinkörnige:

I. Sorte	10,7% Eiweiß
II. Sorte	11,3% Eiweiß
III. Sorte (Abputz)	12,9% Eiweiß

Es läßt sich demnach Rohgerste durch Entfernen des Abputzes auf einen günstigeren Eiweißgehalt „sortieren“.

Die *Menge der einzelnen Proteine* im Gerstenkorn und die Form ihrer Ablagerung richtet sich primär nach den Umwelteinflüssen und dem Reifestadium, aber auch nach der Gerstensorte. So streben die stickstoffhaltigen Substanzen einem vom Gesamtstickstoffgehalt und vom Grad der Reife abhängigen Gleichgewichtszustand zu, der von äußeren Einflüssen und den Entwicklungen während der Vegetation abhängig ist. Wird dieser Zustand bis zur Ernte noch nicht erreicht, so stellt er sich nach längerer Lagerzeit nachträglich noch ein und ändert sich dann nicht mehr.

Die jeweilige Zusammensetzung des so gebildeten Gerstenstickstoffs ist nicht immer gleich, sondern hängt im einzelnen ab:

- a) Bei einer bestimmten Gerstensorte von der Höhe des *Gesamtstickstoffs* [146, 147]. Wird dieser größer, so nimmt der salzlösliche Stickstoff (Albumin + Globulin + Abbauprodukte) zwar absolut zu, wird aber prozentual geringer. Der Prolamingehalt steigt absolut und prozentual an, während das Glutelin prozentual gleich hoch bleibt. Es erhöht sich demnach im gleichen Verhältnis wie der Gesamtstickstoff.
- b) Die *Gerstensorte* läßt deutliche Unterschiede erkennen. So zeigten deutsche Gersten eines Jahrgangs einen Sorteneinfluß auf den Anteil des wasserlöslichen Stickstoffs (Albumin + Abbauprodukte), der noch in vermehrtem Umfang auf das Prolamin wirkte, auf das Glutelin jedoch ohne eindeutigen Effekt blieb [148, 149].
- c) Die *Witterungsverhältnisse* vermögen sich in jedem Stadium auf das „Eiweißmuster“ auszuwirken: Günstige Bedingungen, die eine lange Vegetationszeit ermöglichen, erhöhen den Glutelingehalt auf Kosten der übrigen Eiweißgruppen. Wird dagegen nach einer günstigen Jugendentwicklung der Gerste der weitere Aufwuchs durch plötzlich auftretende Trockenheit gestört, so erfährt der Glutelingehalt eine Verringerung.

Auch bei der Reife sind die Veränderungen der Stickstoffzusammensetzung stark von den Witterungsbedingungen abhängig. Bei sehr hoher Temperatur erfolgt bereits auf dem Halm eine Erhöhung des löslichen Stickstoffs, wenn gleichzeitig keine Austrocknung stattfindet. Bei weniger extremen Verhältnissen tritt eine solche Zunahme erst bei der Lagerung der Gerste ein. Überreife am Halm führt fast immer zu einer Zunahme des salzlöslichen Stickstoffs, ebenso künstliches Trocknen der Gerste. In ähnlicher Weise hängt auch der Prolamingehalt von den Witterungsverhältnissen ab.

- d) Die *Anbaugegebenheiten*: Der Anbauort ist gleichermaßen von der Witterung wie auch von den Faktoren des Anbaus abhängig. Das Prolamin zeigt keine merkliche Reaktion auf eine stärkere Stickstoffdüngung, weder der Menge noch der Zusammensetzung seiner Komponenten nach. Dagegen übt der Anbauort einen bedeutsamen Einfluß auf beide Momente aus [150].

Neben den vier Eiweißhauptfraktionen sind noch eine Vielzahl von *Abbauprodukten* der verschiedensten Größe vorhanden, die bei einer Reihe von Untersuchungen unter dem Begriff „wasserlöslicher“ oder „salzlöslicher Stickstoff“ mit erfaßt werden.

Die Menge des präexistierend (d. h. im ruhenden Korn) löslichen Stickstoffs liegt bei 120–175 mg/100 g Gerstentrockensubstanz und damit zwischen 6,5 und 10% des Gesamt-Stickstoffs. Hiervon entfallen 16–60 mg oder 1/7–1/4 auf die niedermolekulare, formtitrierbare Fraktion, die wiederum zu 50–90% aus  $\alpha$ -Amino-Stickstoff besteht. Wintergersten aus feuchten Jahrgängen enthalten mehr präexistierend lösliches Eiweiß, Sommergersten verzeichnen eine umgekehrte Tendenz [151].

#### 1.4.3.7 Die Ermittlung der einzelnen Eiweißarten und deren Abbauprodukte

Diese kann nach einer Reihe von Methoden erfolgen. So sind die Fällungsreaktionen nach *Schjerning*, *Osborne-Bishop*, *Lundin* und *Myrbäck* bekannt und finden z. T. auch heute noch Anwendung. Hochmolekulare Abbauprodukte der Albumine und Globuline werden durch die Färbung mit Coomassie-B1au erfaßt. Die hier erhaltenen Fraktionen sind aber nicht einheitliche Stickstoffkörper, sondern Gemische verschiedener Proteine und Polypeptide.

Durch Einsatz von Ultrazentrifugen gelang es, einen tieferen Einblick in die Größenverhältnisse der Eiweißsubstanzen zu gewinnen als dies mit Hilfe von Fällungsreaktionen möglich war. Auch die Verfahren der Osmose, der Diffusion und des Lichtstreuungsvermögens erwiesen sich zur Bestimmung von Fraktionen nach dem Molekulargewicht als geeignet. Eine weitere Differenzierung erlaubt die Elektrophorese, die Immunelektrophorese, die Chromatographie auf Cellulose-Ionenaustauschern sowie die isoelektrische Fokussierung. Eine weitere Methode zur Bestimmung von Molekularfraktionen stellt die Gelfiltration dar.

Die niedermolekularen Abbauprodukte, z. B. die einzelnen Aminosäuren, werden heutzutage durch Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) zuverlässig ermittelt. Eine Methode zur summarischen Bestimmung des  $\alpha$ -Amino-Stickstoffs auf der Basis der Ninhydrinfärbung oder Reaktion mit Trinitrobenzolsulfonsäure (TNBS) erarbeitete die European Brewery Convention (EBC). Die Formoltitration (Formol-Stickstoff-Bestimmung) erfasst nicht nur Aminosäuren, sondern auch reaktionsfähige Carboxylgruppen der Peptide und Proteine.

#### 1.4.4

##### **Fette**

Gerste enthält zu 2–2,5% der Trockensubstanz in organischen Lösungsmitteln lösliche Fettstoffe (Lipide). Diese sehr inhomogene Stoffgruppe lässt sich grob einteilen in neutrale Lipide (in Gerste ca. 70%) und polare Lipide. Zu den ersteren gehören freie Fettsäuren ( $>C_{12}$ ), Mono-Ditriacylglyceride, Sterine, Sterinester, Carotinoide, Wachse und Tocopherole, zu letzteren Glycolipide (ca. 1/3) und Phospholipide (ca. 2/3). Der Keimling und die Aleuronzellen sind reich an Triacylglyceriden, die in Form von Öltröpfchen (Sphärosomen) vorliegen, während im Endosperm die Phospho- und Glycolipide überwiegen.

Beim Mälzen werden die Fette teilweise abgebaut, sie werden größtenteils veratmet, dienen aber auch dem Aufbau neuer Zellen in Blatt- und Wurzelkeim. Bei einwandfreier Läuterarbeit geht nur ein kleiner Teil der Fettstoffe in die Würze über, der sich u. U. auf die Geschmacksstabilität der Biere auswirken kann [152]. Auch schaumnegative Effekte sind beobachtet worden.

Die *Acylglyceride* bauen sich aus Glycerin und den verschiedenen Fettsäuren auf. Glycerin kann als dreiwertiger Alkohol Mono-, Di- und Tri-Ester bilden. Monoglyceride liegen zu ca. 0,5%, Diglyceride zu ca. 3%, Triglyceride dagegen zu ca. 95% vor [118]. In Triglyceriden können eine, zwei oder drei verschiedene Fettsäuren verestert sein. Damit ist die Zahl der möglichen Triglyceride durch die Kombination der verschiedenen Fettsäuren sehr groß (Abb. 1.32, 1.33). In Gerste und Weizen macht jedoch die Linolsäure ca. 56% aus; zusammen mit Palmitinsäure (ca. 22%) und Ölsäure (11 bzw. 14%) rund 89–96% der Fettsäuren in den Acyllipiden [119]. Während der Keimung erfolgt ein Abbau in die einzelnen Komponenten (s. Abschnitt 4.1.8).

Zu den *polaren Lipiden* zählen die Phospholipide (Phosphatide) wie Lecithin, Kephalin u. a. Bei diesen Verbindungen ist Glycerin mit zwei Fettsäuren und mit Phosphorsäure verestert, welche noch mit Cholin oder Ethanolamin (auch

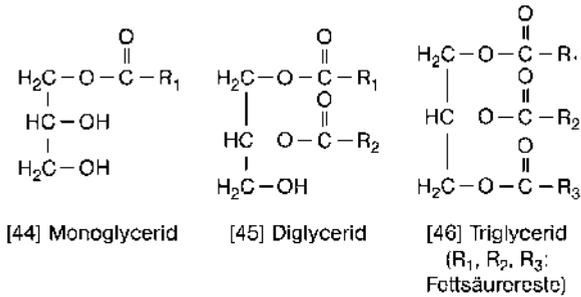


Abb. 1.32 Aufbau der Glyceride.

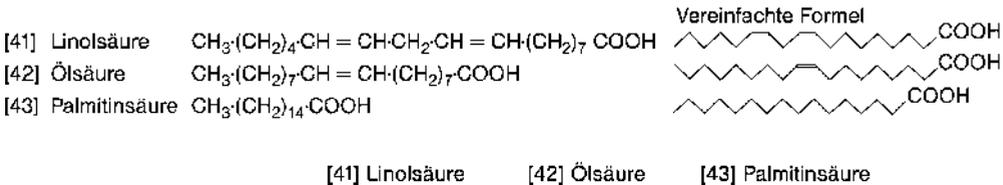


Abb. 1.33 Die wichtigsten Fettsäuren.

Serin) verbunden ist. Sie haben wichtige physiologische Funktionen, z. B. für die Durchlässigkeit der Zellwände. Glycolipide enthalten neben zwei Fettsäuren noch Mono- und Disaccharide, seltener Tri- und Tetrasaccharide.

Lipide und höhere Fettsäuren können auch in die helicalen Strukturen, vornehmlich der Amylose [155], aber auch des Amylopectins eingelagert sein. Diese Clathrate erschweren die Angreifbarkeit der Stärke beim Maischen [156].

Zu den Lipiden gehören auch die sog. *Gerstenbitterstoffe* oder *Bitterharze*, die ihren Sitz hauptsächlich in den Spelzen haben. Sie zeichnen sich durch einen äußerst kratzigen, zusammenziehenden Geschmack aus und besitzen eine antiseptische Wirkung. Es kommt daher auch aus geschmacklichen Überlegungen der Spelzenfeinheit einer Gerste Bedeutung zu. Die Bitterstoffe sind in heißem Wasser unter alkalischen Bedingungen leichter löslich als die Gerbstoffe. Von harten Wässern werden folglich mehr unedle Substanzen ausgelaugt als von weichen.

#### 1.4.5

##### Phosphate

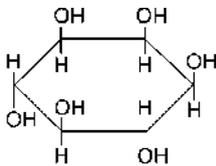
Der Phosphatgehalt einer Gerste hängt naturgemäß von der Höhe der Phosphatdüngung ab, vor allem wenn die Stickstoffgabe nicht entsprechend gesteigert wird. Es steht jedoch eine höhere Phosphatdüngung nicht im Verhältnis zum Anstieg der Phosphate in der Gerste [157]. Der Phosphatgehalt der Gerste ist in erster Linie eine Sorteneigenschaft [158]. Normale Werte liegen bei 260–350 mg P pro 100 g Gerstentrockensubstanz [159].

Etwa die Hälfte der Phosphate liegt in Form des Phytins vor, das ebenfalls zu den Lipiden zählt. Das Phytin (Myo-Inosit-Hexaphosphat) macht etwa 0,9% der Gerstentrockensubstanz aus und setzt sich zusammen aus dem Ringzucker Inosit und Phosphorsäureresten.

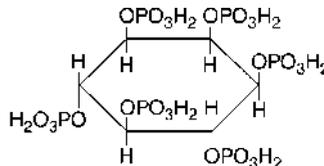
Im Getreidekorn liegt die Phytinsäure als Ca- und Mg-Salz vor. Physiologisch sind sowohl die Phosphatreste als auch die  $Mg^{2+}$ -Ionen für die Keimung von Bedeutung. Bei der Hydrolyse während der Keimung liefert das Phytin den Hauptteil der sauren Bestandteile, nämlich primäre Phosphate und damit auch die größte Menge der Puffersubstanzen, durch die während der Keimung und später auch in Würze und Bier der Säurespiegel weitgehend konstant gehalten wird.

Organische Phosphorverbindungen spielen bei vielen Stoffwechselprozessen eine bedeutende Rolle. Die Nucleinsäuren, die an der Eiweißsynthese beteiligt sind, wurden schon erwähnt (s. Abschnitt 1.4.3.5).

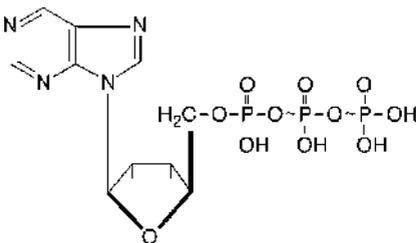
Das Nucleotid Adenosinmonophosphat (AMP) verdient besondere Beachtung. Es kann sich noch mit einem oder zwei Phosphorsäureresten verbinden und so in das Adenosindiphosphat (ADP) bzw. Adenosintriphosphat (ATP) (Abb. 1.34) übergehen. Die Bindung zwischen zwei Phosphatresten ist dabei besonders energiereich. Bei vielen biochemischen Umsetzungen wird die freigesetzte Energie dazu benutzt, ATP aus ADP oder AMP aufzubauen. Umgekehrt kann durch die Abspaltung von einer oder zwei Phosphatgruppen aus dem ATP Energie freigesetzt und für den Aufbau anderer energiereicher Verbindungen genutzt werden. ATP dient demnach als wichtigster Energiespeicher und Energieüberträger bei den biologischen Stoffumwandlungen, wie sie z. B. bei der Keimung auftreten.



[47] Myo-Insosit  
(früher: Mesoinosit)



[48] Phytinsäure



[49] Adenosintriphosphat

Abb. 1.34 Die wichtigsten Phosphorverbindungen der Gerste.

## 1.4.6

**Mineralstoffe**

Ihre Gesamtmenge beträgt 2,5–3,5% der Trockensubstanz. Je nach den Düngungsverhältnissen, den Klima- und Bodengegebenheiten können die einzelnen Anteile schwanken.

Diese Mineralstoffe sind für die Keimung, aber auch für die spätere Gärung von großer Bedeutung.

Die Substanzen werden zwar in der Asche des Gerstenkorns bestimmt, entstammen aber etwa zu 80% organischen Verbindungen. Beim normalen Verlauf der Keimung, aber auch beim Maischprozeß geht die Spaltung der mit anorganischen Stoffgruppen vereinigten organischen Verbindungen in ihre verschiedenen Anteile vor sich.

Die Asche der Gerste setzt sich etwa folgendermaßen zusammen:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35,0%	}	56%
K <sub>2</sub> O	21,0%		
SiO <sub>2</sub>	26,0%		
MgO	8,0%		
CaO	3,0%		
Na <sub>2</sub> O	2,5%		
SO <sub>3</sub>	2,0%		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5%		
Cl	1,0%		

Die Hauptmenge der Mineralstoffe besteht somit aus Kali und Phosphorsäure, d.h. aus Kaliumphosphaten. Diese können in Form von primären, sekundären und tertiären Phosphaten vorliegen und bilden ein chemisches Puffersystem, wobei vor allem die primären, sauren Phosphate eine bedeutsame Rolle zur Erhaltung der Acidität spielen.

Auch Spurenelemente, die in hohem Maße auf das biologische Geschehen einzuwirken vermögen [160] wie z. B. Zink, Mangan und Kupfer, sind in der Gerste vorhanden.

Zu diesen zählen auch Spurenelemente, die über die Umwelt in das Korn gelangen können: Cadmium (0,03–0,07 ppm), Arsen (0,003–0,018 ppm), Chrom (0,04–0,13 ppm) und Zink (18–32 ppm), während Blei, Quecksilber und Selen nicht nachweisbar waren [126]. Schwermetalleintrag in den Boden, z. B. über den Klärschlamm, kann deutlich höhere Werte vermitteln, die bei Blei 0,4–0,8 ppm, bei Quecksilber 0,005–0,03 ppm, bei Cadmium 0,65–0,95 ppm und bei Chrom 0,075–0,3 ppm erreichen können [162].

## 1.4.7

**Vitamine**

Die Vitamine sind für die Lebensprozesse der Keimung, des Hefewachstums und der Gärung von überragender Bedeutung. So sind sie auch am Aufbau

mancher Enzyme beteiligt (prothetische Gruppen). Von den Phosphatiden ist ein Hydrolyseprodukt, der Myo-Inosit (früher: Meso-Inosit), ein Wuchsstoff für die Hefe. Gerste und Malz sind reich an Vitaminen, die in den lebenden Geweben des Keimlings und der Aleuronschicht lokalisiert sind. Auch Vitamin C ist vorhanden, seine Menge wird durch reichliche Kali- und geringere Stickstoffdüngung gefördert. Von den Vitaminen des B-Komplexes ist das Vitamin B<sub>1</sub> (Thiamin) in der Gerste in einer Menge von 1,2–7,4 mg/kg TrS vorhanden, Vitamin B<sub>2</sub> (Riboflavin) erfährt während der Keimung eine Steigerung auf den 1½fachen Wert der Gerste (1–3,7 mg/kg). Der Gehalt an Nikotinsäure beträgt 80–150 mg/kg, der von Vitamin B<sub>6</sub> (Pyridoxin) nur 3–4 mg/kg. Daneben sind noch Vitamin H (Biotin) mit 0,11–0,17 mg/kg, Pantothensäure mit 3–11 mg/kg, Folsäure und  $\alpha$ -Aminobenzoesäure vorhanden [163, 164].

#### 1.4.8

##### Phenolische Substanzen

Zu diesen zählen sowohl einfache Phenolcarbonsäuren als auch monomere Polyphenole und polymere Polyphenole. Wenn auch ihre Menge in Gerste mit 0,1–0,4% der Trockensubstanz gering ist, so können sie doch auf eine Reihe von Eigenschaften des Bieres wie z.B. Farbe, Stabilität, Schaum und Geschmack einen Einfluß ausüben.

Die in der Gerste nachgewiesenen Phenolcarbonsäuren lassen sich in die Gruppen der Hydroxycimtsäuren, der Hydroxycumarine und der Hydroxybenzoesäuren einteilen. Die ersteren liegen überwiegend als Derivate vor, wie die Ester der Kaffee-, Chlorogen-, Cumar- und Ferulasäure mit Zuckern; die Hydroxybenzoesäuren umfassen 2-Hydroxybenzoesäure, Gentisin-, Protocatechu- und Vanillinsäure [167, 168]. Ferulasäure kann auch über eine Esterbindung an Arabinose gebunden sein [166]. Sie ist damit Bestandteil der Arabinoxylane der Zellwände (Abb. 1.35). Es sind aber auch Quervernetzungen mit Arabinoxylanen und Ferula- bzw. Diferulasäure sowie Arabinoxylanen und Proteinen

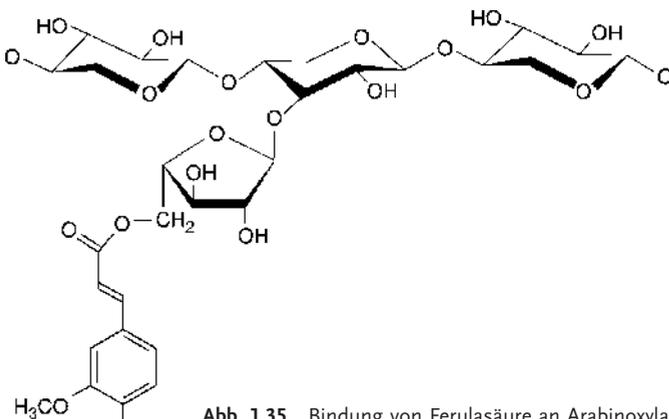


Abb. 1.35 Bindung von Ferulasäure an Arabinoxylan [131].

möglich (s. Abschnitt 1.4.2.3). Die Rolle der phenolischen Substanzen im reifenden Korn bzw. im Erntegut erklärt sich in einer Schutzwirkung gegen Witterungseinflüsse und Schädlingsbefall. Dies erklärt sich im besonderen für die Ferulasäure, die in einer freien und einer gebundenen Form vorliegt. Die freie Form ist in der Aleuronschicht und im Mehlkörper eingelagert. Die gebundene Form ist als Glycosidester in Spelzen, Testa und wiederum im Aleuron gegeben. Ihre Rolle in den äußeren Schichten des Kornes besteht in der Abwehr von Insekten und im Schutz gegen das Eindringen von Schimmelpilzen. Die Esterform in den Aleuronschichten spielt dagegen eine bedeutende Rolle als Keimungsinhibitor zur Verhütung von Auswuchs am Halm. Dies geschieht durch Abfangen von Sauerstoff durch die Aktivität von Polyphenoloxidasen [169]. Die kondensierten Polyphenole wie Catechin und andere Flavonole spielen eine wichtige Rolle gegen Schimmelpilze [170]. Die bedeutendsten Flavanoide in Gerste sind mengenmäßig vier trimere und zwei dimere Formen (am höchsten Procyanidin B3), zusätzlich zu Catechin. Die absolute Konzentration ist jeweils abhängig von Sorte und Anbauort. Das Verhältnis von einem Polyphenol zu einem anderen soll eine Identifikation von Sorten und sogar von Herkunft, unabhängig vom Jahrgang ermöglichen [171].

Die Phenolcarbonsäuren scheinen selbst in kleinen Mengen eine stimulierende Wirkung auf die Keimung auszuüben (s. Abschnitt 3.4.1). Die wichtigsten sind in den folgenden Formeln dargestellt (Abb. 1.36).

In Gerste kommen ferner Flavan-3,4-diole vor, die durch Erhitzen mit Salzsäure in Anthocyanidine übergeführt werden, die in der Natur als Blütenfarbstoffe anzutreffen sind. Sie werden in der Brauereiliteratur auch als „Anthocyanogene“ bezeichnet. Es handelt sich um Flavan-3,4-diole wie Leucocyanidin oder Cyanidinogen oder Delphinidogen, die im Korninnern, vor allem in der Aleuronschicht vorliegen, wobei die Hordeinfraktion ein Träger der Anthocyanogene zu sein scheint [172]. Je höher der Eiweiß- und folglich der Hordeingehalt,

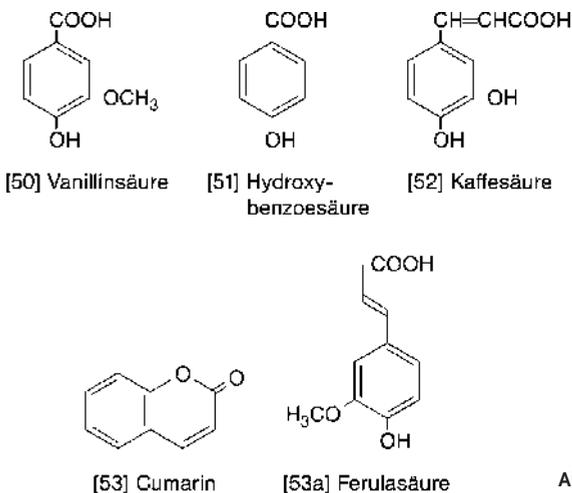


Abb. 1.36 Phenolcarbonsäuren.

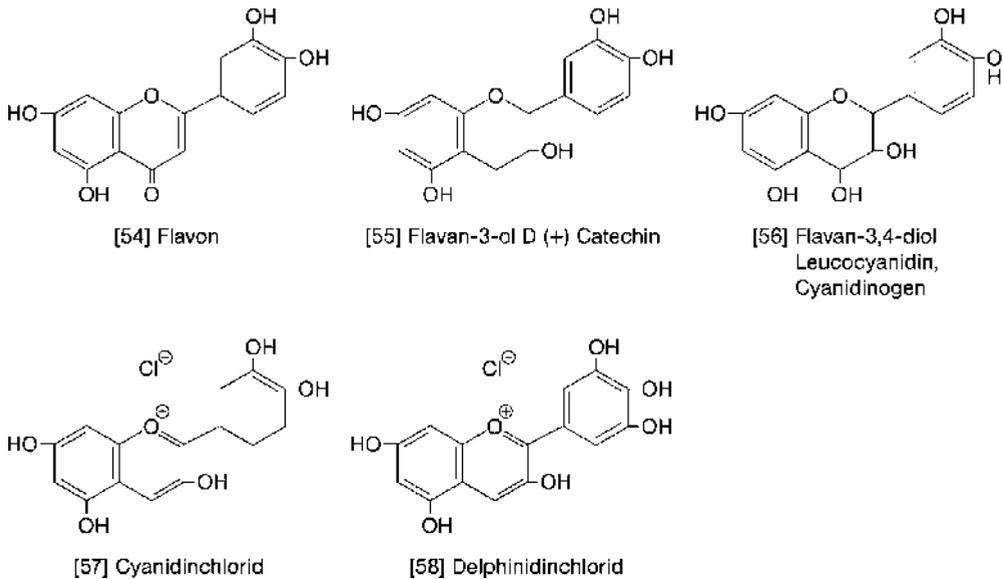


Abb. 1.37 Flavonoidgerbstoffe.

um so niedriger ist die Menge an Anthocyanogenen [35, 173]. Bei einigen Gersten, vorzugsweise Wintergersten mit grünviolett gefärbten Körnern, konnten freie Cyanidine bzw. Delphinidine nachgewiesen werden [151]. Procyanidinfreie Gersten wurden durch Mutationen aus Braugersten gewonnen. Bei diesen Gersten wird die Biosynthese von Catechin und Cyanidinogen („procyanidinfreie Gersten“) gehemmt. Sie enthalten nur Spuren von diesen Polyphenolen (s. Abschnitt 1.2.8) [33, 34].

Cyanidinogen und Delphinidinogen gehören systematisch zu den Flavonoidgerbstoffen, die als Abkömmlinge des Flavons die in Abb. 1.37 aufgeführten Strukturen zeigen. Die Flavan-3,4-diole können bei der Flavonoidbiosynthese in Flavan-3-diole (z. B. Catechin) übergehen [174].

Cyanidinogen und Delphinidinogen bilden unter Wasserabspaltung färbende Pigmente wie Cyanidin und Delphinidin. Sie wurden daher als Leukoanthocyanogene bezeichnet. Die sehr aktiven Flavan-3,4-diole sind wie auch Flavan-3-diole noch keine eigentlichen „Gerbstoffe“, da das Molekül zu klein ist, um dehydatisierende Eigenschaften z. B. auf Proteine zu entwickeln. Die Flavandiole und Catechin können jedoch zu höhermolekularen Gruppen kondensieren [165]. Es zeigt sich, dass Verbindungen aus Flavandiolen weiter polymerisieren können (Abb. 1.38), während Catechin als Endgruppe dieser Art von Molekülvergrößerung ein Ende zu setzen vermag. Es sind eine Reihe von anderen Reaktionen gegeben, die auf dem Wege der Kondensation, der Polymerisation oder auch der Oxidation zu Verbindungen höheren Molekulargewichts führen können.

Diese Oligomeren werden als Proanthocyanidine bezeichnet. Als „kondensierte Gerbstoffe“ tragen sie zum adstringierenden Geschmack von Früchten bei.

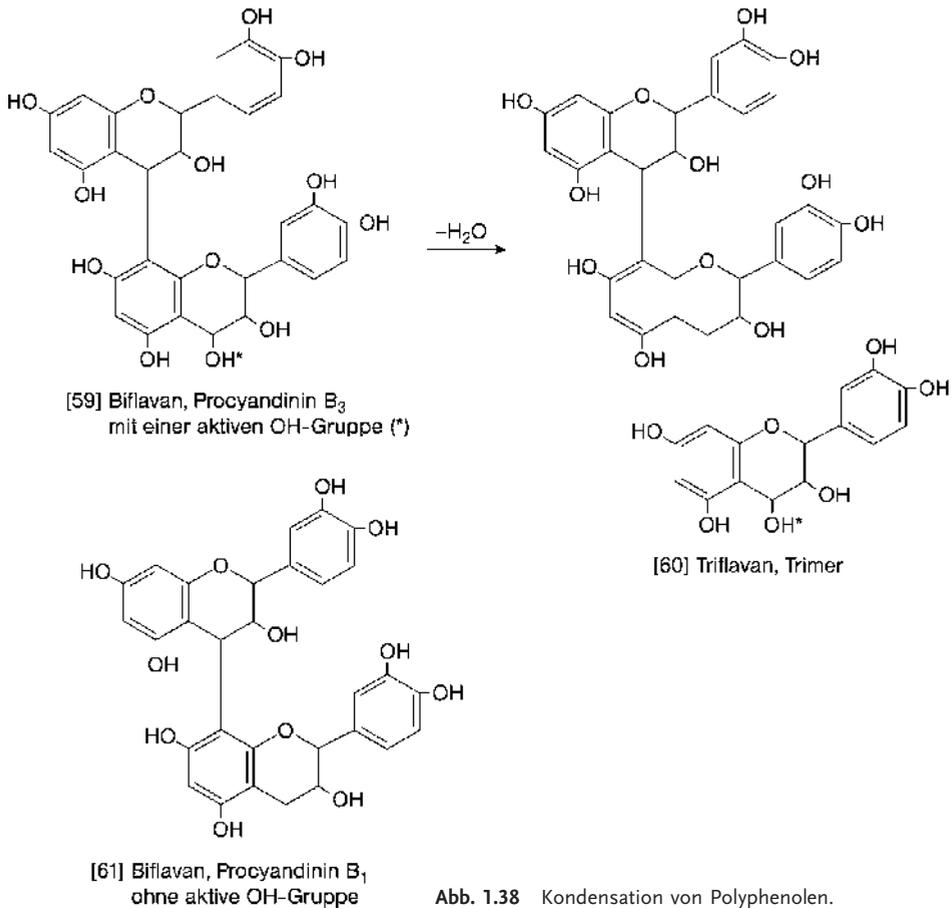


Abb. 1.38 Kondensation von Polyphenolen.

Löslich sind diese Proanthocyanidine bis zu einem Molekulargewicht von ca. 7000, entsprechend ca. 20 Flavonol-Einheiten. Es sind aber auch unlösliche polymere Formen gegeben, die an die Eiweiß-/Polysaccharidmatrix gebunden sind [175]. Unter den löslichen Polyphenolen ist es die Gruppe der Tannoide [176, 177] mit einem Molekulargewichtsbereich von 600–3000, die eine eiweißfällende Wirkung, aber – auf Grund ihrer Oxidierbarkeit – auch reduzierende Eigenschaften haben [179]. Eine bedeutsame Rolle spielen die Polyphenole der Gerste bei der Ausbildung kolloidaler Trübungen im fertigen Bier.

Die Menge der phenolischen Substanzen in der Gerste von 100–400 mg/kg verteilt sich wie folgt: 80% Flavanole, 13% Flavonole, 5% Phenolcarbonsäuren und 2% apolare Substanzen [178]. Sie hängt sowohl von der Sorte [177] als auch von den Umweltbedingungen ab [140, 171, 180]. Vor allem maritime Gersten zeichnen sich durch hohe Polyphenol- und Tannoidgehalte aus [181]. Weiterhin spielt der Eiweißgehalt eine sehr große Rolle: Je niedriger derselbe ist, um so höher liegt das Niveau der Polyphenole [35, 182]. Gerbstoffreiche Gersten neigen meist zu

einer stärkeren Zufärbung während des Mälzungs- und Brauprozesses, auch kann eine Beeinflussung des Biergeschmacks gegeben sein [35, 183].

Phenolische Substanzen sind Antioxidantien. Sie haben die Fähigkeit, nicht nur als Wasserstoff- oder Elektronendonatoren zu wirken, sondern auch durch ihre stabilen Zwischenprodukte die Oxidation, z. B. von Fettsäuren zu verhüten [184–186].

Dieses „antiradikalische Potential“ (analysiert mittels DPPH) ist mehr spezifisch für die Polyphenole als die „reduzierende Kraft“ (FRP, Ferricyanid-Reduktions-Potential), die ihrerseits Melanoidine und Reduktone umfaßt, die beim Darren gebildet werden [169, 187].

Ein Einfluß der Düngung auf ARP und FRP konnte nicht festgestellt werden; die Merkmale sind genetisch verankert [184]. Das ARP korrelierte mit dem Gesamtpolyphenolgehalt, die dominierende Substanz war Ferulasäure, gefolgt von Catechin [184].

#### 1.4.9

#### Sauerstoff, Radikale, Anti- und Pro-Oxidantien

Beim Mälzen, wie auch bei der Würze- und Bierbereitung kommt reduzierenden/antioxidativ wie auch prooxidativ wirkenden Substanzen eine große Bedeutung zu. Sie nehmen Einfluß auf die Reaktionen bei den einzelnen Prozessen, die Zusammensetzung der Inhaltssubstanzen und damit auf die Eigenschaften des Endproduktes „Bier“.

Sauerstoff ist ein geruchloses, geschmacksloses und farbloses Gas, das im molekularen Zustand ( $O_2$ ) paramagnetische Eigenschaften besitzt [208]. Eine Aktivierung des Sauerstoffs kann sowohl auf physikalischem als auch auf chemischem Weg erfolgen. Dadurch wird die Reaktivität des Sauerstoffs erhöht, was zu Radikalreaktionen führen kann [193, 196].

In seinem Grundzustand besitzt Sauerstoff zwei ungepaarte Elektronen mit parallelem Spin und liegt somit als Triplett vor. Werden diese Elektronen auf physikalischem Weg (Licht) angeregt (Aktivierungsenergie ca. 22 kcal/mol), wird die Anzahl der Elektronen nicht verändert, jedoch ändert sich ihr Spin von parallel nach antiparallel. Dadurch entsteht Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ), der zur Lipidperoxidation führen kann [196, 208].

Bei einer chemischen Sauerstoffaktivierung wird durch Ein-Elektronen-Reduktion das Superoxidradikal-Anion ( $O_2^{\bullet-}$ ) gebildet, das in einem sauren Milieu zum größten Teil in das sehr reaktive Hydroperoxyl-Radikal ( $HO_2^{\bullet}$ ) übergeht. Durch einen Zwei-Elektronenübergang auf den Sauerstoff wird das Wasserstoffperoxid gebildet, das in Anwesenheit von Metallionen zum extrem reaktiven Hydroxyl-Radikal abgebaut wird. Der Zusammenhang zwischen den reaktiven Sauerstoffformen ist in Abb. 1.39 dargestellt [188].

Ein allgemeines Merkmal von Radikalreaktionen ist, dass sie sich in Kettenreaktionen fortsetzen [192, 208]. Nach der Bildung von Peroxy- ( $RO_2^{\bullet}$ ), Alkoxy- ( $RO^{\bullet}$ ) oder Alkyl-Radikalen ( $R^{\bullet}$ ) als ersten Schritt, sind diese gekennzeichnet durch die Phasen des Kettenwachstums, der Kettenverzweigung und des Ketten-

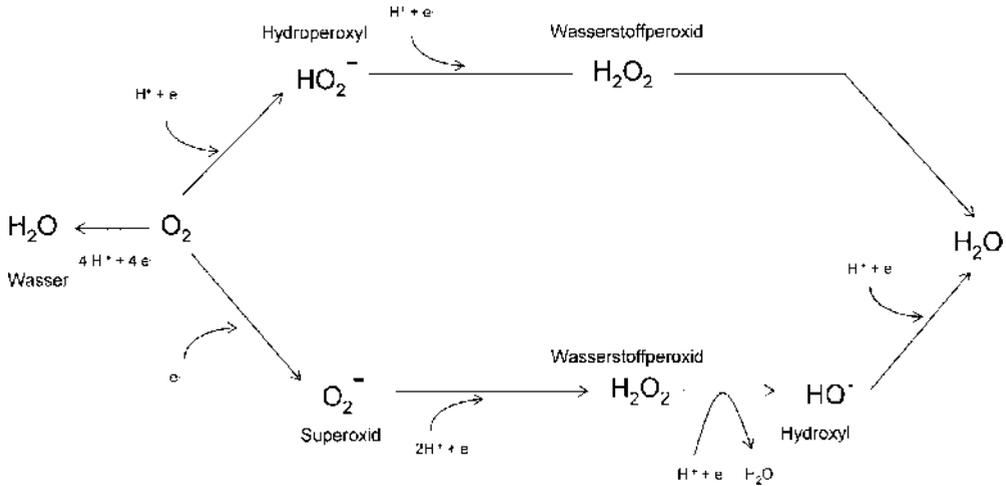


Abb. 1.39 Zusammenhang zwischen Sauerstoff und reaktiven Sauerstoffformen.

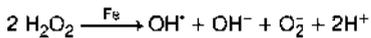
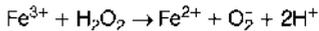
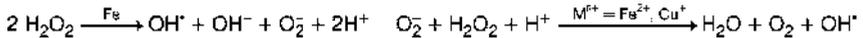
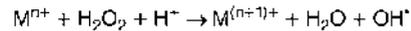
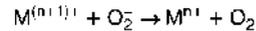
Fenton – Reaktion:Haber – Weiss – Reaktion

Abb. 1.40 Fenton- und Haber-Weiss-Reaktion.

abbruchs [193]. Der Oxidationsprozeß wird schließlich beendet, indem zwei Radikale miteinander zu stabilen Produkten reagieren [194].

Es wurde festgestellt, dass auch Metalle wie Eisen und Kupfer, selbst wenn sie nur in Spuren auftreten, an der Bildung der aktiven Sauerstoffformen beteiligt sind. Dabei katalysieren sie die Bildung von Hydroxyl-Radikalen ( $HO^{\cdot}$ ) aus Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) und den Superoxid-Anionen ( $O_2^{\cdot -}$ ) in der Fenton- oder der Haber-Weiss-Reaktion (Abb. 1.40) [200, 202, 203].

Der Selbstfortpflanzung der Radikalreaktionen stehen antioxidativ wirkende Substanzen entgegen [194]. Die antioxidative Wirkung einzelner Stoffe kann auf verschiedenen Reaktionen beruhen [192, 202, 207], wobei viele Moleküle auf mehrere Arten wirken können [202]:

- Abfangen aktiver Sauerstoffmoleküle (ROS)
  - Verhinderung von Kettenreaktionen durch Abfangen des Starterradikals
  - Unterbinden von Radikalkettenreaktionen durch Abfangen eines Intermediärradikals
- Abfangen freien Sauerstoffs oder Wasserstoffperoxids
- Auftreten als Reduktionsmittel (Wasserstoff- oder Elektronendonator)
- Chelatbildung

Nach ihrem Wirkmechanismus werden Antioxidantien (A) in Primär- und Sekundär-Antioxidantien (Typ-1- bzw. Typ-2-Antioxidantien) eingeteilt [201, 204].

Primär-Antioxidantien verzögern oder inhibieren den Start oder unterbrechen das Wachstum einer Radikalkette. Als Wasserstoffdonatoren haben die Typ-1-Antioxidantien eine höhere Affinität für Radikale als z.B. Lipide und können aus diesem Grund die Radikale abfangen und diese in stabilere, nichtradikalische Produkte umwandeln (Gl. 1–3).



Die dabei entstehenden Antioxidantien-Radikale sind stabiler und stehen deshalb Oxidationsreaktionen weniger leicht zur Verfügung [208]. Sie reagieren jedoch mit Peroxy-, Oxy- und anderen Antioxidantien-Radikalen in Radikalkettenabbruchreaktionen zu stabilen Endprodukten (Gl. 4–6).



Typ-2-Antioxidantien können mehrere mögliche Reaktionsmechanismen aufweisen. Im Gegensatz zu den Primär-Antioxidantien wandeln diese nicht freie Radikale in stabilere Produkte um. Sekundär-Antioxidantien agieren als Metall-Chelatoren, Reduktionsmittel oder fangen Sauerstoff direkt ab. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Typ-1- und Typ-2-Antioxidantien treten zudem synergistische Effekte auf. Durch die Anwesenheit von Sekundär-Antioxidantien wird die antioxidative Aktivität der Primär-Antioxidantien gefördert, indem beispielsweise Typ-2-Antioxidantien ihrerseits als Wasserstoffdonatoren für die Primär-Antioxidantien dienen [204]. Verschiedene Antioxidantien oder reduzierend wirkende Strukturen können jedoch unter bestimmten Bedingungen, z.B. konzentrationsabhängig [206, 210] (wie von der Ascorbinsäure bekannt, die sonst als stark reduzierend gilt), zu Prooxidantien werden und dadurch Oxidationsreaktionen fördern [188, 190, 194, 197, 200]. Prooxidantien definieren sich aufgrund ihrer Fähigkeit zur Förderung oder Erhöhung der Geschwindigkeit von Oxidationsreaktionen [189]. Diese prooxidative Wirkung von Antioxidantien wurde in mehreren Forschungsarbeiten für Polyphenole [197, 200, 205, 209] und für Maillardprodukte [189, 191, 195, 198, 199, 210] festgestellt.

## 1.5

### Enzyme der Gerste und des Malzes

#### 1.5.1

##### Allgemeines

Unter dem Begriff der Enzyme (früher Fermente) wird eine große Reihe von komplexen organischen Eiweißstoffen zusammengefaßt, welche biochemische Reaktionen katalysieren. Ihre Wirkungsweise, d.h. die Geschwindigkeit einer Reaktion zu steigern ist spezifisch und zwar entweder im Hinblick auf die Verbindung, die umgesetzt wird (Substratspezifität) oder auf die Reaktion, die katalysiert wird (Reaktionsspezifität). Sie sind für alle Lebensprozesse und damit auch für die Keimung der Gerste sowie für den dabei stattfindenden Stoffwechsel von größter Wichtigkeit. Sie spielen eine entscheidende Rolle im Lebenshaushalt der Zelle wie z.B. beim Aufbau des Organismus, bei Ernährung und Wachstum. Sie wirken selbst dann noch, wenn die Lebenstätigkeit des Organismus aufgehört hat und die äußere Form des Körpers längst nicht mehr besteht.

Kaum eine andere Industrie ist so ausschließlich auf die Wirkung von Enzymen aufgebaut wie Mälzerei und Brauerei. So werden die Veränderungen beim Keimprozeß durch Enzyme hervorgerufen, die wesentlichen Vorgänge beim Maischen werden durch die Enzyme des Malzes bewirkt und schließlich treten nach Zerstörung dieser Enzyme beim Würzekochen mit dem Zusatz der Hefe neue Enzymkomplexe in Tätigkeit, um die Würze zu vergären.

#### 1.5.2

##### Einteilung der Enzyme

Die Zahl der Enzyme wird auf einige tausend geschätzt. Etwa 1000 davon sind z.Z. bekannt und von einer Enzym-Kommission katalogisiert [212].

Nach diesen Vorschlägen wurden 6 Hauptklassen aufgestellt, die Enzyme umfassen, die gleiche chemische Reaktionstypen katalysieren (Reaktionsspezifität). Eine weitere Unterteilung erfolgt je nach den chemischen Bindungen, die gelöst oder geknüpft werden.

1. *Oxidoreduktasen*: Hierzu gehören alle Enzyme, die die Abgabe bzw. Aufnahme von Wasserstoff katalysieren: z. B. Dehydrogenase (Katalase, Peroxidase), Oxidasen und Oxigenasen.
2. *Transferasen* übertragen Atomgruppen (Phosphoryl-, Amino-, Alkyl-, Glykosylgruppen usw.) von einem Molekül auf ein anderes.
3. *Hydrolasen* spalten z. B. Glykosid-, Ester- und Peptidbindungen durch Anlage der Radikale des Wassers an die freiwerdenden Bindungsstellen.
4. *Lyasen* katalysieren die Spaltung von kovalenten Bindungen (z. B. Decarboxylierung). CO-Lyasen spalten z. B. Wasser vom Substrat ab.
5. *Isomerasen* bewirken eine intramolekulare Umstellung von Atomen im Molekülverband. Diese Reaktion kann auch eine Oxidoreduktion einschließen, z. B. die Umwandlung einer Fruktose in eine Glukose.

6. *Ligasen* ermöglichen eine Bindung zwischen zwei Molekülen, wobei für diese Bindung Energie, z. B. ATP, benötigt wird. Die Ligasen werden auch *Synthesen* genannt.

Als Beispiel für die weitere Klassifizierung und Numerierung der Enzyme seien einige Untergruppen der Hydrolasen aufgeführt:

3. Hydrolasen
- 3.2 Glycosylbindungen spaltende Enzyme
- 3.2.1 O-Glycosylbindungen spaltende Enzyme
- 3.2.1.1  $\alpha$ -Amylase.

Enzyme werden meist mit ihren Trivialnamen (z. B. Amylase, Phosphatase usw.) bezeichnet; korrekt ist jedoch bei der Enzymbenennung zuerst das Substrat, dann das Acceptor-molekül und danach den Reaktionstyp zu bezeichnen. So heißt z. B. die  $\beta$ -Amylase richtig  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-Glucanmaltohydrolase. Nachdem hier sehr lange unhandliche Namen entstehen können, sollen im Rahmen dieses Buches die Trivialnamen weiterhin gebraucht werden. Von größtem Interesse für die Mälzereitechnologie sind die hydrolytischen Enzyme, so dass hauptsächlich diese besprochen werden sollen.

### 1.5.3

#### Struktur der Enzyme

Enzyme sind in den bisher bekannten Fällen reine Proteine oder Proteide mit einer oder mehreren prosthetischen Gruppen. Im Falle der Hydrolasen stellen die Enzyme reine Eiweißkörper dar, während andere Enzyme als sog. „Proteide“ noch eine nichtproteinische niedrigmolekulare Molekülgruppe enthalten wie z. B. Nikotinamid-Adenindinucleotid (NAD) oder Flavin-Adenin-Dinucleotid (FAD). Diese Gruppe kann entweder adsorptiv gebunden und damit leicht dissoziierbar sein oder in fester kovalenter Bindung am Proteinmolekül vorliegen. Im ersteren Falle spricht man von Co-Enzymen (bzw. Co-Substraten), im zweiten Fall von prosthetischen Gruppen.

Die Spezifität der katalytischen Wirkung hängt ab von der räumlichen Struktur des Enzymproteins an jener Stelle, an der das Substratmolekül gebunden wird. Der katalytisch wirkende Teilbezirk der Enzymoberfläche ist demnach der „Negativabdruck“ der Konformation des Substratmoleküls (oder eines Teils davon), so dass Enzym und Substrat zusammenpassen wie der Schlüssel zum Schloß [213].

Diese Form der Oberfläche des Enzyms ist durch die Tertiärstruktur des Proteins bedingt (s. Abschnitt 1.4.3.2).

Man stellt sich vor, dass das Substrat gerade in einer Höhle oder Furche des Proteinknäuels Platz findet. Die Oberfläche des Enzyms kann aber auch ein bestimmtes Ladungsmuster oder reaktionsfähige Gruppen in solcher Anordnung aufweisen, dass nur bestimmte Substratmoleküle angelagert werden können. Die Stelle der Anlagerung des Substratmoleküls nennt man das „aktive Zentrum“. Ein Enzymkomplex kann auch mehrere davon aufweisen.

Die Tertiärstruktur eines Enzyms ist nicht stabil, sondern in ihrer Entfaltung stark vom herrschenden Milieu (pH, Temperatur, Ionen) abhängig. Eine Denaturierung des Enzyms hat meist einen starken Aktivitätsverlust zur Folge, da sich die Konformation z. B. durch Spaltung von Disulfidbrücken, durch Sprengung von Wasserstoffbindungen usw. ändert.

Die meisten Enzyme lassen sich in mehrere Untereinheiten, von denen jede jeweils eine Tertiärstruktur besitzt, zerlegen. Diese Enzyme liegen in einer Quartärstruktur des Proteins vor, die durch Änderung der Milieubedingungen in die Monomeren getrennt werden kann.

*Isoenzyme:* Sind die vorgenannten Monomeren untereinander verschieden, so lassen sich mehrere Enzymarten ableiten. Diese Isoenzyme unterscheiden sich zu einem bestimmten Teil in der Aminosäuresequenz, sie katalysieren jedoch praktisch die gleiche Reaktion. So ist z. B. die Lactatdehydrogenase aus 4 verschiedenen Untereinheiten aufgebaut und bildet damit 5 verschiedene Formen. Mit Hilfe der Elektrophorese können die Isoenzyme getrennt werden.

*Multi-Enzyme:* Hier sind mehrere Enzyme durch Nebenvalezen zu Enzymverbänden zusammengeschlossen, die mehrere aufeinanderfolgende Reaktionen katalysieren. So besteht die Pyruvatdehydrogenase aus 88 Untereinheiten, die drei verschiedene Enzyme darstellen. Auch diese Untereinheiten lassen sich nach geeigneter Vorbehandlung elektrophoretisch trennen. Mischt man sie, so ergeben sich wieder intakte Enzyme.

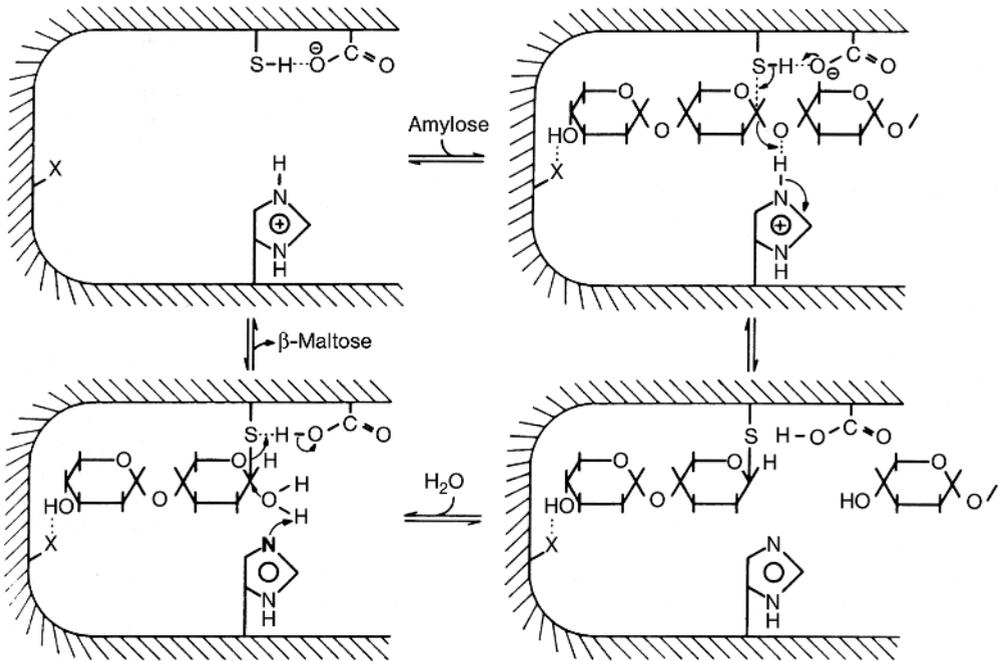
Die Molekulargewichte bekannter Enzyme liegen zwischen 40 000 und rund 400 000. Es handelt sich demnach um Makromoleküle, die Durchmesser von bis zu 300 Å (Angströmeinheiten) haben. Sie sind im Vergleich zum Substrat sehr groß. So hat z. B. ein Saccharosemolekül nur einen Durchmesser von 11 Å.

#### 1.5.4

##### **Wirkungsweise der Enzyme**

Als erster Schritt bei der Enzymkatalyse entsteht ein Enzym-Substrat-Komplex. Am Ort der Substratanlagerung, „dem aktiven Zentrum“, findet auch die enzymatische Katalyse statt. Diese kann eine Säure- oder Base-Katalyse sein, d. h. es wird im ersteren Fall ein Proton, im letzteren eine Hydroxylion an das Substrat angelagert [214].

Bei Enzymen, die nur aus Eiweiß aufgebaut sind und die keine prosthetischen Gruppen enthalten, wie bei den Hydrolasen, sind bei der enzymatischen Reaktion bestimmte Aminosäuren mit reaktionsfähigen Seitenketten beteiligt, wie z. B. Serin, Histidin und Cystein. Durch die Anlagerung des Substrates am aktiven Zentrum kann die räumliche Anordnung der Aminosäuren am reaktiven Bereich verändert werden. Es bilden sich noch zusätzliche Wasserstoffbrücken aus. Das adsorbierte Molekül ändert seine normale Ladungsverteilung. Die Hydrolyse wird durch eine Protonenwanderung eingeleitet, wobei Histidin als Protonen-Donator und -Acceptor auftritt. Infolge der andersgearteten Konfiguration der Spaltprodukte besteht keine Affinität zwischen Enzym und Sub-



**Abb. 1.41** Vorgeschlagener Mechanismus für die Hydrolyse von Amylose durch  $\beta$ -Amylase [215].

Bei der Hydrolyse von Amylose durch die  $\beta$ -Amylase sind im ersten Schritt der Katalyse ein Carboxylat-Anion als Base und der

Imidazolring des Histidins als Säure wirksam, um den nucleophilen Angriff der SH-Gruppe auf die  $\alpha$ -glycosidische Bindung zu ermöglichen. Im zweiten Schritt unterstützt der Imidazolring als Base die Hydrolyse des Maltosylenzym.

strat mehr, so dass diese wieder aus der Enzymhöhle heraus diffundieren (s. Abb. 1.41).

Bei Enzymen, die der Proteidklasse angehören, tritt nach Anlagerung des Substrates an den reaktiven Bereich der Enzymhöhle eine chemische Reaktion mit dem Co-Enzym oder der prosthetischen Gruppe ein, so dass diese chemisch verändert werden und erst in einer zweiten Reaktion wieder in ihre ursprüngliche Form übergeführt werden müssen. Dies geschieht bei den leicht dissoziierbaren Co-Enzymen („Co-Substraten“) durch Reaktion mit einem zweiten Enzym, bei den fest an das Enzym gebundenen prosthetischen Gruppen dagegen durch die Reaktion mit einem zweiten Substrat.

## 1.5.5

**Wirkungsbedingungen**

Verschiedene Einflüsse physikalischer und chemischer Art können die Wirkung der Enzyme weitgehend bestimmen. Am wichtigsten sind hierbei die Faktoren Substratkonzentration, Temperatur und pH sowie Aktivatoren und Inhibitoren.

*Substratkonzentration:* Bei konstanter Enzymmenge nimmt mit einer Steigerung der Substratkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Wert zu, der im jeweiligen Sättigungspunkt des Enzym-Substrat-Komplexes ein Maximum erreicht. Nachdem der Kurvenverlauf in der Nähe der Substratsättigung sehr flach und somit experimentell schwer zu bestimmen ist, dient die halbe maximale Reaktionsgeschwindigkeit als Maßstab, die in der *Michaelis-Konstanten* ihren Ausdruck findet. Die Michaelis-Konstante gibt einen Anhaltspunkt über das Ausmaß der Affinität eines Enzyms. So besagt ein hoher Wert der Konstanten, dass eine hohe Substratkonzentration erforderlich ist, um eine Halbsättigung des Enzyms zu erzielen. In diesem Falle hat das Enzym zu dem betreffenden Substrat nur eine geringe Affinität.

*Temperatur:* Die Enzyme vermögen nur innerhalb bestimmter Temperaturen zu wirken, wobei jedes Enzym eine bestimmte, charakteristische Temperatur hat, bei der eine Überlagerung von zwei gegenläufigen Effekten vorliegt, nämlich einerseits die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit und andererseits die Zunahme der Inaktivierungsgeschwindigkeit. Deren Aktivierungsenergien unterscheiden sich beträchtlich [216]. Ist die Temperatur niedriger, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht hoch genug; bei höherer Temperatur überwiegt die Inaktivierungsrate. Es wird also in beiden Fällen die Enzymwirkung schwächer. Diese Optimaltemperatur liegt bei den meisten Enzymen zwischen 35° und 65°C, wobei eine starke Abhängigkeit zu Substratkonzentration, Verdünnung, Säuregrad, Einwirkungsdauer und dem Vorhandensein von Schutzkolloiden, Inhibitoren und gebildeten Spaltprodukten besteht. Wird die Temperatur zu hoch, so verliert das Enzym seine Wirksamkeit, es wird inaktiviert. Die meisten Enzyme vertragen höchstens Temperaturen von 58–80°C; bei 100°C werden alle rasch vernichtet. Trockene Hitze wird leichter ertragen als feuchte; diese Erscheinung ist für das Darren von großer Bedeutung.

Enzyme mit geringem Molekulargewicht sind in der Regel hitzestabiler als Enzyme mit sehr hohem.

*Sonnenlicht* vermag die Enzyme in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff, nicht dagegen in trockenem Zustand oder in anderen Lösungsmitteln als Wasser zu zerstören.

*Der pH des Substrats* bzw. der Lösung übt einen Einfluß auf die Dissoziation der Enzyme sowie auf ihre Hydratation aus (s. Abschnitt 1.4.3.3). Diese wirkt direkt oder indirekt hemmend oder fördernd auf ihre Aktivitäten, und zwar in zwei Richtungen: einmal durch eine Veränderung der Proteinstruktur bis hin zur Denaturierung (s. Abschnitt 1.4.3.3), zum anderen, dass sich die reaktiven Gruppen in einem bestimmten Ladungszustand befinden. So hat jedes Enzym einen *optimalen pH-Bereich*, in dem seine Tätigkeit einen Höchstwert erreicht.

Dieses pH-Optimum verschiebt sich mit der Temperatur und der Beschaffenheit des Substrats.

Beim optimalen pH sind die Enzyme mit am hitzebeständigsten, bei Bestrahlung aber häufig am empfindlichsten.

Durch starke pH-Veränderungen, d. h. durch Zusatz von Säuren oder Laugen, werden die Enzyme in ihrer Tätigkeit gehemmt oder überhaupt zerstört.

Ähnlich wie zu jedem Enzym ein optimaler pH gehört, besitzen viele ein bestimmtes, optimales Redoxpotential.

Die *Konzentration der Enzyme* beeinflusst den Reaktionsablauf, da in der Zeiteinheit bei bestimmten Gegebenheiten (Temperatur, pH usw.) um so mehr Stoffumsatz erfolgt, je mehr Enzyme innerhalb eines bestimmten Bereiches vorhanden sind.

*Aktivatoren* (oder Co-Faktoren) vermögen Enzyme, die in einer unwirksamen „blockierten“ Form vorliegen, zu aktivieren. Als Aktivatoren können bestimmte Ionen wirken, so z. B.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $B^{3+}$ . Auf gleiche Weise vermögen auf bestimmte Enzyme Intermediärprodukte des Stoffwechsels zu wirken. Eine besondere Bedeutung für die Aktivierung bestimmter Hydrolasen üben Sulfhydrylgruppen aus.

*Inhibitoren* können bei einer Reihe von Enzymen deren Wirkung unterdrücken, so z. B.  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $CN^-$ , Oxidationsmittel und kolloidändernde Stoffe auf direktem oder auf indirektem Weg. Alkohol, Ether, Formaldehyd wirken in höherer Konzentration schädigend, besonders bei hohen Temperaturen. Bestimmte Proteine können spezifisch Proteinasen oder Amylasen hemmen. Auch phenolische Verbindungen können unspezifisch ein breites Enzymspektrum inhibieren. Weiterhin vermögen auch Produkte des vom betreffenden Enzyms katalysierten Abbaus eine hemmende Wirkung auszuüben (Endprodukthemmung).

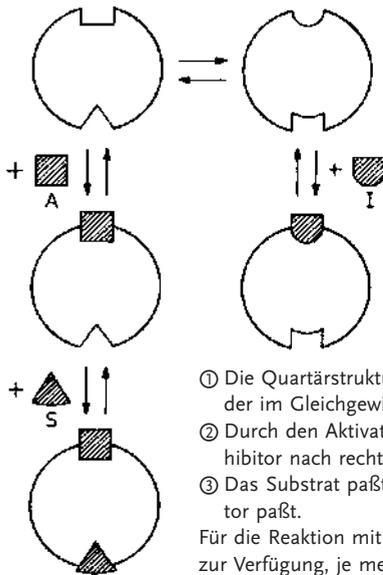
Die Enzyme treten bezüglich ihrer *Löslichkeit* in zwei Formen auf: in einer löslichen als Lyo-Enzyme, die beim Maischen direkt in Lösung gehen, oder in einer zunächst unlöslichen Form als Desmo-Enzyme, die aufgrund ihrer Verketzung mit dem Protoplasma der Zellen erst nach einem vorausgehenden Abbau freigesetzt und aktiv werden können.

Die *allosterische Kontrolle der Enzymaktivität*: Diese stellt neben der genetischen Regulation der Enzymsynthese (s. Abschnitt 1.5.7) die zweite Möglichkeit dar, die enzymatische Katalyse – in diesem Falle bereits vorhandener Enzyme – zu regulieren (Abb. 1.42).

Eine Form der allosterischen Regulation ist die (reversible) Aktivierung oder Inhibierung von Enzymen durch Stoffwechselprodukte.

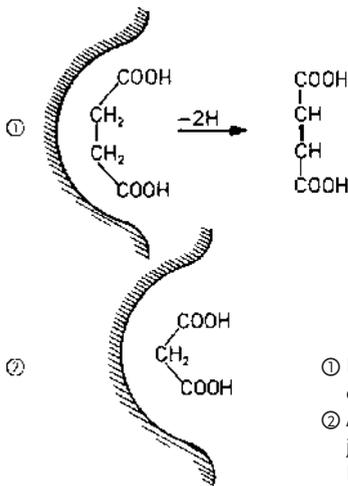
Es können aber auch andere Moleküle, die dem Substrat des Enzyms in ihrer Konformation sehr ähnlich sind, mit diesen in Wettbewerb um den katalytisch wirksamen Bereich des Enzyms treten und so die Enzymwirkung blockieren (kompetitive Hemmung – s. Abb. 1.43).

Aber auch Stoffe, die mit der Konformation des Substrates nicht die geringste Ähnlichkeit haben, können hemmend wirken. Sie passen zwar nicht in den reaktiven Bereich des Enzyms, sondern an eine andere Stelle der Enzymoberfläche – den allosterischen Bereich. Durch die Anlagerung des Inhibitors wird



- ① Die Quartärstruktur des Enzyms liegt in 2 Formen vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen.
  - ② Durch den Aktivator wird das Gleichgewicht nach links durch den Inhibitor nach rechts verschoben.
  - ③ Das Substrat paßt nur für die Konfiguration, für die auch der Aktivator paßt.
- Für die Reaktion mit dem Substrat steht also um so mehr aktives Enzym zur Verfügung, je mehr Aktivator vorhanden ist.

Abb. 1.42 Allosterische Regulation der Enzymaktivität. Aus [243], vereinfacht.



- ① Bernsteinsäure wird in der Enzymhöhle zu Fumarsäure dehydriert.
- ② Auch Malonsäure paßt in die Enzymhöhle. Sie kann jedoch nicht dehydriert werden und blockiert damit das Enzym.

Abb. 1.43 Kompetitive Hemmung eines Enzyms.

nun die Tertiär- oder Quartärstruktur des Enzyms so deformiert, dass das Substrat und ein eventuell notwendiger Aktivator nicht mehr gebunden werden können (Abb. 1.44).

Es ist nun die Aufgabe der allosterischen Regulation, die Funktion eines Enzyms (bei konstanter Enzymmenge) den Bedürfnissen des Stoffwechsels entsprechend zu fördern oder zu hemmen (s. Abschnitt 4.1.3).

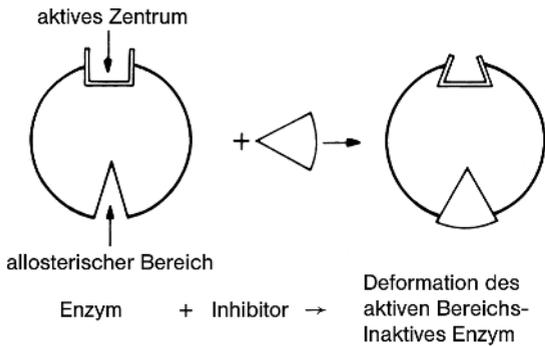


Abb. 1.44 Allosterische Hemmung durch Deformation der Tertiär- oder Quartärstruktur eines Enzyms.

### 1.5.6

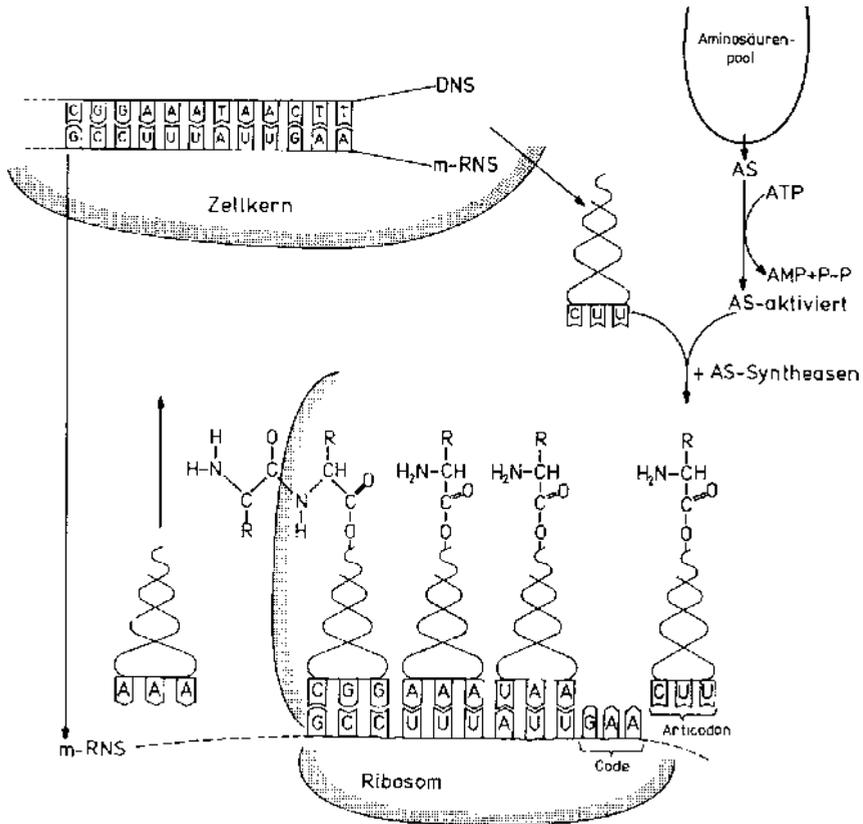
#### Nachweis und Bestimmung der Enzymaktivität

Die Aktivität der Enzyme wird durch deren Reaktionsgeschwindigkeit definiert. Dies gelingt gewöhnlich durch Ermittlung der speziellen Veränderungen, die die Enzyme unter optimalen Bedingungen (pH, Temperatur, Co-Faktoren usw.) auf ihr Substrat in einer bestimmten Zeit ausüben. Als Enzymeinheit (U) wird dabei diejenige Enzymmenge ausgedrückt, die nach definierten Bedingungen (Substratsättigung, pH-Optimum, 25 °C) ein Mikromol-Substrat pro Minute umsetzt.

### 1.5.7

#### Bildung der Enzyme (Enzymbiosynthese)

Enzyme werden durch lebende Zellen z. B. im Gerstenkorn oder in der Hefe gebildet. Diese Enzyminduktion beinhaltet zunächst eine Synthese der entsprechenden Proteine. Über die Art der Proteine, die synthetisiert werden, entscheidet die Erbanlage. Die Erbfaktoren (Gene) sind dabei in den Desoxyribonucleinsäuren (DNS) des Zellkerns lokalisiert. DNS, kettenförmige Makromoleküle (s. Abschnitt 1.4.3.6), die sich aus Nucleotiden aufbauen (welche wieder aus Desoxyribose, Phosphorsäure und einer Purin- oder Pyrimidin-Base bestehen), liegen wie die Proteine in einer  $\alpha$ -Helixstruktur vor, die durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Im Zellkern bilden jeweils zwei DNS-Moleküle eine Doppelspirale, die über Wasserstoffbrücken von Purin- zu Pyrimidinbasen zusammengehalten werden. Die „Basenpaarung“ erfolgt dabei einer strengen Gesetzmäßigkeit: es steht jeweils Thymin dem Adenin und Guanin dem Cytosin gegenüber. Die beiden Doppelstränge müssen also in ihrer Basensequenz komplementär aufgebaut sein. Die Doppelhelix ist mit einem Proteinmantel umgeben, so dass eine Art Kabel entsteht. Die Eiweißhülle ist reversibel ablösbar, wodurch die freiliegende DNS-Helix als „Matrize“ zur Verfügung steht. An ihr können sich wieder Nucleotide mit den entsprechenden Basen anordnen und zu einem neuen komplementären Strang zusammengefügt werden. Diese Fähigkeit zur



**Abb. 1.45** Die Biosynthese einer Polypeptidkette.  
(Der Einfachheit halber sind die t-RNS-Moleküle als „Schlingen“ dargestellt).

„Reduplikation“ ermöglicht nun die Weitergabe der in bestimmten Abschnitten der DNS-lokalisierten genetischen Information und ihre Übertragung an den Ort der Eiweißsynthese (Abb. 1.45).

Der erste Schritt der Eiweißsynthese beginnt damit, dass sich an einem als Matrize freigelegten Abschnitt einer DNS zunächst komplementäre Ribonucleotide anlagern, welche dann zu einer Ribonucleinsäure (RNS) verknüpft werden. Anstelle von Thymin enthalten Ribonucleinsäuren Uracil, welches wie dieses dem Adenin komplementär ist. Die Basensequenz der so gebildeten Ribonucleinsäure ist also durch die Basensequenz eines bestimmten Abschnitts der Desoxyribonucleinsäure, dem Strukturgen, gegeben, weshalb man die Bildung der RNS an der DNS als „Transcription“ bezeichnet.

Die so gebildete RNS ist leicht löslich, diffundiert vom Zellkern in das Cytoplasma und lagert sich dort an eine Reihe von Ribosomen an. Da sie die genetische Information vom Zellkern an den Ort der Eiweißsynthese überträgt, wird sie „messenger-RNS“ (m-RNS) genannt.

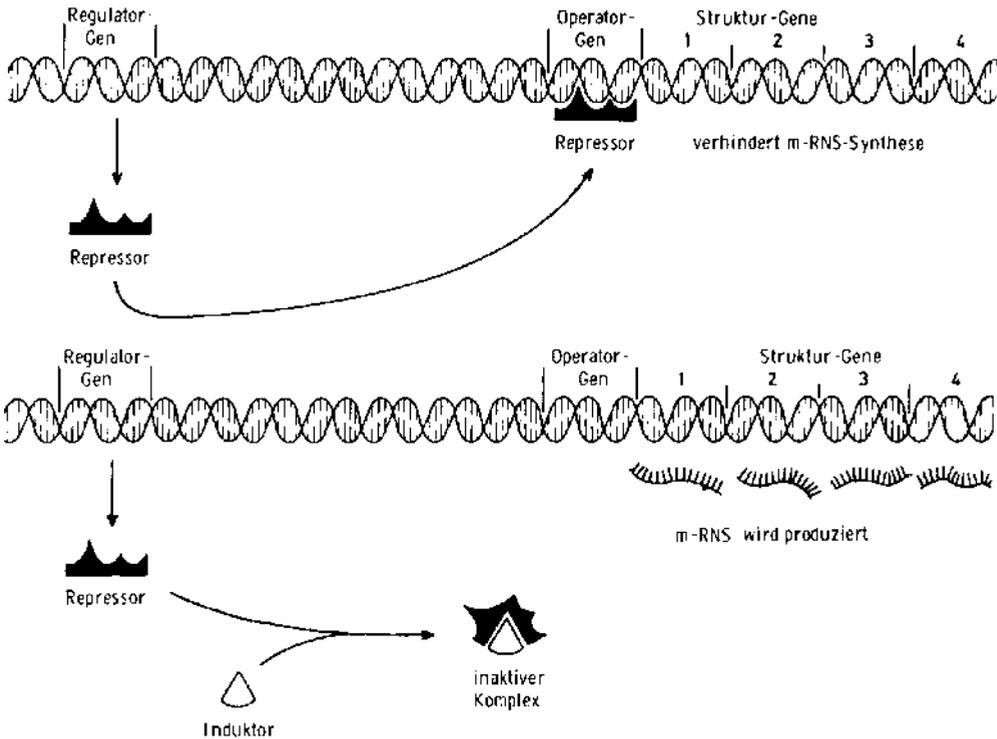
Die Aminosäuresequenz des aufzubauenden Polypeptides ist dabei in der m-RNS so codiert, dass jeweils drei aufeinanderfolgende Basenpaare der Polynucleotidkette eine Aminosäure bestimmen. Befindet sich z. B. an einer Stelle der m-RNS die Basenreihenfolge Uracil-Uracil-Uracil, gefolgt von Adenin-Guanin-Adenin, so bedeutet dies den Einbau von Phenylalanin, gefolgt von Arginin, in der Peptidkette. Ein solches Basentriplett, das eine Aminosäure codiert, nennt man ein Codon.

Mit der Anlagerung der m-RNS an eine Reihe von Ribosomen kann der Aufbau der Polypeptidkette beginnen. Ribosomen sind kleinste Zellpartikel von etwa 15  $\mu\text{m}$  Durchmesser und bestehen zu etwa 65% aus RNS (ribosomale RNS = r-RNS). Die Heranführung der Aminosäuren geschieht mit Hilfe von Transfer-Ribonucleinsäuren (t-RNS). Es handelt sich hierbei um verhältnismäßig niedrigmolekulare Ribonucleinsäuren, welche durch innermolekulare Basenpaarung eine kleeblattartige Struktur aufweisen. Sie enthalten neben Uracil, Adenin, Guanin und Cytosin noch eine Reihe seltener Basen. Für jede Aminosäure steht mindestens eine spezifische t-RNS zur Verfügung. Die Bindung der Aminosäuren an die t-RNS erfolgt nach Aktivierung der ersteren durch ATP mit Hilfe spezieller Enzyme (Aminoacylsynthetasen). An einer Ausbuchtung der Kleeblattstruktur trägt die t-RNS ein Basentriplett, das sog. Anticodon, das wieder für jede Aminosäure spezifisch ist. Der Aufbau der Polypeptidkette geht nun so vor sich, dass sich an das gerade auf einem Ribosom liegende Codon einer m-RNS eine mit einer Aminosäure verbundene t-RNS mit dem passenden Anticodon anlagert. Die m-RNS wandert am Ribosom vorbei, so dass eine Transfer-RNS nach der anderen sich anlagern kann, je nach der Reihenfolge der Triplettts der m-RNS. Dabei werden die Aminosäuren miteinander verbunden und von der t-RNS abgespalten, welche sich wieder vom Ribosom ablöst. Auch der Polypeptidstrang dissoziiert von der Ribosomen-Oberfläche ab. Da die m-RNS-Kette über mehrere Ribosomen läuft, werden auch mehrere Polypeptidketten gleichzeitig synthetisiert.

Die Übersetzung der Nucleinsäuresequenz der m-RNS in die Aminosäuresequenz der Polypeptidkette mit Hilfe von Codon und Anticodon wird „Translation“ genannt.

Die Sequenz der Polypeptidkette eines Enzyms ist also im Strukturgen codiert. An der Steuerung der Enzymsynthese sind noch zwei verschiedene Gene beteiligt. Die *Operatorgene*, die am Beginn einer Serie von *Strukturgenen* liegen, haben den Charakter eines „Hauptschalters“, der alle folgenden Strukturgene der enzymatischen Reaktionsfolge gemeinsam an- oder abschaltet. Operatorgen und Strukturgen bilden eine Einheit im Informationsspeicher und werden als „Operon“ bezeichnet (Abb. 1.46).

*Regulatorgene* synthetisieren ein spezielles Protein, das unter bestimmten Bedingungen das Operatorgen blockieren kann. Dieses Protein (Repressor) kann durch Anlagerung eines kleinen Moleküls (Effektor) in seiner Form deutlich verändert werden (allosterischer Effekt) (s. Abschnitt 1.5.5).



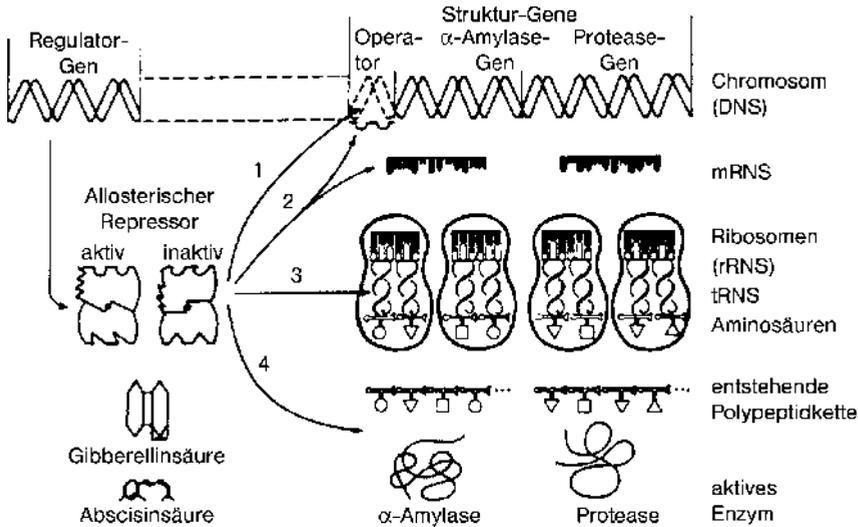
**Abb. 1.46** Schema der Regulation der Genaktivität nach *Jakob und Monod*, entnommen aus [217].

Damit die Strukturgene aktiv werden können, muß das Operatorgen den Weg freigeben, der Repressor muß durch einen Effektor (Induktor) inaktiviert werden.

So kann z. B. im Falle der Neubildung von Enzymen während des Mälzungsprozesses die Gibberellinsäure als „Induktor“ den allosterischen Repressor inaktivieren, so dass die Strukturgene wirksam werden können. Die genetische Information bewirkt die Bildung von entsprechenden Enzymproteinen (z. B.  $\alpha$ -Amylase, Endopeptidase). Dabei sind vier verschiedene Wege gangbar:

- 1) über die RNS-Polymerase;
- 2) über die Transskriptionsebene auf die m-RNS;
- 3) über die Translationsebene auf das Zusammenwirken von m-, r- und t-RNS und schließlich
- 4) über das entstehende Protein [218].

Abbildung 1.47 zeigt eine schematische Darstellung der Enzymregulation in keimender Gerste durch Gibberelline. Die Enzymbildung dauert so lange an, als Gibberellinsäure vorrätig ist (s. Abschnitt 4.1.3). Bei Fehlen der Gibberellinsäure wird der Repressor wieder aktiv, die Gene werden blockiert und die Enzymsynthese unterbleibt. Die Faktoren der Keimruhe („Dormine“), wie am Bei-



**Abb. 1.47** Schematische Darstellung der Enzymregulation in keimender Gerste durch wachstumsfördernde und wachstumshemmende Hormone. 1=Regulation über rNS-

Polymerase, 2=Regulation über Transkription, 3=Regulation über Translation, 4=Regulation über Peptidfaltung (Piendl 1968, verändert nach [219]).

spiel der Abscisinsäure erkennbar, wirken antagonistisch zu den Gibberellinen (Abb. 1.48). Sie können bei Anlagerung an den Repressor diesen aktivieren und damit die Enzymbildung verhindern [219].

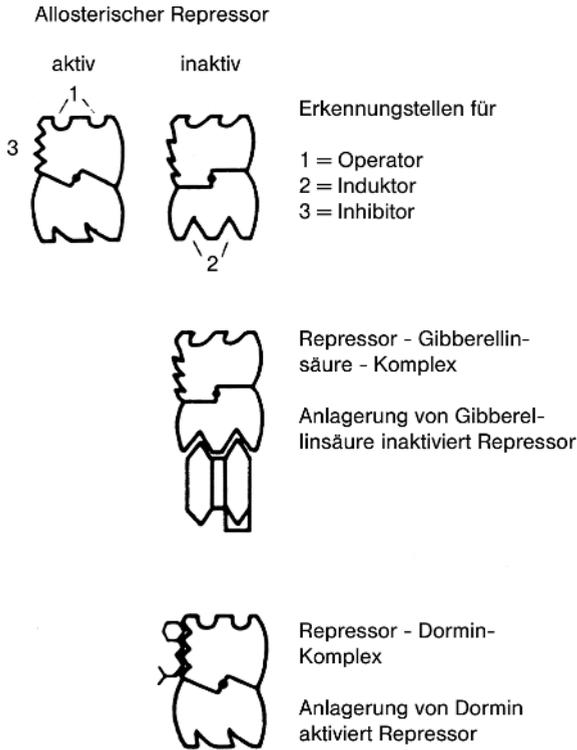
Die Faktoren der Keimruhe, z.B. die „Dormine“, wirken antagonistisch zu den Gibberellinen. Sie können bei Anlagerung an den Repressor diesen aktivieren und damit die Enzymbildung verhindern. Ebenso vermögen die Endprodukte des enzymatischen Abbaus den allosterischen Repressor zu aktivieren, so dass bei Vorliegen von genügend Maltose oder Glukose die weitere Enzymbildung zum Stillstand kommt [220, 221].

### 1.5.8

#### Enzyme der Mälzerei- und Brauereitechnologie

Wenn auch die Enzyme des Stoffwechsels bei der Keimung eine sehr große Rolle spielen, so interessieren in der Brauereitechnologie hauptsächlich jene Enzyme, die die hydrolytischen Abbauvorgänge beim Mälzungs- und Maischprozeß zu bewirken vermögen. Es sollen daher im wesentlichen hydrolytische Enzyme besprochen werden, aber auch einige des Oxidoreduktasenkomplexes, die für bestimmte Eigenschaften des Malzes verantwortlich sind.

In den Rahmen der Hydrolasen (E.C. 3) passen sich die interessierenden Enzyme wie folgt ein:



**Abb. 1.48** Hypothetische Vorstellungen über mögliche Beziehungen zwischen Repressor, wachstumsfördernde und wachstumshemmende Hormone.

- a) Enzyme, die Esterbindungen spalten (E.C.3.1.). Sie werden auch als Esterasen bezeichnet. Zu ihnen gehören u. a. die Lipase, die saure Phosphatase und Esterasen des Zellwandabbaus.
- b) Enzyme, die Glycosidbindungen spalten (E.C.3.2.). Zu den auch Carbohydrasen genannten Enzymen zählen die Polyasen (Polysaccharidasen) wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen, Endo- und Exo- $\beta$ -Glucanasen, Endo- und Exo-Xylanasen, Arabinosidasen, Cellulasen. Eine weitere Gruppe sind die Oligosaccharidasen, z. B. Glucosidasen (Maltase, Grenzdextrinase, Cellobiase, Laminaribiase) und die Fructosidase (Saccharase).
- c) Enzyme, die Peptidbindungen spalten (E.C.3.3.); sie werden auch Peptidasen genannt. Zu ihnen zählen Endo-Peptidasen und Exo-Peptidasen (Carboxy-, Amino- und Di-Peptidasen) sowie Exo- und Endoproteinasen.

#### 1.5.8.1 Esterasen

Die Esterasen lösen Esterbindungen.

Die *Lipasen* bauen Glycerinester langkettiger Fettsäuren ab. Beim Abbau entstehen Fettsäuren und zunächst Diglyceride.

Bei längerer Einwirkung können auch der zweite und der dritte Fettsäurerest abgespalten werden [222] (Abb. 1.49).

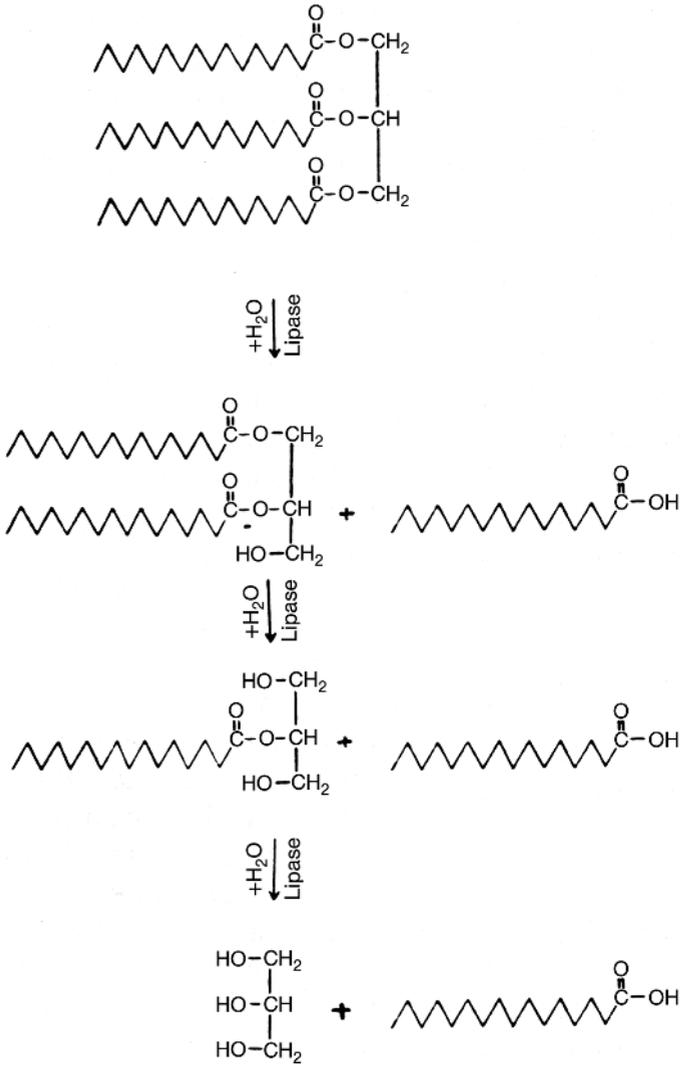


Abb. 1.49 Enzymatische Spaltung von Triglyceriden.

Lipasen sind fest an das Zelleiweiß gebunden. Die Lipaseaktivität beschränkt sich auf die Grenzfläche zwischen Öltröpfchen und der wässrigen Phase. Die Spezifität der Lipasen ist nur gering, sie wirken gleichermaßen auf Triglyceride und auf einfache Ester. Dabei ist allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit von der Kettenlänge der Fettsäuren abhängig.

Die optimale Wirkungstemperatur der Lipase ist in Maische einmal bei 35–40 °C, zum anderen bei 70 °C [223]. Der optimale pH liegt bei 28 °C im Bereich von 6,8 [224]. Durch Ca<sup>2+</sup>-Ionen wird die Lipase aktiviert. Lipase ist bereits im ruhenden Korn vorhanden, ihre Aktivität wird in Abhängigkeit von den Mäl-

zungsbedingungen etwa verdoppelt. Jahrgang und Anbauort vermögen das Niveau der Lipase-Entwicklung zu beeinflussen [225].

Die *Phosphatasen* katalysieren die hydrolytische Spaltung von Phosphorsäureestern. Unter dieser Bezeichnung sind zwei Typen dieses Enzyms zu unterscheiden: die „alkalischen Phosphatasen“, deren pH-Optimum in einem Bereich von 8,4–10,5 liegt und die „sauren Phosphatasen“, von denen drei verschiedene Gruppen bekannt sind. Es kommt jedoch nur die „saure Phosphatase I“ in den Geweben grüner Pflanzen vor. Die Phosphatasen sind generell unspezifisch, d.h. sie bauen die verschiedenen Phosphorsäure-Ester ab, wobei die Reaktion von Substrat zu Substrat verschieden ist. Hauptsächlich werden bei der Keimung aus dem Phytin anorganische Phosphate abgespalten (s. Abschnitt 1.4.5). Das Temperatur-Optimum der sauren Phosphatase liegt bei 53 °C, wenn auch hier schon eine deutliche Schädigung der Enzymaktivität eintritt. Bei 70 °C wird das Enzym rasch inaktiviert. Der optimale pH liegt zwischen 4,5 und 5,0.

In ruhender Gerste ist Phosphatase bereits vorhanden. Es erhöht sich jedoch ihre Menge durch Neubildung des Enzyms in der Aleuronschicht [226] auf den 5–6-fachen Wert. Wenn auch beim Schwelken und Darren namhafte Verluste an Enzymaktivität zu verzeichnen sind, so beträgt doch die Phosphatasenaktivität des Malzes etwa das 3-fache der Gerste. Die Entwicklung der Phosphatase-Aktivität während der Keimung ist von Anbauort und Jahrgang abhängig [227].

Zu den Esterasen zählt auch die  *$\beta$ -Glucan-Solubilase*, die hochmolekulares Hemicellulosen- $\beta$ -Glucan aus der Bindung mit Proteinen löst [228, 230]. Das Enzym liegt im ruhenden Korn bereits vor [231] und entwickelt sich bei Keimung und Schwelke bis auf die ca. 5-fache Aktivität. Die Verluste beim Darren sind gering. Das Temperaturoptimum liegt beim Maischen bei 62–65 °C; über 73 °C tritt eine Inaktivierung ein [229]. Die Doppelwirkung der  *$\beta$ -Glucan-Solubilase*, die auch als Carboxypeptidase befunden wurde, wird neuerdings in Zweifel gezogen [230], doch spricht die Temperaturverträglichkeit des Enzyms für eine Carboxypeptidase [233].

An der Freisetzung von Hemicellulosen aus der Bindung mit Proteinen sind weitere Esterasen beteiligt: eine Feruloyl-Esterase [232], die nach 30 Minuten bei 65 °C inaktiviert wird sowie eine unspezifische Esterase ähnlicher Temperaturempfindlichkeit. Die Feruloyl-Esterase löst die Esterbindung zwischen Ferulasäure und Arabinose [233]. Die unspezifische Esterase vermag Pentosane zu lösen („Pentosan-Solubilase“) [234]. Es konnte bewiesen werden, dass diese Enzymaktivitäten nicht durch Mikroorganismenwachstum auf der Kornoberfläche hervorgerufen werden.

### 1.5.8.2 Carbohydrasen

Die Carbohydrasen lösen Glycosidbindungen. Zu ihnen gehört die Fülle derjenigen Enzyme, die Stärke, Hemicellulose und Cellulose abbauen.

Die *stärkeabbauenden Enzyme* umfassen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase sowie eine Reihe von Oligosaccharidasen.

Die  $\alpha$ -Amylase (1,4- $\alpha$ -D-Glucan glucanohydrolase [E.C. 3.2.1.1]) spaltet als Endoenzym die  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-Bindungen des Makromoleküls Amylose von innen heraus.  $\alpha$ -Amylase I macht dabei nur 5% der Gesamt- $\alpha$ -Amylaseaktivität aus. Sie löst größere Stärkekörner ( $>15 \mu\text{m}$ ) rascher als  $\alpha$ -Amylase II, die 95% aller  $\alpha$ -Amylaseaktivitäten entwickelt.

Der  $\alpha$ -Amylase-Inhibitor beeinflusst die Aktivität der  $\alpha$ -Amylase I nicht, wohl aber die der  $\alpha$ -Amylase II bis zu 70% [235]. Beim Abbau entstehen rasch Oligosaccharide von 6–7 Glukoseeinheiten (Dextrine), die bei längerer Einwirkung des Enzyms auf das Substrat noch weiter zu Maltose, Glukose, Maltotriose und niedrigen Dextrinen gespalten werden.

Das Makromolekül Amylopectin wird von der  $\alpha$ -Amylase ebenfalls an den  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-Bindungen zwischen den Verzweigungsstellen angegriffen. Es entstehen neben linearen Dextrinen auch solche, die Isomaltose-( $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-)Bindungen enthalten. Bei längerer Einwirkungszeit des Enzyms werden die Bruchstücke entsprechend weit abgebaut, so dass hier als Endprodukte Glukose, Maltose und Pannose (Isomaltose) vorliegen können. Durch die Wirkung der  $\alpha$ -Amylase nimmt die Viskosität des Stärkekleisters rasch ab, ebenso verschwindet die Jodfärbung entsprechend schnell.

Während der Keimung konnten auf dem Weg der Immunelektrophorese zwei  $\alpha$ -Amylasekomponenten (Isoenzyme) nachgewiesen werden [236, 237].

Die Wirkungsbedingungen der  $\alpha$ -Amylase sind:

	in reinen Stärkelösungen	in Maische (ungekocht)
optimaler pH	5,6–5,8	5,6–5,8
optimale Temp.	60–65 °C	70–75 °C
Inaktivierung bei	70 °C	80 °C

Die Aktivität wird gefördert durch  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Eisensulfat, aber auch Chromsulfat, Chromnitrat, Zinnsulfat und Kupfersulfat hemmen die Enzymwirkung [238]. Das Molekulargewicht der  $\alpha$ -Amylase liegt zwischen 45 000 und 47 000 [239].  $\alpha$ -Amylase ist im ungekeimten Gerstenkorn nicht vorhanden. Ihre Bildung erfolgt de novo während der Keimung, wobei vom Keimling Gibberelline über das Schildchen in das Aleuron gelangen, die die Entwicklung hydrolytischer Enzyme in der Aleuronschicht induzieren [226]. Dies geschieht auf den Wegen der geschilderten Enzymsynthese (s. Abschnitt 1.5.7). In der Aleuronschicht wird ohne einen lebenden Keimling keine  $\alpha$ -Amylase gebildet [240]. Wird dagegen von außen Gibberellinsäure zugesetzt, so kann der Bildungsmechanismus auch ohne lebenden Keimling ablaufen. Mono- und Disaccharide vermögen die Bildung der Amylase zu hemmen. Die Entwicklung der  $\alpha$ -Amylase während der Keimung wird stark von der Gerstensorte und den Mälzungsbedingungen beeinflusst; beim Abdarren treten deutliche Verluste ein. Die Vegetationszeit der Gerste und die während derselben herrschenden Witterungsbedingungen wirken sich dergestalt aus, dass Gersten aus einer langen,

kühlen Wachstumsperiode mehr  $\alpha$ -Amylase entwickeln als solche aus einer kurzen, heißen und trockenen [241].

Die  $\beta$ -Amylase (*1,4- $\alpha$ -D-Glucan maltohydrolase* [E. C. 3.2.1.2]) ist ein Exo-Enzym; sie greift die Amylose vom nichtaldehydischen (nichtreduzierenden) Ende aus an und spaltet jeweils eine Maltoseeinheit ab. Es entsteht durch diesen Abbau sofort Maltose, während jedoch die Jodreaktion erst dann zum Verschwinden kommt, wenn die Amylosekette bis auf 9 Glukoseeinheiten gekürzt ist (s. Abschnitt 1.4.2.1, 4.1.4).

Die Amylose wird bei einer geraden Anzahl an Glukoseketten vollständig zu Maltose abgebaut; ist die Zahl der Glukosemoleküle ungerade, so werden die letzten drei Einheiten als Maltotriose belassen bzw. nur sehr langsam zu Maltose und Glukose hydrolysiert. Auch das Amylopectin wird vom nichtreduzierenden Ende der Seitenketten her angegriffen und Maltose abgespalten. Die Wirkung der  $\beta$ -Amylase kommt jedoch 2–3 Glukosemoleküle vor dem Verzweigungspunkt zum Stehen. Als Ergebnis dieses Abbaus liegt 50% Maltose und das sog.  $\beta$ -Grenzdextrin vor, das mit Jod noch eine rote Färbung ergibt [175]. Ein weiterer Abbau dieses Restkörpers erfolgt dann erst, wenn die  $\alpha$ -Amylase in den Abbau eingreift und durch Spaltung der inneren Bindungen neue Angriffsmöglichkeiten für die  $\beta$ -Amylase schafft.

Die Wirkungsbedingungen der  $\beta$ -Amylase sind:

	in reinen Stärkelösungen	in Maische (ungekocht)
optimaler pH	4,6	5,4-5,6
Optimaltemperatur	40–50°C	60–65°C
Inaktivierungstemperatur	60°C	70°C

Das Enzym wird durch Schwermetallionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ), Halogene und Ozon gehemmt.

Das Molekulargewicht beträgt 54 000 [240].

Im Gerstenkorn ist die  $\beta$ -Amylase in einer aktiven und in einer latenten oder gebundenen Form vorhanden. Die latente Form kommt nur im Endosperm vor; sie kann durch Thiole (reduzierende Verbindungen mit Sulfhydrylgruppen) oder durch Zusatz von proteolytischen Enzymen (z. B. Papain) aktiviert werden. Auch eine Extraktion mit Salzlösungen ist möglich.

Die höchste Aktivität der  $\beta$ -Amylase liegt in der Aleuronschicht vor, sie nimmt bis zum Korninnern ab [243]. Mittels Elektrophorese konnten sieben verschiedene  $\beta$ -Amylasekomponenten festgestellt werden; dies bedeutet, dass die  $\beta$ -Amylase auch in Form von Isoenzymen vorliegt [244]. Mit Hilfe der Gelchromatographie wurden vier  $\beta$ -Amylasen gefunden, die sich jedoch immunologisch identisch erwiesen [245]. Von den genuinen Eiweißkörpern der Gerste zeigen einige Fraktionen des Albumins eine  $\beta$ -Amylaseaktivität [246], besonders das Protein Z, ein Albumin, wird für die gebundene Form der  $\beta$ -Amylase als verantwortlich angesehen [247].

Einige Formen der  $\beta$ -Amylase zeigen unterschiedliche Thermostabilität [249]. Genotypische Differenzen wurden im Temperaturbereich von 40–56 °C (in reinen Stärkelösungen) gefunden [250]. Ohne thermostabile  $\beta$ -Amylase können hohe bzw. höchste Endvergärungsgrade nicht erreicht werden.

Die Menge an freier  $\beta$ -Amylaseaktivität im ruhenden Gerstenkorn ist eine Sorteneigenschaft und vom Eiweißgehalt abhängig [241]. Sie kann zwischen 60 und 200 °WK liegen. Auch die Enzymentwicklung während der Keimung ist von diesen Faktoren abhängig.

Die *Maltase* ( $\alpha$ -1,4  $\alpha$ -D Glucoside-glucohydrolase [E.C.3.2.1.20]) spaltet die Maltose in zwei Moleküle Glukose.

Die Wirkungsbedingungen dieses Enzyms sind optimal bei einem pH von 6 und einer Temperatur von 30–40 °C. Über 40 °C wird die Maltase bereits rasch geschwächt [224].

Im Gerstenkorn liegt die Maltase in einer gebundenen Form, hauptsächlich im Schildchen, vor. Sie wird während der Keimung stark aktiviert.

Die *Grenzdextrinase* (Oligodextrin-6-Glucanohydrolase [E.C.3.2.1.41]) greift die  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindungen von Grenzdextrinen an und ist damit in der Lage, die Verzweigungen zu lösen. Es können die Grenzdextrine (Oligosaccharide mit  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindungen) abgebaut werden. Es entstehen hierbei Glukose, Maltose, Maltotriose und geradlinige Oligosaccharide. Das Enzym zeigt optimale Wirkungsbedingungen in reiner Stärkelösung bei pH 5,1 und 40 °C; in Maische bei pH 5,1 und 55–60 °C. Es wird über 65 °C inaktiviert [248, 251].

Das Enzym liegt in einer freien und einer gebundenen Form vor [252]. Es sind jedoch in Gerste hitzestabile Proteine vorhanden, die die Grenzdextrinase inhibieren [253]. Während der Keimung wird der Inhibitor um ca. 80% verringert [254].

Dabei nehmen sowohl die Aktivitäten der freien als auch die der latenten und gebundenen Grenzdextrinase zu. Beim Darren werden rund 40% der beiden Formen inaktiviert [255].

Bei dem R-Enzym und der Grenzdextrinase handelt es sich um ein- und dasselbe Enzym [256]. In der Literatur wurden sie ursprünglich als zwei Enzyme dargestellt, die sich in ihrer Substratspezifität unterscheiden [257, 258].

Die *Saccharase* ( $\beta$ -D-Fructofuranosid-fructohydrolase [E.C.3.2.1.26]) zählt ebenfalls zu den Oligosaccharasen. Sie spaltet Saccharose in Glukose und Fructose, wobei die Drehrichtung von polarisiertem Licht umgekehrt wird (Invertase).

Die optimalen Wirkungsbedingungen des Enzyms sind bei einem pH von 5,5 und einer Temperatur von 50 °C gegeben. Über 55 °C wird es unwirksam. Schwermetalle wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ag}^{2+}$  hemmen die Saccharase reversibel [259].

Saccharase zeigt im ruhenden Gerstenkorn nur eine geringe Aktivität. Sie ist in einer löslichen und einer unlöslichen Form in der Mittelachse, in Wurzel- und Blattkeim sowie im Schildchen, nicht dagegen im Mehlkörper des ungekeimten Kornes vorhanden. Die unlösliche Form kommt dabei in allen diesen Geweben mit Ausnahme des Blattkeims vor. In letzterem dominiert die lösliche Invertase, die dort zwei sich in ihrem I.P. (pH 4,1 und 10,0) deutlich unter-

scheidbare Varianten umfaßt. In den anderen Geweben ist eine Invertase mit einem I.P. von pH 9,5 nachweisbar. Das Molekulargewicht der löslichen Invertase beläuft sich auf  $92\,000 \pm 3000$  [190].

Die *Enzyme des Hemicellulose-Abbaus* sind noch vielfältiger als die des Stärkeabbaus, da hier zwischen dem Abbau der *Glucane* und *Pentosane* unterschieden werden muß.

Zu den Glucan abbauenden Enzymen gehören die  $\beta$ -Glucan-Solubilase (s. Abschnitt 1.5.8.1), die Endo- $\beta$ -Glucanasen, die Exo- $\beta$ -Glucanase sowie die Cellobiase und die Laminaribiase.

Die  *$\beta$ -Glucan-Solubilase* löst das hochmolekulare Hemicellulosen- $\beta$ -Glucan aus der Bindung mit der Proteinmatrix. Sie wurde ursprünglich als Carboxypeptidase mit einer Esterasefunktion angenommen. Bei diesen Reaktionen ist auch eine Feruloyl-Esterase beteiligt. Nachdem aber Ferulasäure nur mit Pentosanen vergesellschaftet ist, wird die Freisetzung von  $\beta$ -Glucan durch ein Aufreißen der Feruloyl-Pentosan-Matrix mit bewirkt [262].

Die Endo- $\beta$ -Glucanasen sind drei Enzyme, die die Makromoleküle des  $\beta$ -Glucans von innen heraus abbauen [261].

Die Endo- $\beta$ -1  $\rightarrow$  4-Glucanase (E.C. 3.2.1.4) löst  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4-Bindungen, die Endo- $\beta$ -1  $\rightarrow$  3-Glucanase  $\beta$ -1  $\rightarrow$  3-Bindungen, während eine unspezifische Endo- $\beta$ -Glucanase beide Bindungstypen angreift [263]. Durch diese Spaltung wird das hochmolekulare, in Form von Hemicellulosen unlösliche  $\beta$ -Glucan in löslichen Glucangummi und schließlich in Glucandextrine übergeführt, wobei sich die Viskosität der Lösung rasch verringert. Bei längerer Einwirkung entstehen jedoch auch Glukose, Oligosaccharide und vor allem die beiden Disaccharide Cellobiose und Laminaribiose (s. Abschnitt 4.1.5.4) [264].

Die Wirkung des Enzymkomplexes läuft optimal ab bei einem pH von 4,5–4,8 und Temperaturen von 40–45 °C. Über 55 °C tritt eine rasche Inaktivierung ein [265]. Die Endo- $\beta$ -1  $\rightarrow$  3-Glucanase hat einen optimalen pH-Bereich je nach Test-Substrat: mit Laminarin pH 4,6 und mit Carboxymethylcellulose 5,5 [266]; die optimale Temperatur liegt unter 60 °C, bei 70 °C erfolgt eine rasche Inaktivierung.  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wirken aktivierend.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  sind positiv für die Aktivitäten der Endo- und Exo- $\beta$ -Glucanasen [266, 267].

In der Gerste sind nur die Endo- $\beta$ -1  $\rightarrow$  4-Glucanase und die Solubilase aktiv. Die  $\beta$ -1  $\rightarrow$  3-Glucanase sowie die unspezifische Endo- $\beta$ -Glucanase werden wie die  $\alpha$ -Amylase durch die Wirkung von gibberellinähnlichen Wuchsstoffen im Aleuron gebildet; das Maximum am Ende der Keimung beträgt das etwa 10-fache des Ausgangswertes [268].

Auch die Entwicklung der Endo- $\beta$ -Glucanasen ist von der Gerstensorte und der Vegetationszeit abhängig [269].

Die Exo- $\beta$ -Glucanase greift ebenfalls die Makromoleküle an, sie baut vom nichtreduzierenden Ende Cellobiose, Laminaribiose und bei ungeraden Kettenlängen auch Glukose ab. Das Enzym scheint nur  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4-Bindungen lösen zu können [270]. Die Viskosität der  $\beta$ -Glucanlösung fällt nur langsam ab. Das Enzym hat einen optimalen pH von 4,5; die Optimaltemperatur liegt unter 40 °C. Über 40 °C tritt eine rasche Inaktivierung ein.

Die Gerste enthält bereits aktive Exo- $\beta$ -Glucanase; ihre Menge steigt während der Keimung auf den rund 10-fachen Wert an [269].

Die *Cellobiase* als Oligosaccharidase baut die Cellobiose zu zwei Molekülen Glukose ab. Das pH-Optimum liegt bei 4,5–5,0 [271]; bereits bei Raumtemperatur büßt das Enzym seine Wirksamkeit rasch ein [272].

Das in der Gerste mit hoher Aktivität vorliegende Enzym verliert während der Keimung laufend an Aktivität [269, 273, 274].

Die *Laminaribiase* baut die mit  $\beta$ -1  $\rightarrow$  3-Bindung verknüpften Laminaribiose-moleküle zu zwei Glukoseeinheiten ab.

Das Enzym wirkt optimal bei einem pH von 5,0 und einer Temperatur von 37 °C; über 55 °C tritt eine rasche Inaktivierung ein [275].

*Cellulase* wurde ebenfalls in Extrakten von gekeimter Gerste gefunden. Sie baut entsprechende Dextrine der Cellulose ab. Es scheint sich hier um eine Endo- $\beta$ -Glucanase zu handeln [276].

Zu den Enzymen des Pentosanabbaus gehören: analog zur  $\beta$ -Glucan-Solubilase eine Pentosan-Solubilase (s. Abschnitt 1.5.8.1), Endo- und Exo-Xylanasen, die Xylobiase sowie die Arabinosidase. Die Pentosan-Solubilase ist eine Esterase [233]. Desweiteren ist beim Pentosanabbau noch die Feruloyl-Esterase wirksam.

Die *Endo-Xylanase* spaltet vom hochmolekularen Pentosan Xylanketten ab, gleichgültig ob diese Arabinose-Seitenketten enthalten oder nicht. Durch das Lösen der  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4-Bindungen entstehen Xylandextrine verschieden hohen Molekulargewichts; bei längerer Einwirkung nach dem vorausgehenden Abbau der Arabinose-Seitenketten auch Xylobiose und Xylose. Es wird auch hier eine rasche Abnahme der Viskosität des Xylangummis bewirkt.

Das Enzym wirkt bei pH 5,0 und einer Temperatur von 45 °C optimal [244]. Die Steigerung der bereits in Gerste nachweisbaren Aktivität des Enzyms erfolgt bei der Keimung auf den dreifachen Wert [268].

Die *Exo-Xylanase* greift die Xylanketten vom Ende her an und baut Xylobiose ab. Diese Wirkung ist jedoch erst möglich, wenn die durch Arabinose-Seitenketten hervorgerufenen Verzweigungen abgebaut wurden.

Die optimalen Wirkungsbedingungen entsprechen, soweit bekannt, denen des Endo-Enzyms [224].

Während der Keimung erhöht sich die Enzymaktivität auf den doppelten Wert der Gerste [268].

Die *Xylobiase* baut als Xylo-Oligosaccharidase Xylose an der  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4-Bindung der Xylobiose ab.

Die Entwicklung des Enzyms bei der Keimung entspricht etwa derjenigen der Exo-Xylanase.

Die *Arabinosidase* löst die 1  $\rightarrow$  2- und 1  $\rightarrow$  3-Bindungen der Arabinose-Seitenketten aus hochmolekularem Araboxylyan und den daraus entstandenen Oligosacchariden [268]. Es ist denkbar, dass hierfür zwei Enzyme benötigt werden. Die Arabinosidase verträgt Temperaturen von 40 °C über längere Zeit, wird bei 50 °C langsam und bei 60 °C rasch inaktiviert [277].

Der optimale pH liegt bei 4,6–4,7 [278].

Auch dieses Enzym verhält sich bei der Keimung wie Xylobiase oder Exo-Xylanase.

Die Menge der Pentosanasen in Gerste ist verhältnismäßig gering. Die Erhöhung der Pentosanaseaktivität während der Keimung ist im Vergleich zur Entwicklung der Glucanasen bescheiden.

### 1.5.8.3 Peptidasen

Die Peptidasen lassen sich grob einteilen in Endopeptidasen sowie in die verschiedenen Exo-Peptidasen wie Carboxy-, Amino- und Dipeptidasen.

Die *Endopeptidasen* (Proteinasen, E. C. 3.4.4) greifen Protein-Polypeptid- und Oligopeptidmoleküle von innen heraus an und liefern Gruppen niedrigeren Molekulargewichts. Die Enzyme greifen bevorzugt oder nur an bestimmten Stellen, d. h. vor oder hinter bestimmten Aminosäureresten an. So baut z. B. Trypsin nur die Lysin-Arginylbindung der Peptide ab. Chromotrypsin greift spezifisch am Carboxylende aromatischer Aminosäuren an, während Papain unspezifisch ist.

Die optimalen Wirkungsbedingungen der Endopeptidasen werden vom Milieu beeinflusst. Diese sind summarisch:

	in reiner Eiweißlösung	in Maische
optimaler pH	4,7	5,0–5,2
optimale Temperatur	40 °C	50(–60 °C)
Inaktivierung	70 °C	80 °C

Bereits in ungekeimter Gerste sind Endopeptidasen-Aktivitäten gegeben, die durch mindestens 5 Enzyme bewirkt werden [279, 280]. Die Gersten- bzw. Malzproteinasen lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

- a) Cystein-Peptidasen, die einen Cystein-Rest im aktiven Zentrum aufweisen. Sie haben Molekularmassen von 37 000 und 30 000 Da sowie pH-Optima von 5,0 bzw. 4,7. Im Grünmalz wurde eine weitere Cystein-Peptidase (MM 29 000, pH 4,2–4,3) identifiziert. Diese Enzyme weisen im ungekeimten Korn nur eine geringe Aktivität auf, die aber durch die Zugabe von Gibberellinsäure oder Reduktionsmittel rasch ansteigt [281–287].
- b) Serin-Peptidasen, mit Serin und Histidin im aktiven Zentrum (MM 74 000, I.P. pH 6,9 und ein weiteres Optimum bei pH 4–7). Sie sind im ruhenden Korn noch nicht nachweisbar, erst nach zwei Tagen Keimung nimmt ihre Aktivität rasch zu [288].
- c) Aspartat-Peptidasen, bei denen die Carboxygruppen von Asparaginsäureresten an der Katalyse beteiligt sind. Sie kommen in der Gerste in vier Formen vor mit MM von 8000–48 000 Da und pH-Optima von 3,5–4,5 [289].
- d) Metall-Peptidasen mit einem Metall-Ion wie  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ . Sie werden in der Aleuronschicht synthetisiert und von dort exkretiert. Im ruhenden Korn ist nur eine geringe Aktivität nachweisbar, die jedoch nach einem Keimtag stark ansteigt [290].

Während frühere Arbeiten [279–291] 70% der in der Gerste und 90% der im Malz bestimmten Aktivität den Sulphydryl-Enzymen zugeschrieben und nur 30 bzw. 10% auf drei metallaktivierte Proteasen entfielen, kommt den letzteren doch eine wesentlich größere Bedeutung beim Mälzen und beim Maischen zu [281]. Hier spielen Extraktions- und Reinigungsmethoden bei der Enzymbestimmung und Enzymcharakterisierung eine Rolle, vor allem auch Inhibitoren.

Die Endopeptidasen sind in Gerste zu 60% in der wasserlöslichen Fraktion (Albumine) und zu 40% in der salzlöslichen Fraktion (Globuline) feststellbar [279]. Die Aktivität der Enzyme nimmt während der Keimung um den 5–6-fachen Betrag zu [273–292].

Dies ist auf den Abbau von Hemmstoffen, nicht auf eine Neubildung zurückzuführen [293].

Die Exopeptidasen lassen sich unterteilen in fünf Carboxypeptidasen E.C. 3.4.2 (pH 4,8–5,6) [294], vier neutrale Aminopeptidasen E.C. 3.4.1 (pH 7,0–7,2) [295, 296], eine alkalische Leucinaminopeptidase E.C. 3.4.1 (pH 8–10) [297] und eine Dipeptidase E.C. 3.4.2 (pH 8,8) [298]. Die Temperatur-optima liegen nach [274] wie folgt:

Carboxypeptidasen\* 50 °C (40–60 °C) Inakt. über 70 °C [219]

Aminopeptidasen 45 °C (40–50 °C) Inakt. über 55 °C

Dipeptidasen 45 °C (40–47 °C) Inakt. über 50 °C

\* als Esterase ( $\beta$ -Glucansolubilase) im gleichen Temperaturbereich wirksam, jedoch pH-Optimum 6,6–7,0 [219].

Die *Carboxypeptidasen* greifen als Exopeptidasen Proteine, Polypeptide und Peptide vom Carboxyl-Ende her an und bauen einzelne Aminosäuren ab. Dabei ergeben sich ebenfalls wieder Spezifitäten zu gewissen Aminosäuresequenzen. Das Enzym hat ein Molekulargewicht von 90 000 [300].

Das in der Gerste vorhandene Enzym zeigt einen raschen Anstieg in den ersten Keimtagen [301]. Es erreicht beim Schwelkenden die etwa 5fache Aktivität und wird beim Darren nur wenig geschädigt [302].

*Aminopeptidasen* greifen höhermolekulares Eiweiß und Polypeptide vom Amino-Ende her an und bauen Aminosäuren ab. Bekannt ist die Leucin-Aminopeptidase, die als Magnesiumprotein erkannt wurde.

Das Enzym kommt in Gerste in einer relativ hohen Aktivität vor, die bei Gersten aus einer langen ausgeglichenen Vegetationsperiode das günstigste Niveau aufweist. Während der Keimung wird die Enzymaktivität auf den 1,5–2,5-fachen Betrag erhöht [269].

*Dipeptidasen* spalten die Peptidbindung von Dipeptiden. Hierdurch entstehen folglich zwei Aminosäuren. Die Reaktion bedarf zweiwertiger Metallionen; manche Schwermetalle wirken inhibierend. Es sind wiederum unterschiedliche Spezifitäten, je nach den beiden Aminosäuren des Dipeptids, gegeben. Die Enzyme wirken optimal bei pH 7,8–8,2 und Temperaturen von 40–50 °C; über 50 °C tritt eine Inaktivierung ein.

Die Gerste verfügt bereits über aktive Dipeptidasen. Ihre Menge vermehrt sich während der Keimung auf den 2–3-fachen [269], beim Schwelken unter geeigneten Bedingungen bis auf den 8–10-fachen Betrag [302].

#### 1.5.8.4 Sonstige Enzyme

In diesem Zusammenhang sollen einige Enzyme Erwähnung finden, die zur Gruppe der Oxidoreduktasen (E.C.1) zählen. Ihr Verhalten während des Mälzungs- und Sudprozesses wurde genauer untersucht, da anzunehmen ist, dass sie über Oxidationsvorgänge einen Einfluß auf die phenolischen Substanzen bzw. die Fettsäuren des Malzes nehmen und damit einen Einfluß auf die Eigenschaften des Bieres, vor allem auf dessen Farbe und Stabilität ausüben können.

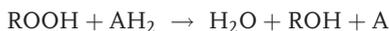
Superoxid-Dismutase (E.C.1.15.1.1.) katalysiert die Umwandlung von Superoxidradikalen zu Sauerstoff und Wasserstoffperoxid. Sie vermag die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren zu unterbinden, indem sie die Menge der aggressiven Hydroxylradikale vermindert.

Die Superoxid-Dismutase befindet sich im ruhenden Korn im Keimling, im Schildchen und in den Geweben des Mehlkörpers. Sie schützt den Korninhalt vor Oxidationen im Falle von Beschädigungen des Kornes oder bei Krankheiten. Die Aktivität erhöht sich bei Keimbeginn durch die Synthese von Isoenzymen im Eiweiß (Albumin) in Blatt- und Wurzelkeimen. Das Enzym nimmt während der Keimung bis auf die etwa 6fache Aktivität zu und wird bei höheren Abdarrtemperaturen zu ca. 50% inaktiviert; beim Maischen wird es bei 65°C rasch zerstört [311].

Die *Katalase* ist ein Enzym mit Doppelfunktion und zerlegt Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff nach der Formel



Darüber hinaus katalysiert sie die Oxidation von H-Donatoren wie z. B. Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Phenole, wobei ein Mol Peroxid verbraucht wird:



Diese Doppelfunktion ist dadurch zu erklären, dass die prosthetische Gruppe der Katalase und der Peroxidase identisch sind. Welche der Reaktionen vorherrscht, hängt von verschiedenen Gegebenheiten (Wasserstoffdonatorkonzentration bzw. Vorhandensein von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) im System ab.

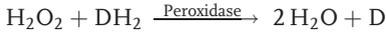
Das Enzym wird durch Blausäure, Phenole, Azide und durch hohe Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  reversibel, durch Alkali und Harnstoff irreversibel gehemmt.

In Gerste ist Katalase nur in geringen Mengen vorhanden. Sie erreicht während der Keimung den 40–70-fachen Wert und wird bereits beim Schwelken stark geschädigt. Sie ist im Darmmalz nicht mehr vorhanden [303].

Andere Untersuchungen zeigen eine Steigerung der Katalasen-Aktivität nur bis auf den 15-fachen Wert; die Inaktivierung beim Darren hängt vom Verfahren

und von der Abdarrtemperatur ab. Beim Maischen fällt die Aktivität bei 65 °C rasch ab [310, 311].

Die *Peroxidasen* bauen Wasserstoffperoxid oder auch organische Peroxide in Gegenwart eines Wasserstoffdonators ab. Dieser kann ein Phenol, ein aromatisches Amin oder eine aromatische Säure sein. In Gerste dienen die Phenolsäuren Benzoessäure und Zimtsäure als hauptsächliche Substrate [312]. Das Wasserstoffperoxid spielt dabei die Rolle eines Acceptors, z. B.:



DH<sub>2</sub>=H-Donator

Das Enzym hat ein Molekulargewicht von 40000. Es wird durch eine Reihe von Stoffen reversibel gehemmt: Cyanid, Sulfid, Fluorid, Azid, Hydroxylamin und Hydroxylionen sowie durch Reduktion mit Dithionit. Höhere Konzentrationen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Säureeinwirkung hemmen irreversibel.

Das Enzym kommt in geringen Mengen in der Gerste vor. So wurden 16 kationische Isoenzyme der Peroxidase gefunden, 20 im Grünmalz und 15 nach dem Darren. 7 der 15 Isoenzyme machten über 75% der kationischen Peroxidaseaktivität aus. Isoformen kommen im Aleuron und im Endosperm vor, welche letztere Oxidationsprozesse beim Brauprozeß zu bewirken scheinen [304]. Die Enzymentwicklung bei der Keimung erreicht einen 7–9fachen Wert, der sich im Laufe des Schwelkens und Darrens wieder auf ein Drittel reduziert. Beim Maischen werden Temperaturen von 50 °C gut vertragen, bei 65 °C tritt eine teilweise Inaktivierung ein [224, 305, 306].

*Polyphenoloxidasen* (Abb. 1.50) sind mischfunktionelle Oxidasen, bei welchen das Produkt der Oxidation, das Diphenol, gleichzeitig die Rolle des Wasserstoffdonators spielt [307].

Die meisten Phenoloxidasen können die Oxidation von Diphenolen (untere Reihe des Schemas) für sich, ohne Koppelung, vollziehen. Durch die Wirkung dieses Enzyms können Anthocyanogene oxidiert werden, wobei die Oxidationsprodukte mit ihresgleichen oder mit Proteinen Kondensationsprodukte bilden, so dass sie als Anthocyaogene nicht mehr nachweisbar sind [308].

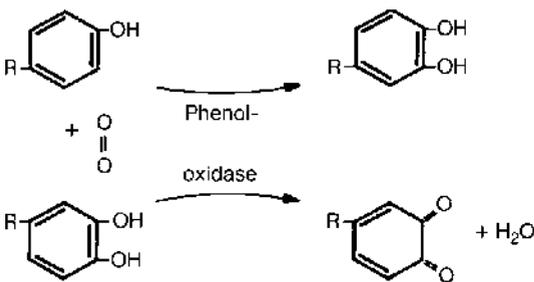


Abb. 1.50 Wirkungsweise der Polyphenoloxidasen.

Die Polyphenoloxidase weist in der Gerste eine relativ hohe Aktivität auf, die bei der Keimung eine Zunahme auf etwa das Doppelte erfährt. Diese Entwicklung ist von Sorte, Anbauort und Jahrgang abhängig. Selbst bei 4stündigem Einhalten einer Abdarrtemperatur von 100 °C enthält das Malz noch 60% der Grünmalzaktivität. Das Enzym wird beim Maischen erst bei Temperaturen von 95 °C inaktiviert [305].

Spätere Untersuchungen stellten eine deutlich geringere Hitzestabilität der Polyphenoloxidase fest [310]; so war beim Maischen bei 65 °C keine Enzymwirkung mehr feststellbar [313].

Somit dürften für die letztlich in Malz und Würze vorliegenden Polyphenolmengen und deren Zusammensetzung die Peroxidasen verantwortlich sein [314].

Die *Lipoxygenasen* sind Enzyme, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren (von Getreidelipiden nur Linolsäure und Linolensäure) zu Hydroperoxiden oxidieren können (Abb. 1.51). In Gerste kommt zunächst nur eine Lipoxygenase vor, die fast ausschließlich 9-Hydroperoxysäure produziert [309]. Bei der Keimung entstehen Isoenzyme, die 9- und 13-Hydroperoxysäuren [310] bzw. nur letztere bilden [316]. Die Lipoxygenaseaktivitäten erfahren bei der Keimung eine Steigerung um das 3–8fache, beim Darren tritt eine weitgehende Inaktivierung ein [317]. Restaktivitäten vermögen beim Maischen im Bereich von 35–55 °C und über pH 5,2–5,3 [318] noch zu wirken, bei 60–65 °C nimmt die Aktivität rasch ab [319].

Die Superoxid-Dismutase (s. Abschnitt 1.5.8.3) wirkt der Lipoxygenase entgegen [315].

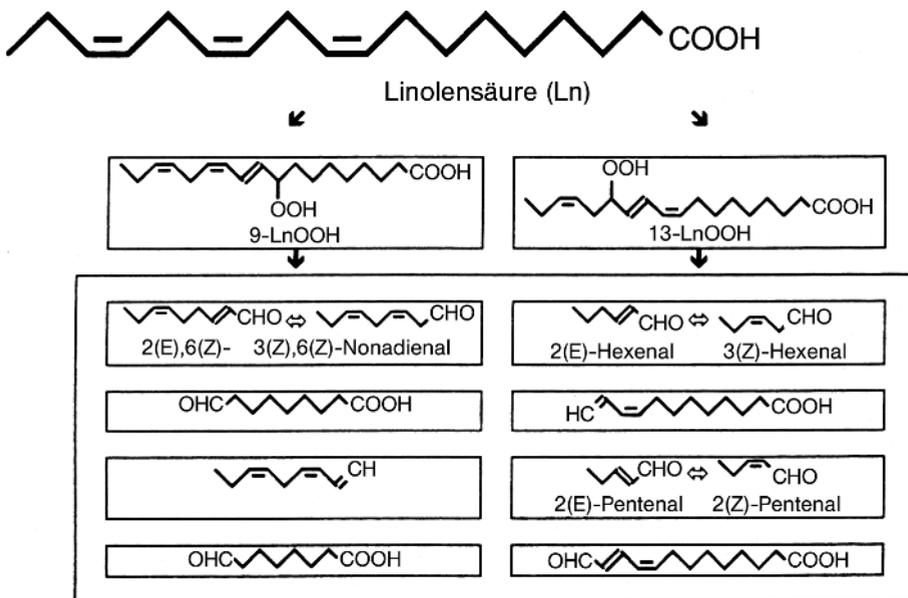


Abb. 1.51 Linolensäureabbaureaktion [232].

Die Oxalat-Oxidase (E.C. 1.2.3.4) ist ein Enzym, das die Umwandlung von Oxalat in Kohlensäure und Wasserstoffperoxid katalysiert. Sie ist ein Mangan enthaltendes, hitze- und pH-tolerantes Glycoprotein.



Oxalatoxidase ist im ungemälzten Korn vorhanden; seine Aktivität steigt während der Keimung etwas an. Es ist im Keimling und im Aleuron, nicht dagegen im Mehlkörper lokalisiert [315].

#### 1.5.8.5 Enzyme mikrobiellen Ursprungs

Diese Enzyme, die durch den Besatz an Schimmelpilzen, Bakterien und Hefen in den Mälzungsprozeß eingebracht werden, stellen ein nicht zu unterschätzendes Potential dar. Dies läßt sich einmal durch eine Behandlung der Gerste mit Fungiziden beweisen, die eine Verschlechterung der Malzauflösung zur Folge hat (s. Abschnitt 6.4.7), zum anderen durch den gezielten Einsatz von Mikroorganismen als sog. Starterkulturen (s. Abschnitt 6.4.5).

Im Kapitel „Theorie der Keimung“ wird noch von dem einen oder anderen Enzym des Stoffwechsels die Rede sein, deren Wirkungsweise an dieser Stelle kurz erklärt wird.

## 1.6

### Die Eigenschaften der Braugerste und ihre Beurteilung

Eine Gerste ist nur dann zum Mälzen geeignet, wenn sie bestimmte, für eine Braugerste charakteristische Eigenschaften besitzt. Es ist daher notwendig, sich ein Bild über die Güte der Gerste zu machen und die Auswahl auf Grund dieser Beurteilung und unter Berücksichtigung des Preises zu treffen. Darüber hinaus soll die angelieferte Gerste auf Mustertreue untersucht werden.

Bei der Anlieferung der Gerste ist meist nicht genügend Zeit, um vor dem Entscheid über die Annahme oder Verweigerung einer Lieferung eine vollständige Analyse durchführen zu können. Es gilt zunächst, die Keimfähigkeit mit Hilfe einer Schnellmethode (z. B. Vitascope) festzustellen. Liegt diese unter 96% (s. Abschnitt 1.6.2.5), so ist diese Gerste nicht zur Vermälzung geeignet. Es entfällt dann die Notwendigkeit, weitere Daten bzw. Eindrücke zu ermitteln. Entspricht die Keimfähigkeit, so ist der Wassergehalt und, nach Möglichkeit, der Eiweißgehalt mit Hilfe automatischer Analysengeräte zu bestimmen. Ersterer gibt einen Hinweis, ob die Ware getrocknet werden muß und ob aufgrund einer Überschreitung der Kontraktwerte Abzüge zu tätigen sind. Letzterer entscheidet ebenfalls grundsätzlich, ob die Gerste für Brauzwecke geeignet ist und darüber hinaus, welchem Malztyp sie zugeordnet werden kann. Außerdem sollen gewisse äußere Kennzeichen des Kornes zur Beurteilung herangezogen werden, die bei entsprechender Erfahrung eine recht gute Aussage zu treffen vermögen, z. B. über Beschädigungen des Kornes, über Infektionen, über Auswuchs oder

über sonstige grobe Abweichungen, die die Verwendung der Gerste als Brauware in Frage stellen können.

Die angenommene Gerste wird dann im Laboratorium weiter untersucht, um die Einhaltung der Vertragsgarantien zu überprüfen und Hinweise über die notwendige weitere Behandlung sowie über die Verarbeitungsfähigkeit der Gerste zu erhalten. Hierüber vermag zu einem geeigneten Zeitpunkt (nach Erreichen der vollen Keimenergie) eine Kleinmälzung wichtige Hinweise auf die Führung der Keimung und über die zu erwartende Malzqualität Auskunft zu geben.

Voraussetzung für eine einwandfreie Beurteilung der Gerste ist die Ziehung einer Durchschnittsprobe z. B. vom LKW, Bahnwaggon oder Schiff mittels des Barthschen Probestechers an mehreren Stellen der Ladung zur Sofortanalyse bzw. beim Transport zum Annahmesilo mit Hilfe automatischer Probenehmer zur ausführlichen Analyse im Labor. Diese letzteren Proben sind in dichtschießenden Behältern bis zur Untersuchung aufzubewahren. Dagegen müssen die für die Ermittlung der Keimenergie bestimmten Proben in Papierbeutel oder Säckchen luftdurchlässig abgefüllt werden.

Die Beurteilung der Gerste kann erfolgen nach ihren äußeren Merkmalen, nach einer mechanischen Analyse und schließlich nach dem Ergebnis chemisch-technischer Untersuchungen.

#### 1.6.1

#### **Äußere Merkmale der Gerste**

##### 1.6.1.1 Aussehen und Farbe

Die Gerste soll ein glänzendes Aussehen und eine reine, hellgelbe Farbe zeigen. Diese beiden Eigenschaften weisen auf eine trockene Witterung während der Reife- und Erntezeit sowie auf einen vermutlich geringen Wassergehalt hin. Nicht ganz reife Körner zeigen grünliche Farbtöne. Gersten, die kurz vor oder während der Ernte beregnet wurden, können mißfarbig werden; sie zeigen vielfach Braunspitzigkeit. Diese Erscheinung kann auch durch das Wachstum eines Schimmelpilzes hervorgerufen werden. Eine mattgraue Färbung weist ebenfalls auf Schimmelbefall hin. Auch sehr helle, „weiße“ Gersten sind mit Vorsicht zu betrachten, denn sie sind oft notreif und zeigen dann bei harter, glasiger Beschaffenheit des Mehlkörpers eine geringe Enzymaktivität. Auch Schwefeln hellt die Farbe auf, gewinnt aber bei feucht gewordener Ware den Glanz der Spelzen nicht zurück. Eine Reihe von Gerstensorten zeigt auch im ausgereiften Zustand eine bläulich-grüne Farbe, die beim Weichen besonders deutlich wird. Diese Färbung ist durch eine Anthocyanogeneinlagerung unter der Frucht- und Samenschale bedingt.

Hand in Hand mit der Farbe geht auch das sonstige Aussehen: Glanz findet sich nur bei trocken geernteten und sachgemäß gelagerten Gersten mit dünnen Spelzen. Es handelt sich meist um eine feine, milde Gerste. Eine helle Farbe darf jedoch nicht auf Kosten der Reife angestrebt werden.

### 1.6.1.2 Geruch

Dieser ist bei normaler Gerste frisch und strohig. Er äußert sich besonders deutlich, wenn Gerste in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt wurde und nun bei der Prüfung durch Anhauchen erwärmt wird. Dumpfer, muffiger Geruch deutet darauf hin, dass die Gerste durch Feuchtigkeit und Schimmelbildung gelitten hat. Sie kann eine geringe Keimfähigkeit aufweisen.

Solche Gersten sind zwar von minderer Güte, sie können aber, wenn sich die Keimfähigkeit noch nicht verschlechtert hat, durch sofortiges Trocknen und sorgfältige, kontrollierte Lagerung verbessert werden. Derartige Gersten sind auch auf Auswuchs zu prüfen.

### 1.6.1.3 Reinheit

Die Gerste soll gut gereinigt und frei von fremden Getreidearten (Hafer, Roggen, Weizen), Unkrautsamen, verletzten, zerschlagenen oder gekoppten Körnern sein. Sie soll keine ausgewachsenen Körner sowie auch keine pflanzlichen und tierischen Schädlinge enthalten.

*Unkrautsamen* kommen in um so größeren Mengen vor, je mehr die Gerste durch Witterungsverhältnisse in ihrer Entwicklung gestört wurde. Sie belasten die Putzerei, setzen deren Leistungsfähigkeit herab und steigern den Preis für den Gersten- bzw. Malzextrakt.

*Verletzte oder halbe Körner* (Druschbeschädigungen) neigen leicht zur Schimmelbildung im Lager, sie wachsen durch vermehrte Wasseraufnahme ungleich (Husaren!) oder – wenn der Keimling beschädigt ist – überhaupt nicht. Besonders unangenehm sind jene verletzten Körner, die die Putzerei durchlaufen und beim Weichen nicht mit der Schwimmgerte abgeschieden werden. Sie nehmen das (stets verschmutzte) Weichwasser auf, verbleiben während der gesamten Mälzungszeit über im Keimgut und gelangen so bis ins fertige Malz. Durch die vermehrte Entwicklung von Schimmelpilzen und Bakterien können sie diesem, bzw. den daraus hergestellten Würzen und Bieren einen fehlerhaften (oft dumpfen, grabligen) Geruch und Geschmack verleihen.

*Auswuchs* liegt vor bei Körnern, die bereits auf dem Feld zu keimen begannen. Er ist an den eingetrockneten Resten der Wurzelkeime zu erkennen. Nachdem diese aber oft beim Transport des Gutes abgerieben werden, ist die Gerste auf „verdeckten Auswuchs“, d. h. ein Wachstum des Blattkeims zu prüfen. Dieser läßt sich visuell (bei einiger Erfahrung) direkt erkennen; er wird jedoch durch Weichen in kochendem Wasser besser sichtbar, was mit 20%iger kochendheißer Kupfersulfatlösung (1 min) noch verstärkt werden kann [320]. Die zuverlässigste Methode ist der Nachweis der Lipaseaktivität. Hier werden die durch Abschleifen halbierten Körner mit Fluorescein-Dibutyrat-Reagenz bedeckt und anschließend im UV-Meßgerät-System Carlsberg geprüft. Eine deutliche gelbe Fluoreszenz ist in den Kornteilen zu sehen, wo sich die Lipaseaktivität entwickelt hat [321, 322, 327]. Diese Methode hat die Jod-Stärke-Methode, die der Ermittlung der  $\alpha$ -Amylaseaktivität dient, weitgehend abgelöst. Ausgewachsene Körner haben häufig ihre Keimfähigkeit verloren oder es kommt zu einem

übermäßigen Wachstum des Blattkeims. Verschiedentlich sind die Körner auch schon zerreiblich. Bei der Weiche kann das Wasser ungehindert ins Korn eindringen; es kommt bei Weiche und Keimung zu einem abnormalen Stoffwechsel, was sich in einem abwegigen Geruch des Gutes sowie in einem säuerlichen, fremdartigen Geschmack des fertigen Malzes äußert. Die „überweichten“ Körner lassen sich schlecht trocknen und werden glasig. Es treten meist Milchschnitzschimmel auf, häufig aber auch Fusarien, wie auch die Lagerschnitzschimmel (*Mucor*- und *Alternaria*-Arten, s. Abschnitt 3.4.7) eine Vermehrung erfahren. Durch die Stoffwechselprodukte dieser Mikroorganismen kann das Übersäumen des Bieres (Gushing) ausgelöst werden. Gersten mit über 3% verdecktem Auswuchs sind abzulehnen.

Weitere Kornanomalien der Gerste sind [326]: Aufgesprungene Körner, bei denen durch einen Sprung oder Riß das Endosperm freigelegt ist. Der Riß tritt hauptsächlich entlang der Bauchfurche auf, ist gelegentlich aber auch längsseits zu beobachten. Der offene Mehlkörper ist häufig mikrobiell besiedelt. Diese Erscheinung wird häufig, aber fälschlich, als „Premalting“ bezeichnet. Der Nachweis der aufgesprungenen Körner erfolgt visuell durch Auszählung von  $5 \times 100$  Körnern. Aufgesprungene Körner können in der Regel mit einem leichten Fingernageldruck in zwei Hälften geteilt werden. Es lassen sich auch die in den Rissen ungeschützt lagernden Stärkekörner mit Jod blau anfärben. Nachdem aufgesprungene Körner rasch Wasser aufnehmen, überweichen und überlösen, resultieren inhomogene, mikrobiell kontaminierte Malze mit dunkleren Würze-farben. Mehr als 2% aufgesprungene Körner sind abzulehnen.

Der Anteil der aufgesprungenen Körner ist durch die Umweltfaktoren in hohem Maße beeinflusst [323]. Dennoch ergab der Labortest auf Kornanomalien eine reproduzierbare Einstufung der Sorten [324]. Hierüber lassen allerdings erst zweijährige Untersuchungen mit jeweils 6–10 Versuchen eine reproduzierbare Einordnung der Sorten zu. Diese wurde dann auch in dreijährigen Versuchen nicht mehr verändert.

Nachdem Sorten mit sehr guter Widerstandsfähigkeit gegen das Aufspringen der Körner mittlerweile vorhanden sind und diese Eigenschaft sich durchaus mit guter Qualität und hohem Ertrag vereinbaren läßt, sollte die vorhandene genetische Variabilität genutzt werden, um Sorten im Hinblick auf dieses Merkmal züchterisch zu verbessern [325].

*Seitlich unvollständiger Spelzenschluß* ist gegeben, wenn die Deckspelzen, infolge von Quell- und Trocknungsvorgängen am Halm, nicht mehr vollständig überlappen. In dem hierdurch entstandenen Spalt wird die Fruchtschale sichtbar, der Mehlkörper selbst ist aber unverletzt. Die Bestimmung dieses Fehlers ist visuell an  $5 \times 100$  Körnern vorzunehmen. Da Körner mit seitlich unvollständigem Spelzenschluß häufig eine verminderte Keimenergie zeigen, resultiert daraus eine ungleichmäßige Keimung und damit inhomogenes Malz von geringerer Cytolyse. Zulässig sind maximal 10% derartige Körner in einer sonst be-anstandungsfreien Partie.

*Spelzenverletzungen* sind jene Spelzenverluste, die nicht ursächlich mit dem Entgrannen der Gerste zusammenhängen. Als „verletzt“ gelten Körner, bei de-

nen mindestens 25% der Deckspelzen ohne gleichzeitige Beeinträchtigung der Fruchtschale fehlen. Spelzenverletzungen werden bei sorgfältiger mechanischer Behandlung z. B. bei Drusch, Transport und Reinigung vornehmlich durch die Vorerntwitterung begünstigt. Die Feststellung des Fehlers erfolgt visuell. Spelzenverletzungen vermitteln eine ungleichmäßige Weiche und Keimung und damit eine inhomogene Auflösung. Es dürfen nicht mehr als 10% spelzenverletzte Körner, jedoch nicht mehr als 5% völlig entspelzte Körner gegeben sein.

*Zwiewuchs* ist durch die späte Bildung von „Nachschossern“ in dünnen oder lagernden Gerstenbeständen (s. Abschnitt 1.2.9) gegeben. Die spät entwickelten Ähren reifen häufig nicht mehr vollständig aus und sind als grüne bzw. fahlgelbe, bis scheinbar normal entwickelte Körner von meist mangelhafter Kornausbildung und Sortierung gegeben. Sie sind bei einer sorgfältigen Handbonitierung an der Spelzenfarbe erkennbar. Infolge der kurzen „Vegetationszeit“ sind diese Körner enzymarm und meist cytolytisch unterlöst. *Zwiewuchs* darf 3% der Partie nicht überschreiten.

Treten *mehrere Beeinträchtigungen gleichzeitig* auf, dann darf eine Qualitätsbraugerste nicht mehr als 5% „anormale“ Körner (aufgesprungene Körner + *Zwiewuchs* + *Auswuchs*) enthalten. Die Summe aller Kornanomalien darf 10% nicht überschreiten.

*Schimmelpilzwachstum* durch Fusarien (*F. culmorum*, *F. graminearum*, *F. avenaceum*) ergibt eine rote Verfärbung der Kornoberfläche, doch können diese „Feldschimmel“ auch schon im Mehlkörper ein Mycel ausgebildet haben. Die „Lagerschimmel“ wie *Mucor*-, *Rhizopus*- und *Alternaria*-Arten rufen einen schwärzlichen „Besatz“ hervor. Derartige Gersten riechen muffig und können durch unsachgemäße Lagerung (Wassergehalt, Temperatur) schon in ihrer Keimfähigkeit gelitten haben. Einen Hinweis auf späteres Gushing vermögen die „relevanten“ roten Körner, d. h. aus den vorgenannten Fusarienarten zu geben, die mit einiger Erfahrung ermittelt werden können [328, 329, 331–334]. Es wird empfohlen, 1‰ relevante rote Körner bereits abzulehnen (s. a. Abschnitt 3.4.7).

Analytische Methoden zur Bestimmung der einzelnen Schimmelpilzarten, von Hefen und Bakterien bedienen sich der Polymerase-Kettenreaktion (PCR), die dann auch Hinweise auf Mycotoxine geben kann (s. Abschnitt 3.4.7). Die letzte Entwicklungsstufe dieser spezifischen Analytik erlaubt es bereits nach einer Stunde, ein Ergebnis zu erhalten [333].

Eine der Praxis nachempfundene Methode ist es, Gersten- oder Weizenschrot zu einem Heißwasserauszug zu verarbeiten und dabei die Gushing auslösenden Substanzen in Lösung zu bringen. Nach Abkühlen und Klären wird der Auszug karbonisiert und auf Flaschen abgefüllt. Diese werden nach einer definierten Lagerung geöffnet und das Überschäumvolumen bestimmt. 0–10 ml gelten als Gushing-stabil, 10–30 ml als labil und über 30 ml als instabil [335–337].

Eine Weiterentwicklung dieser Analyse ist der „modifizierte Carlsberg-Test“ [337]. Dessen nochmalige Optimierung im Rahmen einer umfangreichen Studie soll zu noch besser korrelierenden Ergebnissen führen [338].

Finden sich tierische Schädlinge, wie Kornkäfer usw., in der Gerste, so soll diese, wenn irgend möglich, zurückgewiesen werden. Denn diese Schädlinge

sind gefährlich und – wenn sie sich einmal in Gebäude eingeknistet haben – schwer wieder zu entfernen (s. Abschnitt 3.4.7.1).

#### 1.6.1.4 Kornausbildung

Die Gerstenkörner sollen vollbauchig sein. Ein kurzes dickes Korn liefert gewöhnlich mehr Extrakt, weil es im Verhältnis weniger Spelzen hat als ein längliches, flaches. Neben der Handbonituierung kann auch eine objektive Messung des Verhältnisses Kornlänge: Kornbreite durchgeführt werden [330].

Es zeigte sich, dass zwischen Kornform und Spelzengehalt eine hohe Korrelation besteht [133]. Darüber hinaus sind Abhängigkeiten zum Proteingehalt [134] und Extraktniveau [135] gegeben. So ergibt eine bessere Bonitierung im Rahmen der visuellen Braugerstenbewertung um 0,3 Punkte eine Erhöhung des Extraktgehaltes um 1%.

#### 1.6.1.5 Spelzenbeschaffenheit

Die Feinheit der Spelzen spielt bei der Braugerste eine große Rolle. Feine Braugersten sind dünnchalig und zeigen feine Querrunzeln auf der Rückenseite des Korns. Gersten mit glatter Spelze, die nur grobe, undeutliche, nicht eng anliegende Falten aufweisen, haben eine entsprechend stark entwickelte Spelze.

Die Kräuselung gibt meist einen ungefähren Anhaltspunkt über Sorte, Provenienz, Erntebedingungen und Wassergehalt der Gerste. Grobe Spelzen verdrängen Extrakt (und auch Eiweiß!), sie bringen mehr unedle Bestandteile in die spätere Würze ein. Für helle Qualitätsbiere werden dünnchalige Gersten bevorzugt; für dunkle Biere sind stärkere Spelzen durchaus erwünscht, da sie die Vollmundigkeit und Kernigkeit dieser Biere unterstützen. Der Spelzengehalt kann zwischen 7% und 13% schwanken. Feine Gersten haben 7–9%, gröbere bis 11% und darüber. Winter- und mehrzeilige Gersten enthalten oft noch höhere Spelzenanteile.

Der „Griff“ der Gersten gibt dem Praktiker einige Hinweise auf die Spelzenfeinheit, aber auch auf den Feuchtigkeitsgehalt der Gersten. Trockene Gerste fühlt sich wärmer, härter und glatter an als eine wasserreichere Gerste.

#### 1.6.1.6 Einheitlichkeit

Das Mischen von Gersten verschiedener Sorten, Provenienzen und Jahrgänge ist einer gleichmäßigen Vermälzung abträglich. Durch die Sorte, aber auch durch die klimatischen Bedingungen zeigen sie eine verschieden rasche und starke Wasseraufnahme und ein unterschiedliches Lösungsverhalten. Ebenso ist das Mischen von getrockneter und ungetrockneter Ware oder solcher von unterschiedlichen Eiweiß- und Keimfähigkeitswerten unzulässig. Die Reinheit der Sorte lässt sich zur Kontrolle entsprechender Kontrakte anhand morphologischer Merkmale (Kornbasis, Basalborste, Schüppchen, Bezaehlung der Rückennerven, s. Abschnitt 1.1) sowie mittels Elektrophorese oder anderen Methoden

(s. Abschnitt 1.1) erkennen. Die letzteren Faktoren sind zu einem gewissen Maß nachweisbar durch Feststellung des Quellvermögens, der Härte und der Wasserempfindlichkeit (s. Abschnitt 1.6.2.7, 1.6.2.8). Bei automatischen Analysen ist es möglich, durch die Abweichungen verschiedener Muster ein- und derselben Charge auf Inhomogenitäten zu schließen. Große Möglichkeiten dürfte auch die Einzelkornanalyse bieten, wobei jedoch zuerst die Abweichungen zwischen den Körnern einer Ähre bzw. eines Schlages zu erfassen sind.

Für einen Überblick über die naturgegebene, mangelnde Einheitlichkeit einer Charge von ein- und demselben Acker ergaben Einzelkornanalysen von jeweils 50 Körnern für das günstigste Gebiet eine Abweichung des Korngewichts von 17 mg und des Proteingehalts von 3,4%. Die größte Abweichung betrug 34 mg bzw. 14% [339].

Innerhalb einer Ähre zeigten sich beim Vergleich der Körner aus den unteren, mittleren und oberen Dritteln Unterschiede, die nach Tab. 1.13 wie folgt aussehen:

**Tab. 1.13** Abweichungen zwischen den Körnern in drei Fraktionen einer Ähre.

Ähre	Eiweiß wfr.%	$\beta$ -Glucan wfr.%	Keimungsindex	Korngröße (mg)
oben	10,4	3,2	6,7	41,9
Mitte	9,8	3,5	5,8	55,0
unten	9,5	3,4	5,4	55,8

Es fällt bei steigender Korngröße der Eiweißgehalt und der Keimungsindex in der Ähre von oben nach unten, während der  $\beta$ -Glucangehalt keine Signifikanz zeigt [340].

## 1.6.2

### Mechanische Untersuchung

Diese umfaßt eine Reihe von Analysen, die eine genauere Beurteilung der Gerste ermöglichen, als dies allein aufgrund der Handbonitierung äußerer Merkmale zu erreichen ist.

#### 1.6.2.1 Hektolitergewicht

Das Hektolitergewicht ist abhängig von der Anzahl der Körner im Hohlmaß (1 Hektoliter) und dem absoluten Gewicht der Körner. Die Körnerzahl ihrerseits hängt wiederum ab von der Kornform und von der Art und Weise der Befüllung des Hohlmaßes.

Vollkörnige Gerste lagert sich infolge des größeren Gewichts des einzelnen Kornes dichter als flache; dafür bieten letztere etwas geringere Zwischenräume. Durch sehr scharfen Drusch (Entfernung der Kornspitzen) wird das Hektoliter-

gewicht erhöht, durch schlechtes Entgrannen wesentlich erniedrigt. Mit steigendem Wassergehalt fällt das hl-Gewicht, durch Trocknen der Gerste steigt es an.

Von den Inhaltsstoffen der Gerste hat die Stärke das höchste spezifische Gewicht. Schwere Gersten werden deshalb extraktreicher sein. Es soll jedoch das hl-Gewicht nicht allein als Maßstab für die Güte der Gerste betrachtet werden, sondern nur im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften: z. B. der Keimfähigkeit, dem Eiweißgehalt, dem Wassergehalt, der Sortierung usw.

Das Hektolitergewicht kann zwischen 66 und 75 kg liegen; es beträgt bei Braugersten 68–72 kg, selten mehr. Mehrzeilige Gersten haben niedrigere Werte.

Zur Bestimmung des Hektolitergewichts wird die Reichsgetreidewaage benützt.

#### 1.6.2.2 Tausendkorngewicht

Das Tausendkorngewicht ist als Ausdruck des absoluten Korngewichts ein zuverlässigerer Maßstab zur Beurteilung der Gerste als das Hektolitergewicht. Es steht in Beziehung zur Sortierung und zum Extraktgehalt der Gerste: wird doch mit steigendem Tausendkorngewicht der prozentuale Anteil an erster Sorte und damit – unter der Voraussetzung gleichen Eiweißgehalts – der Extraktgehalt der Gerste höher. Mit steigendem Tausendkorngewicht kann bei gleichem Spelzengehalt ein höherer Eiweißgehalt bis 11,5% in seiner Auswirkung auf den Extraktgehalt annähernd ausgeglichen werden. Nachdem das Tausendkorngewicht mit zunehmendem Wassergehalt steigt, muß es zur objektiven Beurteilung auf Trockensubstanz berechnet werden.

So liegt das Tausendkorngewicht lufttrockener Gerste zwischen 35 und 48 g, jenes der wasserfreien Gerste zwischen 30 und 42 g. Lufttrockene Gersten mit 37–40 g gelten als leicht, solche mit 40–44 g als mittelschwer, von 45 g ab als schwer. Das Tausendkorngewicht ist ein Sortenmerkmal [341]. Es kann zweckmäßig auch zur Prüfung der Mustertreue und im Zusammenhang mit dem Tausendkorngewicht des Malzes zur Berechnung des Malzschwandes herangezogen werden.

#### 1.6.2.3 Gleichmäßigkeit

Die Gleichmäßigkeit der Gerste in Hinblick auf die Kornstärke ist für einen gleichmäßigen Weich- und Keimprozeß von großer Bedeutung.

Zur Ermittlung der Korngrößen und der Gleichmäßigkeit wird das Sortiersieb von *Vogel* verwendet. Dieses hat drei Siebe mit 2,8, 2,5 und 2,2 mm Schlitzweite. Die Anteile der Siebe mit 2,8 und 2,5 mm Schlitzweite ergeben zusammen die Malzgerste Sorte I (Vollgerste), das Sieb 2,2 mm liefert die II. Sorte mit Kornstärken von 2,2–2,5 mm, während sich die flache Gerste und der Abfall am Boden sammeln und die Futter- oder Abfallgerste bilden.

Eine Gerste wird als gleichmäßig bezeichnet, wenn der Anteil der beiden ersten Siebe (die I. Sorte) über 85% beträgt. Hierdurch kann bei sonst gleichen Eigenschaften ein höherer Eiweißgehalt (bis zu 11,5%) teilweise kompensiert wer-

den. Ein um 3,7% höherer Anteil der Gerste über 2,8 mm hatte eine Extraktsteigerung um 1% zur Folge [3].

Je höher der 2,8-mm-Anteil in der Vollgerste, um so extraktreicher und ergiebiger ist das aus dieser Gerste hergestellte Malz [342]. Das Sortierungsergebnis wird auch vom Wassergehalt der Gerste beeinflusst [343]. Wiederholte Niederschläge bei ansonsten warmem und zwischenzeitlich trockenem Wetter gegen Ende der Vegetationszeit haben ein größeres Volumen der Gerstenkörner zur Folge.

#### 1.6.2.4 Beschaffenheit des Mehlkörpers

Die Beschaffenheit des Mehlkörpers ist für den Wert und für die voraussichtliche Vermälzbarkeit der Gerste ebenfalls von Bedeutung.

Körner, die mittels eines Getreideschneiders (Farinatom) quer oder der Länge nach durchgeschnitten wurden, lassen die Verschiedenartigkeit des Mehlkörpers erkennen. Es gibt mehlig- und glasige Körner mit allen möglichen Zwischenstufen, die als halb- oder teilglasig bezeichnet werden. Auch mittels Durchleuchten (Diaphanoskop) kann die Beschaffenheit des Mehlkörpers festgestellt werden: glasige Körner oder glasige Stellen sind für Lichtstrahlen durchlässig, mehlig- Körner erscheinen dagegen dunkel. Bei den meisten Gersten findet sich ein verhältnismäßig hoher Prozentsatz an glasigen und halbglasigen Körnern. Dieser Befund sagt jedoch wenig aus, da die im ursprünglichen Gerstenkorn vorhandene Glasigkeit gutartig, d.h. vorübergehend oder bleibend, d.h. schädlich sein kann. Die gutartige Glasigkeit lässt sich schon dadurch eliminieren, dass die Gerste 24 Stunden geweicht und anschließend vorsichtig getrocknet wird. Die meisten der ursprünglich glasigen Körner werden dann mehlig; gutartige Glasigkeit beeinflusst den Wert der Gerste nicht, da sie meist nur durch Witterungsverhältnisse, z.B. durch sehr trockenes, heißes Wetter während der Reife und Ernte, bedingt ist. Bleibend glasige Gersten haben meist einen hohen Eiweißgehalt, lassen sich bei der Keimung nur schwer lösen und ergeben Malze mit ungünstigen Verarbeitungsmerkmalen.

Auch das Mürbimeter nach *Chapon* kann zur Ermittlung der Mehligkeit einer Gerste herangezogen werden (s. Abschnitt 9.1.2.7). Die harten Körner haben meist höhere Eiweißgehalte als die weniger harten. Die Einteilung in Härtekategorien erlaubt es, Rückschlüsse auf die Homogenität einer Gerste zu ziehen, die ihrerseits wieder die Homogenität der Malzauflösung beeinflusst [344].

Die Kornhärte lässt sich auch durch Vermahlen der Körner und Sieben des Schrotes durch ein 0,075 mm-Sieb ermitteln. Die Partikel, die das Sieb passieren, werden gewogen und zur Probemenge in Beziehung gesetzt. Hieraus errechnet sich der PSI (Partikel-Größen-Index). Niedrige PSI-Werte bedeuten einen härteren Mehlkörper.

Eine weitere Methode der Kornhärtebestimmung kann mittels Brabender-Apparat erfolgen. Hierbei wird der Kraftaufwand gemessen, um eine bestimmte Menge an Körnern zu vermahlen (BRA).

Eine statistische Auswertung zeigte, dass die Sorte den PSI zu 37%, den BRA jedoch zu 71% beeinflusste. Der Standort schlug mit 29% (PSI) und nur 5% (BRA) zu Buch, der Jahrgang spielte bei den Ernten 2001, 2002 und 2003 aus tschechischen Anbauversuchen nur eine geringe Rolle (2,4% und 4,1%). Signifikante positive Korrelationen ergaben sich in den Mikromalzen zwischen dem PSI und Extraktgehalt, Eiweißlösungsgrad, Mürbigkeit und Kongreßwürzefarbe, eine negative Korrelation dagegen mit dem  $\beta$ -Glucangehalt der Würze. Der BRA korrelierte positiv mit dem Anteil der nichtstärkeartigen Kohlenhydrate und dem  $\beta$ -Glucangehalt der Würze, negativ dagegen mit Extrakt, Eiweißlösungsgrad, Friabilimeterwert und Würzefarbe.

Diese Bestimmung der Kornhärte kann somit für eine Vorhersage der Malzqualität, bereits in den frühen Stadien des Züchtungsprogramms herangezogen werden. Denkbar könnte die Kornhärte als Auswahlkriterium beim Gersteneinkauf, eventuell auch zur Kontrolle der Mustertreue dienen [345].

#### 1.6.2.5 Keimfähigkeit der Braugerste

Sie ist ihre wichtigste Eigenschaft, da erst durch die Keimung eine Reihe von wichtigen hydrolytischen Enzymen gebildet und die Auflösung des Mehlkörpers ermöglicht werden kann. Es dürfen daher nur Gersten von hoher Keimfähigkeit zur Verarbeitung gelangen; nicht keimende Körner, sog. „Ausbleiber“, werden niemals Malz. Sie bleiben Rohfrucht, die allerdings den gesamten Mälzungsprozeß durchläuft, keine Auflösung erfährt, aber doch häufig über das Weichwasser oder die Keimeinrichtungen durch Schimmelpilze oder Bakterien infiziert wird.

Malze mit einem höheren Prozentsatz an Ausbleibern verzuckern schlecht, die erzielten Würzen verzeichnen häufig einen niedrigen Endvergärungsgrad, einen zu geringen Anteil an assimilierbarem Stickstoff und haben meist eine unbefriedigende Gärung zur Folge, die ihrerseits zu mangelhafter Bierqualität führt. Viele Schwierigkeiten bei der Bierbereitung wie auch langsame Abläuterung oder schlechte Filtrierbarkeit sind durch eine ungenügende oder ungleichmäßige Keimung verursacht.

Frisch geerntete Gerste keimt immer schlecht. Erst nach Überwinden der *Keimruhe* erreicht sie die notwendige *Keimreife* (s. Abschnitt 3.4.1).

Nachdem jedoch die Gerste meist kurz nach der Ernte von den Mälzereien aufgekauft und eingelagert wird, muß bereits zu diesem Zeitpunkt eine Aussage darüber gemacht werden, ob die Gerste überhaupt keimfähig ist.

Die *Keimfähigkeit* einer Gerste, d.h. ihre latente biologische Aktivität, wird durch chemische Methoden bestimmt. Sie erfassen die Anzahl der lebensfähigen Körner überhaupt, wie sie durch die Wasserstoffsuperoxidmethode oder durch Farbreaktionen (mittels Dinitrobenzol, Triphenyl-Tetrazoliumchlorid) erfaßt werden kann. Am besten haben sich hier Schnellbestimmungsmethoden (z. B. Vitascope) eingeführt [346]. Die nach diesen Methoden ermittelte „Keimfähigkeit“ darf nicht unter 96% liegen.

### 1.6.2.6 Keimenergie

Die Keimenergie gibt einen Überblick über die Keimreife der Gerste. Hierunter ist die Zahl an Körnern zu verstehen, die unter bestimmten Bedingungen nach 3 bzw. 5 Tagen tatsächlich keimt. Sie wird mittels der Keimkastenmethode nach *Aubry*, der Keimtrichtermethode nach *Schönfeld* oder der 4-ml-Petrischalenmethode nach *Pollock* (s. unten) bestimmt. Das modifizierte *Schönfeld*-Verfahren oder der 4-ml-*Pollock*-Test entsprechen den Praxisgegebenheiten besser als die erstgenannte Methode [347]. Die Keimenergie muß bereits nach 3 Tagen der Keimfähigkeit möglichst nahe kommen. Für Praxisbelange ist jedoch der nach 5 Tagen ermittelte Wert ohne größere Bedeutung, nachdem diese Körner in der dann noch zur Verfügung stehenden Keimzeit kaum noch gelöst werden können.

### 1.6.2.7 Keimindex

Der Keimindex, in der Literatur als GI (Germination Index) bezeichnet, liefert einen guten Überblick über die Gleichmäßigkeit und Intensität der Keimung. Er wird üblicherweise für die Zeit der Keimfähigkeitsbestimmung (5 Tage) berechnet [348], doch findet er in abgewandelter Form auch für 3 Tage Anwendung [349, 350]. Dabei wird der Keimtest in Petrischalen (4 ml) durchgeführt und die keimenden Körner jeweils nach 24, 48, 96 etc. Stunden ausgezählt und entfernt.

Die Berechnung ist wie folgt:

$$\text{Keimindex \%} = \frac{\text{KE} \times 100}{\text{KE}_{n\ 24\ \text{h}} + 2 \text{KE}_{n\ 48\ \text{h}} + 3 \text{KE}_{n\ 72\ \text{h}}}$$

Beispiel: Keimenergie	96%	85%
gekeimte Körner nach 24 h	80%	33%
gekeimte Körner zwischen 24–48 h	10%	40%
gekeimte Körner zwischen 48–72 h	6%	12%
Der Keimindex errechnet sich zu	8,1	5,7

### 1.6.2.8 Wasserempfindlichkeit

Die Wasserempfindlichkeit einer Gerste hängt ebenfalls vom jeweiligen Stadium der Keimreife und damit von den Witterungsbedingungen während der Abreife ab [351]. Sie vermittelt eine Aussage über die Empfindlichkeit einer Gerste gegenüber einer zu reichlichen Wasserzufuhr bei der Keimung (s. Abschnitt 3.4.1.2).

Die Wasserempfindlichkeit wird bestimmt anhand des *Pollock-Tests*: je 100 Körner werden in 4 ml und in 8 ml Wasser geweicht. Nach 120 Stunden ergibt die Differenz zwischen den in der 4ml- und in der 8-ml-Probe gekeimten Körnern die Wasserempfindlichkeit: bis 10% sehr wenig wasserempfindlich, 10–25% wenig wasserempfindlich, 26–45% wasserempfindlich, über 45% sehr

wasserempfindlich [352]. Es hat dieses Ergebnis jedoch erst dann Aussagekraft, wenn die maximale Keimenergie erreicht ist.

Vor allem bei den pneumatischen Mälzungsanlagen und bei großen Weich- und Keimeinheiten muß die Wasserempfindlichkeit der Gerste unbedingt berücksichtigt werden durch entsprechende Behandlung der Gerste vor der Verarbeitung, durch sachgemäße Auslegung des Weichverfahrens usw. Andernfalls ist ein höherer Anteil an Ausbleibern, ein ungleiches Gewächs – evtl. mit der Ausbildung von Husaren – und schließlich eine unbefriedigende Auflösung unvermeidlich.

#### 1.6.2.9 Quellvermögen

Das Quellvermögen ist ebenfalls vom physiologischen Zustand der Gerste abhängig. Es gibt an, welcher Wassergehalt nach 72 Stunden mittels eines definierten Weichschemas in einer Gerstenprobe vorliegt.

Dieses ist über 50% sehr gut, zwischen 47,5 und 50% gut, bei 45–47,5% befriedigend und unter 45% unzulänglich [353].

Neben dem Grad der Mälzungsreife hängt das Quellvermögen von der Sorte, vor allem aber von den Umweltbedingungen ab. Je höher das Quellvermögen der Gerste, um so mürber und enzymreicher wird das Malz [354].

### 1.6.3

#### Chemisch-technische Untersuchung

Es handelt sich hier nicht um eine eingehende „chemische“ Untersuchung der Gerste, sondern um eine Reihe von analytischen Feststellungen, die leicht durchführbar sind und die wichtige Aufschlüsse über die Qualität der Gerste ergeben.

#### 1.6.3.1 Wassergehalt

Dieser wird für die chemischen Untersuchungen zur Errechnung der Trockensubstanz bestimmt (s. Abschnitt 1.4.1). Er muß jedoch auch ermittelt werden, wenn die Gerste zum Kauf angeboten oder zur Einlagerung angeliefert wird. Neben der Bestimmung des Wassergehaltes mit Hilfe der bekannten Trockenschrankmethode finden gerade bei betrieblichen Ermittlungen Schnellmethoden Anwendung, die auf der Messung der Dielektrizitätskonstanten beruhen. Sie sind zwar weniger genau, reichen aber für die praktischen Belange aus.

Für Schnellfeuchtigkeitsbestimmungen in Gerste, Malz, Grünmalz u.a. ist die Infrarottrocknung gut geeignet. Die Untersuchungsdauer ist bei Gerste 5–8 min, die Genauigkeit  $\pm 0,3\%$  [355]. Auch die Nah-Infrarot-Transmissionspektroskopie (N.I.T., s. Abschnitt 1.6.3.2) läßt sich, jedoch ohne Vermahlen des Gutes, zur Wassergehaltsbestimmung verwenden.

### 1.6.3.2 Eiweißgehalt

Der Eiweißgehalt der Gerstentrockensubstanz liegt zwischen 8 und 13,5%, bei Braugersten zwischen 9 und 11,5% (s. Abschnitt 1.4.3.6). Ein hoher Eiweißgehalt verringert die Extraktausbeute des Malzes, erschwert die Verarbeitung und läßt die gewünschte Auflösung nur mit höheren Mälzungsverlusten erreichen. Die höhere Menge an löslichem Stickstoff der aus derartigen Malzen hergestellten Würzen führt meist zu einer stärkeren Zufärbung im Brauprozess, die resultierenden Biere sind zwar gut schaumhaltig, lassen aber – vor allem bei Pilsener Typen – Eleganz und Abrundung vermissen. Bei hellen Lagerbieren kann ein Eiweißgehalt von 11–11,5% nicht ungünstig sein, Pilsener Biere benötigen jedoch Malze aus Gersten mit einem Eiweißgehalt von unter 11%. Dunkle Biere verlangen wegen der gewünschten Charaktereigenschaften (Vollmundigkeit, Farbe, Aroma) höhere Eiweißwerte von 11,5–12,0%.

Die Untersuchung auf Eiweiß erfolgt nach der *Kjeldahl-Methode* durch Umrechnung der gefundenen Stickstoffwerte mit dem Faktor 6,25, der allerdings nur einen durchschnittlichen Rohproteingehalt vermittelt. Nachdem diese Untersuchung mehr Zeit in Anspruch nimmt als z.B. bei der Annahme oder bei einer raschen Auswahl der Gerste oftmals zur Verfügung steht, wurden Schnellmethoden entwickelt, die sich für die angegebenen Zwecke bereits einführen konnten [356, 357]. Diese beruhen auf einer Farbeindungsmethode, die die kationischen, basischen Aminogruppen erfaßt. Die Dauer der Untersuchung ist 5 Minuten, die Genauigkeit  $s = \pm 0,3\%$  [358]. Die Infrarot-Reflektionsspektroskopie im nahen Infrarotbereich (NIR) eignet sich ebenfalls zur raschen Proteinbestimmung in Gerste ( $s = \pm 0,3\%$ ) [359, 360].

Auch die Nah-Infrarot-Transmissions-Spektroskopie (NIT) ist für die Proteinbestimmung geeignet.

Es ist aber notwendig, das Gerät anhand der Werte der Naßmethode (*Kjeldahl*) zu eichen, notwendigerweise von Jahrgang zu Jahrgang sowie bei einem Wechsel von Anbauort zu Anbauort, wenn sich diese von den klimatischen Bedingungen her deutlich unterscheiden.

### 1.6.3.3 Extraktgehalt der Gerste

Nachdem die Bestimmung des Stärkegehaltes (58–65% der Trockensubstanz) einen Polarisationsapparat erfordert, andererseits keine Aussage über die Gesamtheit der Extraktstoffe vermittelt, hat sich in gewissem Umfang die Analyse des Gerstenextraktes eingeführt. Er umfaßt alle Bestandteile, die aus einem sehr feinen Schrot (95% Mehl) durch Kochen mit Wasser und späterem Enzymzusatz wasserlöslich gemacht werden können: dies sind neben der Stärke die übrigen Kohlenhydrate der Gerste, lösliche Eiweißkörper und eine Reihe von Mineralstoffen. Der Extraktgehalt der Gerste liegt ca. 14,7% über dem Stärkegehalt. Es läßt sich jedoch der Extraktwert des späteren Malzes nicht erreichen, da gerade während des Mälzungsprozesses eine Reihe von Stoffen löslich gemacht werden, die man durch Zusatz von Malzauszug oder Enzymen bei der Gerstenanalyse nicht im gleichen Maße in lösliche Form überführen kann.

Ein genauer Anhaltspunkt über die Extraktverhältnisse der Gerste wird durch die Kleinmälzung gewonnen (s. Kapitel 11).

Es wurde auch versucht, durch Formeln eine Beziehung zwischen gewissen Eigenschaften der Gerste und dem zu erwartenden Malzextrakt herzustellen. *Bishop* [361] schlug folgende Formel vor:

$$E = A - 0,85 P + 0,15 G$$

A = Konstante, die je nach Sorte zwischen 84,0 und 86,5 liegen kann [362],

P = Proteingehalt in der Trockensubstanz,

G = 1000-Korn-Gewicht in Trockensubstanz.

Untersuchungen zur Vorhersage des Extraktgehaltes haben ergeben, dass folgende Merkmale Informationen mit abnehmender Bedeutung geben: Proteingehalt, Spelzenfeinheit, Sortierung über 2,8 mm, Keimbild und Keimenergie [135].

Neue Möglichkeiten einer Abschätzung des späteren Malzextrakts bietet die Nah-Infrarot-Transmissions-Spektroskopie (NIT), vor allem für die Untersuchung von Zuchtstämmen im frühen Stadium, d.h. bei kleinen Probenmengen. Das Verfahren beruht auf der unterschiedlich starken Absorption von Licht verschiedener Wellenlängen im Nah-Infrarot-Bereich durch unterschiedliche Atombindungstypen. Nachdem aber die Kalibrierung mit den Extraktgehalten der Kleinmalze keine genügende Korrelation liefert, hat die Anwendung der Methode im Routinelabor keinen Sinn. Die Extrakt schätzung kann bei Züchtungsgut herangezogen werden, um bessere oder schlechtere Genotypen zu unterscheiden [363].

#### 1.6.4

##### **Systematische Beurteilung der Gerste**

Um nun beim Vergleich einer größeren Anzahl von Gerstenproben verwertbare Unterlagen zu bekommen, wurde versucht, die Ergebnisse der Handbonitierung, der mechanischen und chemisch-technischen Analyse in Zahlen auszudrücken. Dabei wird jede Eigenschaft mit einer bestimmten Punktzahl bewertet und für Fehler (Verunreinigungen, Schädlingsbefall) Abzüge vorgenommen. Die endgültige Punktsomme entspricht dann dem Wert der Gerste.

Es sind eine Reihe von Bonitierungssystemen gebräuchlich: So das Berliner und das Weihenstephaner Verfahren. Für Gerstenwettbewerbe wurde eigens ein sehr umfassendes Bewertungsschema erarbeitet [364].