

Bei gesteigerter Stickstoff-Kalium-Phosphor- oder auch einseitig erhöhter Stickstoff-Ernährung oder Magnesiumversorgung der Pflanzen auf stickstoffbedürftigem bzw. magnesiumarmem Boden wurden deutliche Beziehungen zwischen dem Carotin-Chlorophyll-Gehalt einerseits und dem Stickstoff- bzw. Magnesiumgehalt andererseits gefunden.

Zwischen Zucker- und Ascorbinsäuregehalt verschieden gedünfter Gemüse scheint nur ein loser Zusammenhang zu bestehen.

Bei der vergleichsweisen Prüfung verschiedener chemischer Verfahren zur Bestimmung von Ascorbinsäure in frischem Pflanzenmaterial lieferte bei allen Pflanzen, mit Ausnahme von Tomaten, die Methode von *v. Eekelen* u. *Emmerie* meistens etwas höhere Titrationswerte als das Verfahren nach *Tillmans*. Die Unterschiede halten sich jedoch durchweg in mäßigen Grenzen. Die Methode von *Deurjatnin* u. *Doroschenko* ergab regelmäßig die niedrigsten Gehalte. [A. 8.]

## Das Wasser als Brauwasser\*)

*Von Prof. Dr. H. LÜERS*

# Laboratorium für angewandte Chemie der T. H. München

Eingeg. 2. Juni 1936

Die dem Praktiker seit langem empirisch bekannte Tatsache, daß das Brauwasser einen erheblichen Einfluß auf den Charakter des Bieres ausübt, hat man, seitdem sich die Chemie mit den Vorgängen der Bierbrauerei beschäftigt, wissenschaftlich zu begründen versucht. Die Lösung der Brauwasserfrage ist aber erst in unserm Jahrhundert gelungen, und zwar hauptsächlich durch die vielen Arbeiten von *Wilhelm Windisch*, der in die verwickelten, oft widersprüchsvollen Verhältnisse dadurch Ordnung und System brachte, daß er die Brauwasserfrage von einem viel umfassenderen Standpunkt aus, nämlich dem der Aciditätsfrage, betrachtete.

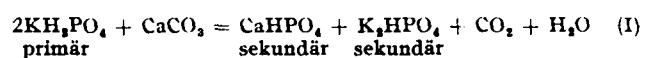
Der oft beherrschende Einfluß, den das  $p_H$  bei biochemischen und physiologisch-chemischen Prozessen im Gegensatz zur bisher hauptsächlich herangezogenen Titrationsacidität ausübt, wurde in vielen Beispielen aufgezeigt, der Begriff der Pufferung fand mehr und mehr Eingang in die neue Betrachtungsweise. Auch auf dem Gebiete der Brauerei erwiesen sich die neuen Methoden und Vorstellungen als überaus fruchtbar. Man erkannte, daß die aktuelle Acidität oder die  $[H^+]$  einen Einfluß auf die enzymatischen Geschehnisse während des Maischprozesses und damit z. B. auf die Ausbeute und den Vergärungsgrad ausübt, daß sie die Farbe von Würze und Bier, die Löslichkeit und den Umfang der Kochveränderungen der Hopfenbittersäuren und damit die Art des Bittergeschmacks im Bier beeinflußt, daß sie das kolloide System der Würze, die Koagulations- und Ausscheidungsvorgänge beherrscht und damit auf Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit des Bieres Einfluß nimmt.

Dadurch nun, daß die Ionen des Brauwassers mit dem Puffersystem des Malzes in Reaktion treten können und die H-Ionen-Konzentration der Maische und Würze nach der einen oder anderen Seite verschieben, wird mit einem Schlag die große Bedeutung des Brauwassers für den Charakter des Bieres eindeutig verständlich.

Die in den verschiedenen natürlichen Wässern vor kommenden Salze kann man in aciditätsvernichtende, aciditätsfördernde und in indifferente einteilen.

Zu den aciditätsvernichtenden Salzen gehören die Bicarbonate des Calciums, des Magnesiums und des Natriums, ferner das Natriummetasilicat. Diese Bestandteile reagieren mit dem schwach sauren Puffersystem der Maische, das zum größten Teil aus einem Gemisch von primärem und sekundärem Alkaliphosphat neben geringen Mengen organischer Säuren und ihrer Alkalosalze besteht. Das Ausmaß der Reaktion hängt von der Menge und Carbonathärte des Wassers und dem Phosphatpuffergehalt

und der Menge des Malzes ab. Einen von vielen möglichen Fällen zeigt Gleichung I.



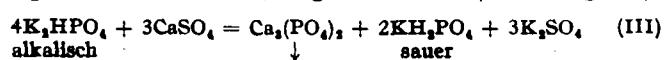
Bei der Reaktion entsteht also sekundäres oder auch tertiäres Calciumphosphat, die sich beide ausscheiden, daneben entsteht das sekundäre Alkaliphosphat, das in Lösung bleibt und zur Folge hat, daß sich die Acidität verringert. Ist Magnesiumbicarbonat im Brauwasser zu gegen, so verläuft die Reaktion ebenso, nur wird die Alkalität der Maische noch größer, da das sekundäre Magnesiumphosphat in Lösung bleibt; nur das tertiäre scheidet sich aus. Magnesiumbicarbonatwässer sind also gefährlicher als Calciumbicarbonatwässer. Noch ungleich stärker aciditätsvernichtend wirkt das Natriumcarbonat, weil seine Umsetzungprodukte alle löslich sind (Gleichung II).



Wässer mit größeren Mengen Natriummetasilicat wirken einerseits aciditätsvernichtend, andererseits aber noch insofern spezifisch, als die Kieselsäure gerne mit organischen Kolloiden Komplexe bildet, die zu schlechter Klärung, zu Gärungsstörungen infolge Verschleimung der Hefezelloberfläche und in der Folge davon zu Geschmacksfehlern des Bieres Anlaß geben.

Die Verschiebung der Wasserstoffionenreaktion gegen den Neutralpunkt hin, welche durch die Carbonatwässer hervorgerufen wird, äußert sich in einer Vertiefung der Farbe ins Rötliche, die Hopfenbittere tritt rauh und unedel in Erscheinung, das Zucker- zu Nichtzuckerverhältnis wird zugunsten der schwer vergärbaren Anteile verschoben, der Eiweißabbau wird eingeschränkt, die Abläuterung wird verzögert, Klärungs- und Ausscheidungsvorgänge werden erschwert, alles in allem Eigentümlichkeiten, die man bei der Herstellung der hellen, rezenten, edlen Hopfenbiere des Pilsener Typs nicht schätzt. Carbonatwässer sind also zur Herstellung von hellen Bieren des Pilsener Typs unbrauchbar, während sie zur Bereitung des dunklen, Münchener Biertyps nicht nur brauchbar, sondern oft dafür geradezu geschätzt sind.

Zu den aciditätsfördernden Salzen des Brauwassers gehören die Sulfate, Chloride und Nitrate des Calciums und Magnesiums, wobei infolge der Häufigkeit seines Vorkommens in der Natur dem Gips die Hauptbedeutung zukommt. Der Gips reagiert mit dem sekundären Kaliumphosphat, das in der Maische immer vorkommt oder infolge der Carbonatwirkung des Wassers aus primärem Phosphat entstanden ist, folgendermaßen (Gleichung III):



\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Wasserchemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

Gips hat also die lange bekannte Eigenschaft, die Acidität der Maische und Würze zu erhöhen, indem er sekundäres in primäres Alkaliphosphat überführt, allerdings unter Verlust eines Teiles der Phosphate. Wenn also in einem Wasser neben den Erdalkalcarbonaten gleichzeitig Gips vorkommt, so kann je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen die aciditätsvernichtende Wirkung der ersten durch die aciditätsfördernde Wirkung des letzteren kompensiert, ja sogar überkompensiert werden. Auch das lösliche, alkalisch wirkende, sekundäre Magnesiumphosphat vermag der Gips als sekundäres Calciumphosphat teilweise zu beseitigen und damit unschädlich zu machen.

Dies sind einige der hauptsächlichsten Reaktionen der Brauwassersalze mit den Würzepuffern. Umfang und Endpunkt der mannigfaltigen Reaktionen werden von den Gleichgewichtszuständen des reagierenden Systems geleitet, die ihrerseits durch das Massenwirkungsgesetz, also die Konzentration der reagierenden Molekülarten, die Temperatur, die während der Reaktion veränderliche  $[H^+]$ , beherrscht werden.

Neben aciditätsverringernden und erhöhenden Wirkungen der Wassersalze können aber auch noch reine Ionenwirkungen beobachtet werden, wenn solche in größeren Mengen im Wasser auftreten. So ist bekannt, daß das Sulfation in größerer Menge dem Bier einen harten, kalten Trunk verleiht, während Chloride in größeren Mengen ihm einen runderen, volleren Trunk geben. Bekannt ist weiterhin, daß größere Mengen Magnesiasalze, besonders bei empfindlichen Personen, eine abführende Wirkung ausüben. Nitrate können unter Umständen infolge Reduktion zu Nitriten während der Gärung zur Ausbildung eines fremden Geschmackes Anlaß geben. Wässer, die insgesamt einen hohen Salzgehalt aufweisen, sind keine idealen Brauwässer, sie erfordern Biere hoher Stammwürzkonzentration, wie dies z. B. in charakteristischer Weise beim Dortmunder Typ der Fall ist. Wässer, welche Ferrohydrocarbonat enthalten, müssen unbedingt enteisent werden, da das Eisen die Farbe, den Geschmack des Bieres und das Aussehen des Schaumes beeinflußt. Die Enteisung wird in bekannter Weise durch Belüftung durchgeführt.

Zum Schlusse dieses Kapitels sind in folgender Tabelle die Analysen der markantesten Brauwässer zusammengestellt:

	München	Pilsen	Dortmund	Wien
Gesamtrückstand . . . . .	28,40	5,12	111,0	94,78
Kalk . . . . .	10,60	0,98	36,7	22,75
Magnesia . . . . .	3,00	0,12	3,8	11,27
SO <sub>4</sub> . . . . .	0,75	0,43	24,08	18,03
Ammoniak . . . . .	—	—	—	—
Salpetersäure . . . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Chlor . . . . .	0,2	0,5	10,7	3,9
Gesamthärte . . . . .	14,80	1,57	41,30	38,55
Bleibende Härte . . . . .	0,60	0,30	24,50	7,65
Carbonat-Härte . . . . .	14,20	1,27	16,80	30,90

Daß die Wassersalze rein mengenmäßig eine erhebliche Rolle zu spielen vermögen, davon kann man sich durch folgende kurze Überlegung einen anschaulichen Begriff machen. Auf 100 kg Malz verwendet man z. B. 10 hl Wasser zum Einmaischen und Auslaugen der Treber. 100 kg Malz enthalten durchschnittlich 300 g lösliche Phosphorsäure (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), die, wie vorher erwähnt, der Hauptreaktionspartner des Malzes ist. Im Falle des Pilsener Wassers treffen diese 300 g Phosphorsäure mit 15,7 g Kalk (CaO), im Falle des Münchener Wassers mit 148 g und beim Dortmunder Wasser mit 413 g Kalk zusammen, wobei die jeweilige Gesamthärte der Einfachheit halber als CaO in Rechnung gesetzt wurde. Man kann sich leicht vorstellen, daß dieses außerordentlich wechselnde Mengenverhältnis

von Malzphosphaten und Brauwasserbestandteilen erhebliche technologische Auswirkungen, die sich auch geschmacklich sinnfällig äußern, zur Folge haben muß. Da die Brauereien in den weitaus meisten Fällen auf das in ihrer Nähe vorhandene Wasser angewiesen sind und dieses oftmals nicht den Anforderungen entspricht, die man aus den vorher erörterten Gründen zur Herstellung von Qualitäts- und Spezialbieren stellen muß, sehen sich die Betriebe gezwungen, das Wasser zu korrigieren. Diese Korrektion läuft heute in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle darauf hinaus, die Carbonathärte des Wassers auf irgendeinem Wege unschädlich zu machen; man spricht kurzweg von einem Entcarbonisieren oder **Enthärtung des Wassers**.

Die einfachste und älteste Methode ist das Abkochen. Sie hat den Nachteil, relativ teuer zu sein und je nach der allgemeinen Zusammensetzung des Wassers oft nicht weit genug zu führen. Erhitzen unter Druck fördert den Enthärtungseffekt, erhöht aber auch die aufzuwendenden Kosten.

Ein billigeres und heute weitverbreitetes Verfahren ist die Enthärtung mit Kalkwasser auf kaltem Wege nach Gleichung IV.



Das Verfahren hat den Vorteil, daß es einfach auszuführen ist und bei Vorliegen reiner Kalkwässer die Carbonathärte leicht bis auf 1—2 Härtegrade reduziert. Gelindes Erwärmen des Wassers auf 25—30° und energische Mischung beschleunigen die Reaktion. Sind größere Mengen von Magnesiumcarbonat im Wasser vorhanden, so ist infolge der Löslichkeit der Magnesia als basisches Carbonat der Enthärtungseffekt bedeutend schlechter. Doch gelingt es auch in diesem Fall durch ein neues Verfahren, das sog. split-treatment, die Magnesia zu einem nennenswerten Betrage zu entfernen. Das Verfahren beruht darauf, daß man einen Teil des Rohwassers, z. B. 60—75%, mit der gesamten zur Enthärtung nötigen Kalkwassermenge versetzt und infolge der nun herrschenden Alkalität (pH 10,5 bis 11) auch die Magnesia dieses Wasseranteils zur Fällung bringt. Nach Abscheidung des Niederschlags wird dann mit den restlichen 40—25% Rohwasser vermischt, damit die Alkalität neutralisiert und in diesem Restteil wohl noch der Kalk, aber nicht mehr die Magnesia gefällt. Der Erfolg ist eine 60—70%ige Entfernung der Magnesia, die ohne Anwendung dieses Kunstgriffes nur zu etwa 20% und weniger entfernt worden wäre. Bei der Berechnung der erforderlichen Kalkwassermengen muß natürlich auch die Menge der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure berücksichtigt werden. Die meisten Brauereien nehmen die Enthärtung diskontinuierlich in großen zementierten Behältern vor, in welchen das Wasser oft für mehrere Sude aufbereitet wird. Das durch ein Schwimmer-Schwenkrohr von oben weggepumpte geklärte Wasser wird gerne noch zur Entfernung feiner Suspensionen durch ein Kiesfilter filtriert.

In einigen Fällen sind auch kontinuierlich arbeitende Enthärtungsanlagen in Betrieb. Bei der Apparatur von Steinmüller (Gummersbach) wird das mit dem Kalkwasser energisch gemischte Rohwasser durch eine poröse Kontaktmasse gedrückt, welche die Enthärtung sehr beschleunigt und gleichzeitig sehr vollkommen gestaltet.

Eine weitere Möglichkeit der Korrektur eines Wassers beruht auf dem Zusatz von Gips, um nach dem oben Gesagten dadurch die säurevernichtende Wirkung der Carbonate zu kompensieren. Bei Wässern mit hoher Carbonathärte brauchte man aber, um Erfolg zu haben, sehr beträchtliche Mengen Gips, wodurch der Salzgehalt des Wassers gewaltig erhöht und damit der Geschmack des Bieres ungünstig beeinflußt wurde. Man ist infolgedessen vom Gipsen in diesem Umfang mit Recht wieder ab-

gekommen. Jedoch ist es heute üblich und weit verbreitet, in reinen Carbonatwässern nach ihrer Enthärtung die geringe noch vorhandene Restcarbonathärte durch Zugabe der ihr äquivalenten Menge Gips zu kompensieren (Jalowetz).

Eine sehr naheliegende Möglichkeit, die Wasser-carbonate unschädlich zu machen, beruht in der Neutralisation durch Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder eine organische Säure. Nach dem Brausteuergesetz ist bei uns in Deutschland das Arbeiten mit Mineralsäuren verboten, dagegen macht das Ausland gerne Gebrauch davon. Ist die Carbonathärte nicht sehr groß, z. B. nicht über etwa 5—8°, so ist in der Tat die Neutralisation der einfachste Weg. Aus einem Carbonatwasser wird eben dann ein Gips- oder Chloridwasser, und es liegt an der Geschmackseinstellung der Konsumenten, welche Mineralsäure man bevorzugt. Bei uns in Deutschland wurde vom Reichsfinanzminister versuchsweise lediglich die Säuerung mit biologisch im eigenen Brauereibetrieb hergestellter Milchsäure gestattet. Bayern hat auch dieses Verfahren abgelehnt. Die Säuerung wird derart durchgeführt, daß man im Sudhaus einen kleinen Teil der Würze vom Sud wegnimmt und bei 44—50° in einer mit Thermostaten versiehenen Apparatur mit Reinkulturen von *Bacillus Delbrücki* säuert. Der Säuregehalt beläuft sich am Ende auf rund 1% Milchsäure. Dieses Sauergut wird teils beim Einmaischen, viel wirksamer aber beim Abläutern der Würze und den Nachglüßen zugegeben und durch pH-Messung der Erfolg der Säuerung, der etwa einer pH-Verschiebung von 0,2—0,3 entsprechen soll, kontrolliert. Für manche Brauereien stellt dieses Verfahren der Säuerung ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der Erzeugung eines feinen hellen Bieres dar.

Eine letzte Möglichkeit der Wasserkorrektur besteht im Elektroosmoseverfahren, das wohl den großen Vorteil besitzt, den gesamten Salzgehalt eines Wassers zu erniedrigen, was in manchen Fällen von ausschlaggebender Bedeutung sein kann, aber leider den Nachteil hat, daß die Apparatur noch verbessерungsbedürftig und der Betrieb nicht sehr ökonomisch ist.

Der umgekehrte Fall, ein Wasser künstlich zu härten, ist, außer der erwähnten Gepflogenheit, Gips zuzusetzen, äußerst selten, weil hierzu auch kein Bedarf gegeben ist. Man kann viel leichter aus einem weichen Wasser noch ein gutes Münchner Bier brauen als aus einem harten ein Pilsner. Trotzdem ist es aber doch bekanntgeworden, daß ganz vereinzelt Brauereien mit sehr weichen Wässern für dunkle Biere vom Münchener Typ Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat beim Einmaischen künstlich zugaben. Auch die Zugabe von etwas Kochsalz bei sehr weichen Wässern kann man nach alten Überlieferungen als eine Maßnahme für einen vollen runden Trunk des Bieres hin und wieder antreffen.

Außer zum Brauen findet das Wasser auch zum **Weichen der Gerste** in der Mälzerei Verwendung. Über die Anforderungen, die vom chemischen Standpunkt aus an das Weichwasser zu stellen sind, herrscht noch nicht die gleiche Einhelligkeit wie beim Brauwasser. Selbstverständlich muß es frei von Sedimenten und von Eisen sein. Was die Härte anbelangt, so wird von manchen einem möglichst weichen Weichwasser der Vorzug gegeben, wobei man auf die vorzügliche Qualität der böhmischen Malze und Biere Bezug nimmt. Andererseits wird aber auch den harten Carbonatwässern das Wort geredet, weil sie in der Lage sind, aus den Spelzen unedle Geschmacks- und Farbstoffe herauszulösen. Bei berechneten dumpfen Gersten ist es üblich, dem Weichwasser gebrannten Kalk in einer Menge von etwa 50 g auf das Hektoliter zuzusetzen, um damit eine besondere Reinigung und Desinfektion der Gerstenkorn-

oberfläche und als Folgeerscheinung eine gesunde Keimung zu erzielen. Nach den Patenten von *Moufang* werden derbe, rauhspelzige Gersten sogar mit einer 0,15—0,20%igen Kalilauge geweicht mit dem Erfolg, daß die aus derart vorbehandelten rauen Gersten hergestellten Biere einen mildernden und feineren Trunk und eine schönere Farbe besitzen als jene aus den nichtbehandelten.

Das Wasser in der Brauerei dient schließlich noch in erheblichem Umfang zur **Reinigung** der Gär- und Lagergefäß, der Leitungen und Schläuche, der Transportfässer und Flaschen, zum Waschen der Hefe u. a. m. Für diese Zwecke sind an das Wasser besondere Anforderungen hinsichtlich seiner biologischen Beschaffenheit zu stellen. In manchen Wässern, besonders den Oberflächenwässern, kommen oft in reichlicher Menge bierschädliche Mikroorganismen, z. B. *Sarcina*, vor, welche als gefürchtete Infektion die Haltbarkeit und die Qualität des Bieres schwerstens beeinträchtigen können. Derartige, biologisch nicht einwandfreie Wässer müssen vor ihrer Verwendung entkeimt werden. An älteren Filtern für die Entkeimung sind die *Chamberland*- und *Berkefeld*-Filter bekannt. In neuerer Zeit hat sich für die filtrierende Entkeimung das bekannte *Seitz*-Filter ausgezeichnet bewährt. Eine andere Möglichkeit der Entkeimung beruht auf der chemischen Behandlung des Wassers, wozu sich besonders die Ozon- und Chlorbehandlung eignet. Beim Ozonisieren des Wassers wird in besonderen Apparaten durch dunkle elektrische Entladung ozonreiche Luft bereit und diese dann mit dem Wasser in Mischvorrichtungen gemischt. Die erforderlichen Ozonmengen sind sehr gering, weiter hat das Verfahren den Vorteil, daß das Ozon rasch wieder in normalen Sauerstoff zerfällt, so daß also nichts Fremdes im Wasser verbleibt. Bei der Behandlung des Wassers mit Chlor ist man heute zur fast ausschließlichen Verwendung von Chlorgas übergegangen. Die sehr gut entwickelten und zuverlässig arbeitenden Anlagen der „Chlorator“-Gesellschaft erzeugen zuerst eine Chlorwasserlösung von etwa 3—5 g Chlor im Liter. Von dieser Lösung wird dann automatisch dem zu sterilisierenden Wasser so viel zugesetzt, daß im Kubikmeter 0,2—0,3 g Chlor vorhanden sind. Wenn in Oberflächenwässern durch Zufluß technischer Abwässer organische Substanzen besonders von Phenolcharakter auch nur in minimalen Mengen vorhanden sind, entsteht unter dem Einfluß der Chlorierung ein dumpfer, modriger Geruch, der sich allen mit einem solchen Wasser bereiteten Speisen und Getränken mitteilt. Er läßt sich aber aus dem chlorierten Wasser leicht durch eine Filtration über Aktivkohle beseitigen, was nach dem Chlorator-Lurgi-Verfahren bereits großtechnisch geschieht. Sowohl für die Ozonisierung wie für die Chlorierung soll das Wasser, wenn notwendig, vorher enteisent werden.

Eine Behandlung des Wassers mit ultravioletten Strahlen zum Zweck der Sterilisierung, von der man vor Jahren öfters hörte, hat sich im Brauereibetrieb bis heute nicht eingeführt, dagegen hat man in mehreren Fällen günstige Erfolge mit dem jüngsten Entkeimungsverfahren, dem **Katadynverfahren**, zu verzeichnen. Es beruht auf der oligodynamischen Wirkung von Silberionen auf die Mikroorganismen des Wassers. Das Wasser wird in einem Apparat zwischen Silberelektroden besonderer Struktur, an die ein sehr schwacher Strom angelegt ist, hindurchgeleitet und dadurch mit Silberionen in einer beliebig regulierbaren Konzentration von z. B. 25—500 γ je Liter und mehr beladen. Die Silberionen vernichten die im Wasser vorhandenen Keime; das Wasser wird aber dadurch nicht nur steril, sondern behält auf längere Zeit sogar eine desinfizierende Wirkung. Solche katadynisierten Wässer verwenden manche Brauereien als letztes Ausspritzwasser an den Flaschenwaschmaschinen.

[A. 13]