



Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften

Studiengang Lebensmitteltechnologie

SS 2013 – WS 2013/14

**„Untersuchungen zur Bierklärung/-stabilisierung
mittels Klärseparator unter Einsatz von
Flockungsmitteln“**

Masterarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science (M. Sc.)

Verfasser: Titus Richartz

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Klaus Zimmer

Dr.-Ing. Jürgen Schöber

URN: urn:nbn:de:gbv:519-thesis2013-0115-3

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei dem Geschäftsführer der fermtec GmbH Herrn Dr.-Ing. J. Schöber für das interessante Thema und die außerordentlich gute Betreuung bedanken.

Herrn Dr. Axel Fleischer (fermtec GmbH, Berlin) und Frau Susann Tietz (GNF e. V., Berlin) gilt mein ganz besonderer Dank für die Unterstützung bei den praktischen Versuchen, für die Hilfe bei der Auswertung der Ergebnisse und für die Korrektur dieser Arbeit.

Für Anregungen, Tipps und ein überaus freundliches Arbeitsklima während der gesamten Masterphase bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der fermtec GmbH.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meiner betreuenden Lehrkraft Herrn Prof. Dr.-Ing K. Zimmer für die fachliche Betreuung vonseiten der Hochschule und für die Bewertung dieser Arbeit.

ABSTRACT (D)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Bierklärung und -stabilisierung mittels Klärseparator und unter Einsatz von Kieselsol durchgeführt. Zur Vorbereitung von Scale-up-Versuchen wurden Laboruntersuchungen durchgeführt bei denen der Separator durch eine Laborzentrifuge simuliert wurde. Anhand von Trübungsmessungen wurden die Versuchsbiere auf Klärgrad und kolloidale Stabilität untersucht. Um die Auswirkung der Kieselsolbehandlung auf grundlegende Biereigenschaften zu bewerten, wurden sogenannte „globale“ Bierparameter bestimmt. Die Untersuchungen zeigten, dass durch das angewandte Verfahren in den Scale-up-Versuchen nicht der für eine Glanzfeinheit erforderliche Trübungswert $T_{20} < 1$ EBC-TE erreicht wurde. Für das Erreichen des Verfahrensziels ist eine nachfolgende Filtration einzuplanen. Das eingesetzte Kieselsol (Köstrosol® 0515) zeigte eine Stabilisierungswirkung, die hauptsächlich proteinseitig erfolgte. Das behandelte Bier entsprach jedoch auch bei höheren Kieselsoldosagen nicht den Richtwerten für ein normal stabilisiertes Bier (AKT < 40 EBC-TE), wobei die höchste Trübungsabnahme beim AKT von 46 EBC-TE, auf einen Endwert von 65 EBC-TE, bei einer Kieselsoldosage von 270 ml/hl bestimmt wurde. Bei einer, für eine Kieselsolanwendung üblichen, Dosage von 100 ml/hl des verwendeten Kieselsols wurden keine negativen Auswirkungen auf grundlegende Biereigenschaften festgestellt.

ABSTRACT (E)

This paper focuses on beer clarification and stabilization by a centrifugal separator using silica sol. In preparation of scale-ups, laboratory tests were performed in which the separator was simulated by a laboratory centrifuge. On the basis of turbidimetry, the degree of clarification and colloidal stability of the tested beers were examined. To evaluate the impact of silica sol treatment on basic beer properties, so-called “global” beer parameters were determined. Investigations showed that in the scale-ups the value required for beer clarity ($T_{20} < 1$ EBC turbidity units) was not achieved by the applied process. To achieve process objectives a subsequent filtration is required. The silica sol employed in experiments (Köstrosol® 0515) showed a stabilizing effect which mainly affected protein fraction. However, beers treated with high dosages of silica sol did not match the target value of a normal stabilized beer (alcohol chill test < 40 EBC turbidity units). The highest decrease in turbidity performing the alcohol chill test was 46 EBC turbidity units, to a final value of 65 EBC turbidity units, at a dosage of silica sol of 270 ml/hl. At a usual dosage of 100 ml/hl of the used silica sol no negative effects on basic beer properties were found.

INHALTSVERZEICHNIS

1 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	8
2 STAND DER KENNTNIS	9
2.1 ZUR TRÜBUNGSPROBLEMATIK IM BIER.....	9
2.1.1 EINORDNUNG DER TRÜBUNGSPROBLEMATIK IN DEN PROZESS DER BIERHERSTELLUNG.....	9
2.1.2 DER UNTERSCHIED ZWISCHEN BIERKLÄRUNG UND BIERSTABILISIERUNG.....	10
2.1.3 TRÜBUNGSVERURSACHER.....	12
2.1.4 DIE KOLLOIDALE TRÜBUNG DES BIERES.....	13
2.1.5 TRÜBUNGSMESSUNG.....	17
2.1.6 METHODEN ZUR BEWERTUNG DES TRÜBUNGSPOTENZIALES EINES BIERES UND DER WIRKSAMKEIT VON STABILISIERUNGSMAßNAHMEN	18
2.2 GEBRÄUCHLICHE VERFAHREN ZUR BIERKLÄRUNG UND -STABILISIERUNG	20
2.2.1 KLÄRUNG.....	20
2.2.1.1 Die natürliche Klärung während der Kaltlagerphase	20
2.2.1.2 Klärfiltration mittels Kieselgur	21
2.2.1.3 Kieselgurproblematik	23
2.2.1.4 Der Einsatz von Klärseparatoren.....	25
2.2.2 KOLLOIDALE STABILISIERUNG	27
2.2.2.1 Kieselgel.....	27
2.2.2.2 PVPP	29
2.3 KIESELSOL ZUR BIERKLÄRUNG UND -STABILISIERUNG	31
2.3.1 CHARAKTERISIERUNG VON KIESELSOLEN UND IHRE WIRKUNGSWEISE	31
2.3.2 KIESELSOL ALS KLÄRHILFE WÄHREND DER KALTLAGERUNG UND DER POSITIVE EINFLUSS AUF FILTRIERBARKEIT UND KOLLOIDALE STABILITÄT	33
2.3.3 DIE BEURTEILUNG VERSCHIEDENER KIESELSOLE HINSICHTLICH KLÄR- UND STABILISIERUNGSWIRKUNG	35
3 MATERIAL UND METHODEN.....	39
3.1 VERSUCHE ZUR BIERSTABILISIERUNG IM LABORMARSTAB.....	39
3.1.1 HERSTELLUNG EINES PILSENER BIERES.....	39
3.1.2 BIERSTABILISIERUNG MIT KIESELGEL UND PVPP	39

3.1.3 BIERSTABILISIERUNG MIT KIESELSOL.....	41
3.2 SCALE-UP-VERSUCHE.....	42
3.2.1 VERFAHRENSABLAUF	42
3.2.2 SCALE-UP-VERSUCH 1	44
3.2.3 SCALE-UP-VERSUCH 2	45
3.2.4 FILTRATIONSSTRECKE SCHICHTENFILTER.....	46
3.2.5 FILTRATIONSSTRECKE BRAUEREI LANDSBERG	46
3.3 BIERANALYSE	47
3.3.1 ANALYSEN ZUR BEWERTUNG DER KOLLOIDALEN STABILITÄT MITTELS TANNOMETER	47
3.3.1.1 Trübungsmessung (20 °C und 0 °C)	47
3.3.1.2 Alkohol-Kälte-Test (AKT) nach Chapon.....	47
3.3.1.3 Tannoide	48
3.3.1.4 Proteinische Empfindlichkeit	49
3.3.2 BESTIMMUNG DER „GLOBALEN“ BIERPARAMETER.....	49
3.3.2.1 Zellzahl.....	49
3.3.2.2 Bittereinheiten.....	49
3.3.2.3 Farbe.....	50
3.3.2.4 Refraktionsanalyse	50
3.3.2.5 pH-Wert.....	50
3.3.2.6 Schaumbestimmung nach Nibem	51
3.4 STATISTISCHE BEWERTUNGSGRUNDLAGE DER MESSUNGEN.....	51
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	52
4.1 ERGEBNISSE.....	52
4.1.1 VERSUCHE ZUR VERFAHRENSENTWICKLUNG IM LABORMAßSTAB	52
4.1.1.1 Versuche zur Bierstabilisierung mit Kieselgel und PVPP	52
4.1.1.2 Versuche zur Bierstabilisierung mit Kieselsol	54
4.1.1.3 Anwendungsaspekte im Hinblick auf die Scale-up Versuche	56
4.1.2 SCALE-UP-VERSUCHE ZUR KLÄR- UND STABILISIERUNGSWIRKUNG MIT SEPARATOR UND KIESELSOL	57
4.1.2.1 Allgemeine Angaben zu den Versuchen	57
4.1.2.2 Ergebnisse des 1. Versuchs	58
4.1.2.3 Ergebnisse des 2. Versuchs	65
4.2 DISKUSSION.....	70

<u>5</u>	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>74</u>
<u>6</u>	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	<u>76</u>
<u>7</u>	<u>TABELLENVERZEICHNIS</u>	<u>81</u>
<u>8</u>	<u>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</u>	<u>83</u>
<u>9</u>	<u>ANHANG</u>	<u>I</u>

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AKT	Alkohol-Kälte-Test nach Chapon
CIP	<i>cleaning in place</i>
EBC	<i>European Brewery Convention</i>
EBC-TE	EBC-Trübungseinheiten
EK	Entkeimung
KZE	Kurzzeiterhitzung
MEBAK	Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Unit</i>
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
w/V	Massenkonzentration
ZKT	zylindrokonischer Tank

1 Problemstellung und Zielsetzung

Abgesehen von einigen ausgewählten Biersorten, wie z. B. Keller- oder Zwickelbieren oder anderen Spezialbieren, die ungeklärt vertrieben werden, ist die sogenannte Glanzfeinheit (Trübungsfreiheit) eines der wichtigsten Qualitätsparameter eines klar filtrierten Bieres. Darüber hinaus erwartet der Verbraucher, dass sich das Bier innerhalb der Mindesthaltbarkeit nicht verändert. Um diese Anforderungen auch über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten, sind Bierklärung und -stabilisierung unverzichtbare Prozesse im Rahmen der Bierherstellung.

Der derzeitige Stand der Technik zur Erhaltung eines glanzfeinen Bieres sieht in den meisten Brauereien eine ausgedehnte Kaltlagerung und den Einsatz spezieller Filterhilfs- und Stabilisierungsmittel, wie Kieselgur, Kieselgel und PVPP, innerhalb des Prozessschrittes der Filtration vor. So können ausgedehnte Mindesthaltbarkeiten (> 12 Monate) erreicht werden.

In der letzten Zeit wurde der Einsatz der Kieselgurfiltration in Brauereien kritisch hinterfragt. Neben der potenziellen Gesundheitsgefährdung von Kieselgurstaub, führen immer neue Auflagen dazu, dass die Entsorgung der gebrauchten Gur in den nächsten Jahren schwieriger und vor allen Dingen teurer werden könnte. Dies trägt dazu bei, dass sich die Bestrebungen in den letzten Jahren verstärkten, auf Kieselgur als Filterhilfsmittel zu verzichten.

Den Rahmen der vorliegenden Arbeit bildet ein Forschungsprojekt der fermtec GmbH (Berlin), der GNF e.V. (Berlin) und der Brauerei Landsberg GmbH. Das Projekt setzt sich als Ziel ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Kieselgurfiltration durch einen Separator als Hauptklärstufe ersetzt wird. Trübungsbildende Komponenten sollen durch ein Flockungsmittel (Kieselsol) im Bier agglomeriert werden und nach einer kurzen Inkubationszeit durch den Separator aus dem Bier entfernt werden. Zur Abtrennung eventueller Resttrübungen soll nur ein Sicherheitsfilter nötig sein, bei dem auf den Einsatz von Filterhilfsmitteln verzichtet wird. Die Kieselsolapplikation soll am Anfang der Kaltlagerphase erfolgen und diese verkürzt werden, da eine mehrtägige Sedimentation von Trubstoffen unter technologischen und ökonomischen Gesichtspunkten unnötig erscheint.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zunächst, die Klär- und Stabilisierungswirkung von Kieselsol in Laborversuchen zu bewerten und Erkenntnisse für die Durchführung eines großtechnischen Versuchs (Scale-up) zu gewinnen. Hier können die Untersuchungen anknüpfend an Arbeiten, die während des Projekts bereits getätigt wurden, erfolgen. Im anschließenden Scale-up soll dann der Separator als Hauptklärstufe bewertet und die kolloidale Stabilität des Versuchsbieres untersucht werden. Darüber hinaus soll der Einfluss der Kieselsolanwendung auf grundlegende Bierparameter (Farbe, Schaum etc.) geprüft werden.

2 Stand der Kenntnis

2.1 Zur Trübungsproblematik im Bier

2.1.1 Einordnung der Trübungsproblematik in den Prozess der Bierherstellung

Biere unterliegen gewissen Qualitätsanforderungen, die für den Konsumenten im Rahmen einer bestimmten Mindesthaltbarkeit von Bedeutung sind. Das Bier muss biologisch und kolloidal stabil sein, d. h. es darf im angegebenen Zeitraum keine Trübung aufweisen (man spricht von Glanzfeinheit), es muss eine bestimmte Schaumhaltbarkeit besitzen und weitgehend sensorisch (Geruch, Geschmack, Farbe etc.) stabil sein. Die meisten Biere, die hierzulande über den Einzelhandel vertrieben werden, haben eine Mindesthaltbarkeit von 6 Monaten. Die erforderlichen Haltbarkeiten können aber je nach Biertyp (bzw. Vertriebsweg) variieren und zwischen wenigen Wochen und mehr als einem Jahr schwanken. Mögliche Haltbarkeitsstufen verschiedener Biertypen nach Annemüller und Manger (2011) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Mögliche Haltbarkeitsstufen der Biere (nach Annemüller und Manger, 2011)

Biertyp	Unfiltrierte Kellerbiere	Lokale Biere	Hefe- weizen	Regional- biere	Überregionalbiere		Export- biere
Erforderliche biologische Haltbarkeit und kolloidale Stabilität	≤ 6 Wochen	1 - 2 Monate	≥ 3 Monate	≥ 3 Monate	≥ 6 Monate	≥ 9 Monate	≥ 12 Monate

Zur Herstellung eines blanken, kolloidal stabilen und biologisch haltbaren Bieres sind während der Produktion besondere technologische Prozesse notwendig. Diese können in ihrer Verfahrensausführung betriebsspezifisch variieren. Je nach Anforderung an die Mindesthaltbarkeit des jeweiligen Bieres müssen die einzelnen Verfahrensschritte angepasst werden.

Die zwei wesentlichen Schritte zur Herstellung eines, über einen längeren Zeitraum, glanzfeinen Bieres sind die Bierklärung und die chemisch-physikalische (sog. kolloidale) Stabilisierung. Diese beiden Verfahrensschritte werden oft parallel betrieben, z. B. während der Filtration, sind aber als zwei getrennt voneinander ablaufende Vorgänge zu betrachten, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher erläutert werden.

Die Maßnahmen zur Klärung und Stabilisierung des Bieres fangen mit dem fertig vergorenen und ausgereiften Unfiltrat an und enden mit dem fertig filtrierten, blanken und kolloidal stabilisierten Filtrat kurz vor der Abfüllung. Dabei sind die Maßgaben des deutschen

Reinheitsgebotes zu beachten, die im „Vorläufigen Biergesetz“ gesetzlich geregelt sind. Danach dürfen als Klärmittel für Bier „... nur solche Stoffe verwendet werden, die mechanisch oder adsorbierend wirken und bis auf gesundheitlich, geruchlich und geschmacklich unbedenkliche, technisch vermeidbare Anteile wieder ausgeschieden werden“ (Vorläufiges Biergesetz, 1993). Gängige Verfahren bestehen meistens aus einer Vorklärung im ZKT (Kaltlagerung), einer mehrstufigen Filtration unter Einsatz von Klär- und Stabilisierungsmitteln (Kieselgur, Kieselgel, PVPP), einer Polier- oder Entkeimungsfiltration und/oder einer thermischen Behandlung (Annemüller und Manger, 2011). Mögliche Verfahrenskombinationen zur Herstellung eines glanzfeinen Bieres sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Auf die meisten der angeführten Prozessstufen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch detaillierter eingegangen.

Tabelle 2: *Verfahrenskombinationen und Teilprozessstufen zur Erzeugung eines blanken, kolloidal stabilen und biologisch haltbaren Bieres (Annemüller und Manger, 2011)*

Vorklärung	Klärfiltration	Kolloidale Stabilisierung	Biologische Haltbarmachung und Polierfiltration
Kaltlagerung im ZKT			EK-Schichtenfiltration
PVPP und/oder Kieselgel + Kaltlagerung im ZKT bzw. im separaten Klärtank	Kuchen- bzw. Anschwemmfiltration mit Kieselgur und anderen Filterhilfsmitteln bzw. mittels Separation und Crossflow-Filtration	Kieselgel in Verbindung mit der Kieselgurfiltration oder in vorgeschalteter Klärstufe und/oder PVPP-Filtration + Trapfiltration	Vorfiltration mit Tiefenfilterkerze oder Tiefenfiltermodul und Membranfiltration
Kaltlagerung im ZKT + Separation			Thermische Behandlung mit KZE oder Tunnelpasteur

2.1.2 Der Unterschied zwischen Bierklärung und Bierstabilisierung

Bei der Bierherstellung muss zwischen Trübungen unterschieden werden, die im noch unfiltrierten Bier auftreten und solchen, die erst während der Lagerung im blank filtrierten und bereits abgefüllten Bier entstehen können. Die Art der Trübung und ihre Verursacher können in beiden Fällen ganz verschieden sein. Neben den Stoffen, die im Unfiltrat unmittelbar eine Trübung bilden, müssen also auch Stoffe entfernt werden von denen ein Trübungspotenzial ausgeht und die erst im filtrierten Bier an der Trübungsbildung teilnehmen (Steiner et al., 2011). Im Prozess der Bierproduktion übernehmen die Verfahrensschritte Klärung und Stabilisierung diese Aufgaben. Zur Abgrenzung der Begrifflichkeiten werden beide Bezeichnungen im Folgenden kurz erläutert.

Die Bierklärung

Bei der Bierklärung werden alle aktuell im Bier befindlichen Trubstoffe, die visuell und durch Trübungsmessung erfassbar sind, durch physikalische oder auch chemische Prozesse entfernt. Nach Annemüller und Manger (2011) erfolgt die Bierklärung in mehreren Stufen und kann in natürliche Bierklärung, künstliche Klärung und Polier- oder Entkeimungsfiltration getrennt werden. Hierbei werden die Trubstoffe durch Sedimentation oder mechanische Trennverfahren, wie Filtration und Separation und ggf. unter Einsatz von adsorptiv wirkenden Klärmitteln aus dem Bier entfernt. Durch adsorptive Prozesse ist die Bierklärung auch immer mit einem positiven Einfluss auf die kolloidale Stabilität verbunden.

Die kolloidale Bierstabilisierung

Die Frage der kolloidalen Bierstabilisierung gewann erst 1989 an übergeordneter Bedeutung, nachdem eine verpflichtende Kennzeichnung von Fertigpackungen mit Mindesthaltbarkeitsdatum eingeführt wurde (Anger, 1995). Bei der Bierstabilisierung werden durch den gezielten Einsatz von Adsorptionsmitteln (z. B. Kieselgel, PVPP) während oder nach der künstlichen Klärung potenzielle Trübungsbildner entfernt, die unter bestimmten Bedingungen Trübungen im filtrierten und abgefüllten Bier verursachen können. Diese Trübungen werden durch Oxidations- und Alterungsprozesse verursacht und bestehen meistens aus Protein-Gerbstoff-Komplexen. Stabilisierungsmaßnahmen können entweder protein- oder gerbstoffseitig oder als Kombination erfolgen. Außerdem kann eine erhöhte Stabilität durch Sauerstoffreduktion im Herstellungsprozess erreicht werden (Annemüller und Manger, 2011).

In Tabelle 3 sind einige wesentliche Aspekte der Begrifflichkeiten aufgeführt.

Tabelle 3: Der Unterschied zwischen Bierklärung und Bierstabilisierung

	Klärung	Stabilisierung
Ziel	Entfernung aller aktuell im Bier vorhandenen Trubstoffe zur Erzeugung eines glanzfeinen Bieres	Erhaltung des durch die Bierklärung erzeugten trubstofffreien Zustandes (Glanzfeinheit) innerhalb des MHDs
Zielbereiche	Partikeltrübungen (Hopfenharze, Hefen etc.) und auch kolloidale Bereiche (Kältetrübung)	kolloidales Gefüge
Wege & Mittel	mechanische Entfernung der Trubfracht (z. B. durch Separatoren, Cross-flow-Filtration, Kieselgurfiltration)	<ul style="list-style-type: none"> • Einsatz von Stabilisierungsmitteln: • gerbstoffseitig: PVPP • proteinseitig: überwiegend Kieselgele

2.1.3 Trübungsverursacher

In der Literatur werden eine ganze Reihe von Substanzen beschrieben, die entweder unmittelbar oder durch Wechselwirkung miteinander Biertrübungen verursachen können. Dabei kann zunächst zwischen biologischen und nichtbiologischen Trübungen unterschieden werden. Der Anteil der biologischen Trübung sollte im Wesentlichen nur durch die verwendete Gärhefe bestimmt sein, wobei aufgrund von Infektionen auch andere Mikroorganismen (Fremdkeime) Trübungen verursachen können. Nichtbiologische Trübungsbestandteile können aus hochmolekularen Kohlenhydraten (α - und β -Glucane), Proteinen, Polyphenolen (Gerbstoffen), Calciumoxalaten, Hopfenharzen und Schwermetallen bestehen (Annemüller und Manger, 2011). Des Weiteren werden Staubpartikel, Etiketten-, Reinigungsmittel- und Filterhilfsmittelreste als Trübungsverursacher beschrieben, die nicht nur eine trübungsbildende, sondern auch eine trübungsauslösende Wirkung haben können (Steiner et al., 2011).

Die Trübungsverursacher unterscheiden sich darüber hinaus durch ihre Teilchengröße und können nach Annemüller und Manger (2011) in grob (partikulär), kolloidal und molekular dispergierte Stoffe unterteilt werden. Zu den grob dispersen Stoffen gehören Hefen und Fremdkeime, koaguliertes Eiweiß und andere Heißtrubbestandteile. Diese Stoffe sind mikroskopisch erkennbar ($\geq 0,1 \mu\text{m}$) und lassen sich gut durch Sedimentation und entsprechende Filtersysteme entfernen. Zu den kolloidal dispergierten Stoffen gehören u. a. Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen (Kühltrub), Hopfenharze und hochmolekulare α - und β -Glucane. Diese Trubstoffe weisen Teilchengrößen von 0,001 bis $0,1 \mu\text{m}$ auf, sind visuell durch die von ihnen verursachte Trübung sichtbar und messtechnisch im Streulicht zu erfassen. Molekular dispergierte Stoffe $\leq 0,001 \mu\text{m}$ hingegen sind nicht sichtbar, liegen in vollständig gelöstem Zustand vor und sind nicht durch die gängigen Filtrationssysteme zu entfernen.

2.1.4 Die kolloidale Trübung des Bieres

Wird ein blank filtriertes und abgefülltes Bier über längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert, verliert es unausweichlich seine Glanzfeinheit und es bildet sich eine Trübung. Diese Trübung ist auf den kolloidalen Charakter des Bieres zurückzuführen und nennt sich Dauertrübung. Die Zeitspanne bis zur Entstehung dieser Dauertrübung wird als „nichtbiologische Haltbarkeit/Stabilität“ oder auch „kolloidale Stabilität“ bezeichnet (Annemüller und Manger, 2011).

Die Zusammensetzung kolloidaler Trübungen kann laut Literaturangaben stark schwanken (Tabelle 4). Dies deutet darauf hin, dass die Ursachen für eine Trübungsbildung sehr unterschiedlicher Natur sein können. Die Schwankungen sind vermutlich auch auf die unterschiedliche Rohstoffzusammensetzung der verschiedenen Biere, sowie auf durchgeführte Stabilisierungsmaßnahmen zurückzuführen (Annemüller und Manger 2011, Pöschl, 2009).

Tabelle 4: Die prozentuale Zusammensetzung kolloidaler Biertrübungen nach verschiedenen Literaturangaben (nach Annemüller und Manger, 2011)

Proteine [%]	40	58 – 77	40 – 76	25 – 75	45 – 65	15 - 45
Polyphenole [%]	45	17 – 55	17 – 55	20 – 50	30 – 45	1 - 3
Kohlenhydrate [%]	2 – 4	2 – 12,4	3 – 13	2 – 10	2 – 4	50 - 80
Asche [%]	1 – 3	2 – 14		1 – 3	1 – 3	

Als Vorläufer der Dauertrübung wird die sogenannte Kältetrübung angesehen (Chapon, 1968). Die Kältetrübung beschreibt die Eigenschaft eines Bieres, bei niedrigen Temperaturen (etwa 0 °C) Trübungen auszubilden, die sich bei Erwärmung (20 °C) wieder auflösen. Nach längerer Zeit geht die Kältetrübung in eine Dauertrübung über. Entscheidenden Einfluss auf die Entstehung dieser Dauertrübung im abgefüllten Bier haben verschiedene Faktoren, wie z. B. die Lagertemperatur, der Gesamtsauerstoffgehalt, die Intensität von bereits erfolgten Oxidationsprozessen von Bierinhaltsstoffen, der Gehalt an Schwermetallionen, oder die Intensität von Lichteinwirkung und Bewegung auf das Bier (Annemüller und Manger 2011; Steiner et al., 2011). Um die Bildung der Dauertrübung zu verhindern und eine kolloidale Stabilität über mehrere Monate zu erreichen, müssen durch gezielte Stabilisierungsmaßnahmen potenzielle Trübungsverursacher aus dem Bier entfernt werden.

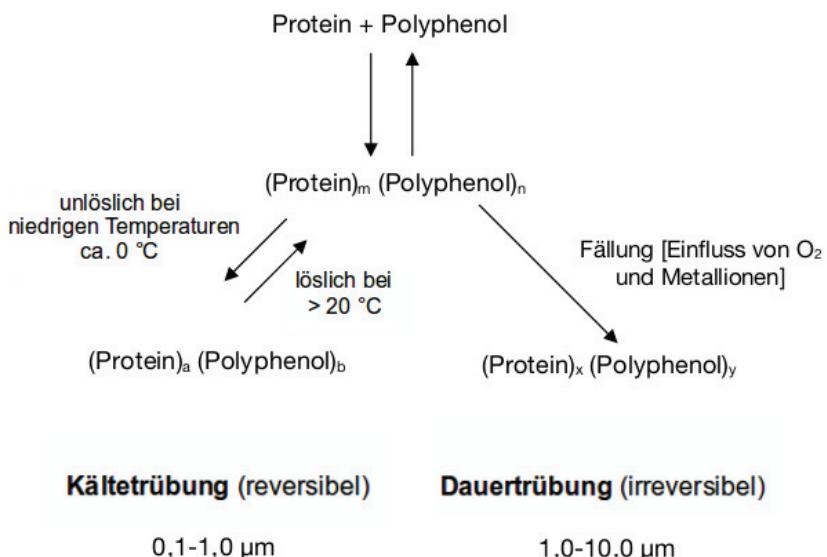


Abbildung 1: Komplexbildung zwischen Proteinen und Polyphenolen bei Kälte- und Dauertrübung (nach Guzman et al., 1999)

Als Ursache für die Bildung kolloidaler Trübungen wird in erster Linie die Konzentration von Eiweißen (Proteinen) und kondensierten Gerbstoffen (Polyphenolen) und ihre Reaktion miteinander angesehen (Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen). Kohlenhydrate (α - und β -Glucane) und Metallionen können ebenfalls an der Trübungsbildung teilnehmen, spielen aber eine vergleichsweise untergeordnete Rolle (Annemüller und Manger 2011, Pöschl, 2009). In Abbildung 1 ist der Reaktionsmechanismus der Komplexbildung von Proteinen und Polyphenolen im Bier nach dem Modell von Guzman et al. (1999) schematisch dargestellt. Hier wird auch der Unterschied zwischen den Charakteristika von Kälte- und Dauertrübung deutlich. Bei der Kältetrübung sind die gebildeten Komplexe zunächst nur bei niedrigen Temperaturen unlöslich. Die Komplexe können jedoch im Laufe der Bieralterung dauerhaft unlöslich werden und in eine Dauertrübung übergehen.

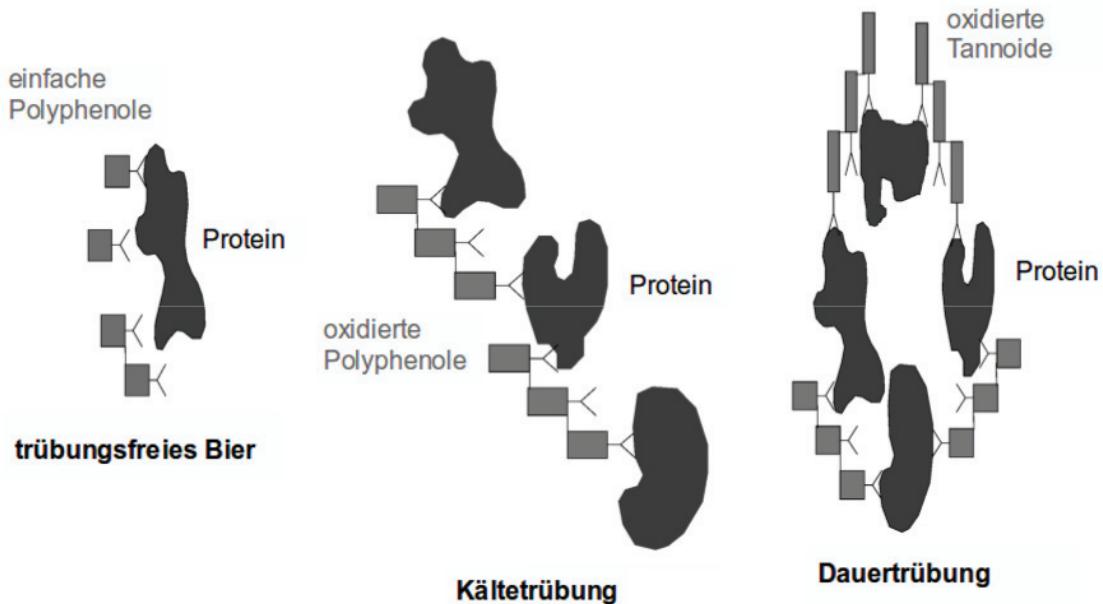


Abbildung 2: Die Entstehung von Kälte- und Dauertrübung durch Komplexbildung von Proteinen und Polyphenolen (nach Rehmanji et al., 2005)

Ein anderes Modell der Bildung von Dauer- und Kältetrübung zeigt Abbildung 2. Danach sind einfache Polyphenole allein nicht in der Lage eine Trübung im Bier zu bilden. Durch Oxidation und Polymerisation können sie aber mit Proteinen durch Quervernetzung Komplexe bilden, die bei niedrigen Temperaturen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) unlöslich werden, wodurch eine Trübung ausgebildet wird. Durch die Ausbildung weiterer Bindungen können Tannoide die Komplexe weiter vernetzen und es entsteht eine Dauertrübung, bei der die Verbindungen auch bei höheren Temperaturen unlöslich sind. Welche Bindungen bei der Komplexbildung tatsächlich eine Rolle spielen scheint noch nicht vollständig geklärt zu sein, wobei vermutet wird, dass hydrophobe und ionische Wechselwirkungen dem Mechanismus zugrunde liegen.

Tabelle 5: Einige Charakteristika trübungsrelevanter Proteine und Polyphenole (nach Annemüller und Manger, 2011)

	Proteine	Polyphenole
Ursprung	Malz	Malz und Hopfen
Struktur	hoher Prolinegehalt	Catechine mit hohem Kondensationsgrad
Molekülmasse	16 000 bis 30 000 Dalton	< 2000 Dalton

Bei den im Bier befindlichen Proteinen und Polyphenolen sind nicht alle trübungsrelevant. In Tabelle 5 sind einige Eigenschaften aufgeführt, die für die trübungsaktiven Anteile der beiden Stoffgruppen charakteristisch sind. Der Anteil der trübungssensitiven Proteine am Gesamtprotein im Bier sind sehr gering (< 5 %), wobei die Trübungsneigung mit ihrer Molekularmasse steigt. Die Aminosäure Prolin scheint bei der Neigung eines Proteins zur Teilnahme an einer Trübungsbildung eine besondere Rolle zu spielen, da es die hauptsächliche Bindungsstelle der Polyphenole an Proteine ist. Den Unterschied in der Aminosäurezusammensetzung der Proteine macht man sich auch beim Einsatz von Kieselgel zur proteinseitigen Bierstabilisierung zunutze (siehe Abbildung 3). Schaumpositive Proteine werden vom Kieselgel praktisch nicht entfernt, wohingegen trübungsensitive Proteine um ca. 75 % verringert werden. Der Unterschied der beiden Fraktionen besteht im Prolingehalt, der bei den trübungsaktiven Proteinen dominiert, wobei die Molekulargewichte sich nur geringfügig unterscheiden. Bei den Polyphenolen spielen hauptsächlich Catechine Procyanidin B3, Prodelphinidin B3, Procyanidin C2) eine Rolle bei der Ausbildung von Biertrübungen. Dabei ist die trübungsgebildende Wirkung umso größer, je tiefer der Bier-pH-Wert unter 5 liegt und je mehr freie Hydroxylgruppen vorhanden sind (Annemüller und Manger, 2011).

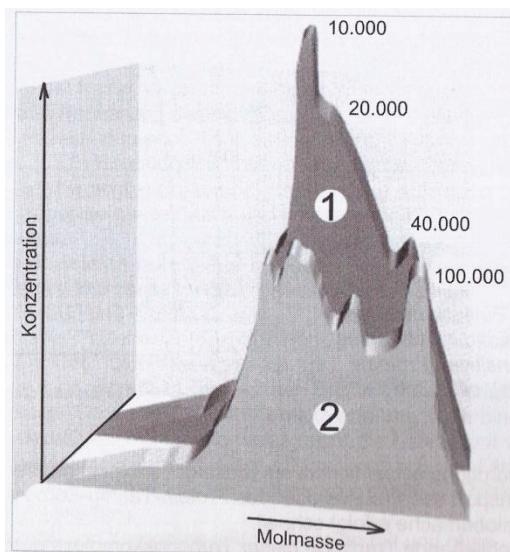


Abbildung 3: Die selektive Entfernung von trübungsaktiven Proteinen durch den Einsatz von Kieselgel (Annemüller und Manger, 2011)

Die Größe der kolloidalen Trübungs partikel im Bier ist nach Annemüller und Manger (2011) vom Protein-Polyphenol-Verhältnis abhängig. Durch Ermittlung der Trübung des Alkohol-Kälte-Tests von Membranfiltraten eines unfiltrierten Bieres wurde gezeigt, dass der größte Teil der Kältetrübung im Größenbereich zwischen 0,05 bis 0,1 µm liegt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Kältetrübung von Membranfiltraten eines unfiltrierten Bieres (Annemüller und Manger, 2011)

Membran-Porendurchmesser [µm]	Unfiltrat	2,5	0,88	0,3	0,1	0,05
Kältetrübung des Filtrates (-8°C) [EBC]*	100	98	101	96	66	16

* EBC: Trübungseinheit, 90°-Messung – bezogen auf die Trübungsstandardflüssigkeit Formazin

2.1.5 Trübungsmessung

Zur quantitativen Bestimmung des Trübungsgrades und Beurteilung der Glanzfeinheit einer Bierprobe werden Messgeräte eingesetzt, mit denen bei einer definierten Temperatur ein Trübungswert ermittelt wird. Durch die kombinierte Messung der Lichtabsorption bei unterschiedlichen Messwinkeln von der geraden Lichtachse (Vorwärts- und Seitwärtsstreuung) kann eine differenzierte Beurteilung der an der Trübung beteiligten Partikel anhand ihrer Partikelgrößen erfolgen. Die sogenannten Vorwärtstrübungen werden bei einem Winkel von 11°- 13° bzw. 25° (der Messwinkel kann je nach Messgerät variieren) gemessen und finden meistens Anwendung bei der Filtrationskontrolle, da sie die Erfassung partikulär dispergierter Stoffe $\geq 1 \mu\text{m}$ (besonders zw. 1 und 1,5 μm) ermöglichen. Die Messung des Streulichtes in einem Winkel von 90° hingegen erfasst hauptsächlich feindisperse kolloidale Trübungen $< 1 \mu\text{m}$, wobei hier die höchste Empfindlichkeit bei einem Partikeldurchmesser von 0,3 μm liegt. Hierdurch sind Trübungen messbar, die nicht durch das menschliche Auge wahrgenommen werden können, da Partikeln mit einem Durchmesser $< 0,1 \mu\text{m}$ (kolloidal dispergierte Stoffe) erfasst werden. Zur Beurteilung der Glanzfeinheit eines filtrierten und stabilisierten Bieres wird in der Regel die 90°-Streulichtmessung angewandt, die überwiegend der Qualitätsbeurteilung des optischen Eindrucks dient (Annemüller und Manger, 2011; Pöschl, 2009). Die im Brauereibetrieb am häufigsten verwendete Trübungseinheit ist „EBC“, die auf der Grundlage der *European Brewery Convention* eingeführt wurde und sich auf den Trübungsstandard Formazin bezieht. Zur Beurteilung der gemessenen Trübungswerte können Richtwerte herangezogen werden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Richtwerte zur Beurteilung der Trübung des Bieres nach EBC, 90°-Messung (Annemüller und Manger, 2011)

Beurteilung	blank	Sollwert für ein sehr gut filtriertes Bier	klar	leicht opalisierend	opalisierend	trüb	stark trüb
EBC-Trübungseinheiten	< 0,2	$\leq 0,3$	0,2 bis 1,0	1,1 bis 2,0	2,1 bis 4,0	4,1 bis 8,0	> 8,0

In Verbindung mit einer Tiefkühlung, mit der eine Erhöhung des Trübungswertes einhergeht (Kältetrübung), ermöglicht die Trübungsmessung sowohl eine Vorhersage über die potenzielle Trübungsneigung einer filtrierten Bierprobe, als auch eine Aussage über die Belastung des Unfiltrats mit trübungsrelevanten Stoffen vor dem Prozessschritt der Filtration (Annemüller und Manger, 2011). Anhand der Trübungswerte des Unfiltrats können so Erkenntnisse über den Einsatz und die Dosierung von Filterhilfs- und Stabilisierungsmitteln gewonnen werden.

2.1.6 Methoden zur Bewertung des Trübungspotenziales eines Bieres und der Wirksamkeit von Stabilisierungsmaßnahmen

Wie schon erwähnt gelten Proteine und Polyphenole als Hauptverursacher kolloidaler Trübungen im filtrierten und abgefüllten Bier. Einzelne Fraktionen dieser Stoffgruppen durch aufwendige analytische Methoden zu identifizieren und quantifizieren macht im Hinblick auf die Bewertung des Trübungspotenziales nur bedingt Sinn. Nicht die Konzentration einzelner trübungsaktiver Stoffe, sondern ihr Zusammenspiel, sowie Umweltfaktoren (z.B. wechselnde Lagertemperaturen, Bewegung, Alterungsprozesse) und vor allen Dingen der Sauerstoffgehalt des abgefüllten Bieres spielen die entscheidende Rolle für die Ausbildung einer Dauertrübung. Diese Einflüsse werden bei der Bestimmung einzelner Substanzen nicht erfasst. Dennoch kann es sinnvoll sein ausgewählte Gruppen von Trübungsbildnern zu quantifizieren, um die Höhe der Dosierung von Stabilisierungsmitteln abzuschätzen oder Aussagen über die Wirksamkeit der durchgeföhrten Stabilisierungsmaßnahmen zu treffen. Darüber hinaus kann eine Bewertung der Kältetrübung eines Bieres, die ja als Vorläufer der Dauertrübung angesehen werden kann, erfolgen (Annemüller und Manger, 2011; Pöschl, 2009; Chapon, 1968). Im Folgenden werden nur einige ausgewählte Verfahren zur Bewertung des Trübungspotenziales bzw. der kolloidalen Stabilität von Bier vorgestellt.

Um die Haltbarkeit eines Bieres zu bestimmen, müsste das abgefüllte und verkaufsfähige Bier unter bestimmten Bedingungen über den Zeitraum der angestrebte Haltbarkeit gelagert und in zeitlichen Abständen auf das Vorhandensein einer Trübung (Kälte- oder Dauertrübung) überprüft werden. Da diese Haltbarkeitstests sehr zeitaufwändig sind, wird die Anwendung von Schnellmethoden zur Vorhersage der Haltbarkeit angestrebt. Um eine sichere Vorhersage über die Haltbarkeit eines Bieres treffen zu können müssen diese Schnellmethoden anhand eines herkömmlichen Haltbarkeitstests geeicht werden.

Die üblichste Methode zur Vorhersage der kolloidalen Stabilität eines stabilisierten Bieres ist der Forciertest. Dabei wird das Bier abwechselnd Warm- und Kaltphasen ausgesetzt (40/0 °C oder 60/0 °C) und nach den jeweiligen Kaltphasen die Trübung gemessen. Es gibt 1/1-, 1/5- und 1/6-Tests (1, 5 oder 6 Warmtage). Der Test wird beendet sobald der Trübungsanstieg 2 EBC-Trübungseinheiten (EBC-TE) beträgt und das Ergebnis in Warmtagen angegeben. Der Zusammenhang zwischen dem Testergebnis und der kolloidalen Haltbarkeit ist für jede Biersorte und jede Brauerei separat zu ermitteln. Die Aussagekraft des Tests scheint fraglich, da die Zeitspanne bis zum Auftreten einer Trübung unter „normalen“ Aufbewahrungsbedingungen (z.B. 20 °C oder bei 6 °C im Kühlschrank) stark variieren kann. Darüber hinaus ist der Test sehr zeitaufwändig und erlaubt daher keine schnellen Qualitätsbewertungen. Die Bestimmung erfolgt im bereits abgefüllten Bier, sodass kein Einfluss

mehr auf die bereits durchgeführte Stabilisierung genommen werden kann (Annemüller und Manger, 2011; Pöschl, 2009).

Ein deutlich schnellerer Test ist der Alkohol-Kälte-Test (AKT) nach Chapon. Durch das, auf der Grundlage von der Theorie von Chapon entwickelte, „Tannometer“ durch die Firma Pfeuffer ist es möglich diesen Test in einer automatisierten Form durchzuführen. Dabei wird das Bier auf -8 °C unter Zusatz von Ethanol abgekühlt, wodurch die reversible Kältetrübung, die im Wesentlichen durch Protein-Gerbstoff-Komplexe verursacht wird, gebildet wird. Der Zusatz von Alkohol vermindert die Löslichkeit dieser Komplexe und beschleunigt die Trübungsbildung. Der Test ist sehr schnell durchzuführen (40 Minuten) und erlaubt Voraussagen über die zu erwartende Dauertrübung eines Bieres, die mit Voraussagen aus dem Forciertest korrelieren. Annemüller und Schnick (1998) stellten ein Bewertungsschema für das Trübungspotenzial eines Bieres und die zu erwartende kolloidale Haltbarkeit auf der Grundlage des Alkohol-Kälte-Tests auf (Tabelle 8). Die in der Tabelle dargestellten Daten werden in der vorliegenden Arbeit als Richtwerte für ein geklärtes und kolloidal stabilisiertes Bier bei der Bewertung eigener Versuche herangezogen.

Tabelle 8: Vorläufiges Bewertungsschema für das Trübungspotenzial aus einer Kältetrübung (modifiziert nach Annemüller und Schnick, 2011)

Charakteristik des Bieres	Ausgangstrübung, 20 °C [EBC] *	AKT [EBC] *	Trübungszunahme [EBC] *	Haltbarkeitserwartung
Hoch stabilisiertes, lang haltbares, exportfähiges Bier	< 1	< 20	< + 20	> 9 Monate
Sehr gut stabilisiertes Bier	< 1	< 30	< + 30	> 6 Monate
Normal stabilisiertes Bier	< 1	< 40	< + 40	> 3 Monate

* gemessen mit dem Tannometer

Mit Hilfe des Tannometers ist es ebenfalls möglich, eine automatisierte Messung trübungsrelevanter Stoffgruppen vorzunehmen. Die als proteinische Empfindlichkeit bezeichnete Methode bestimmt anhand des Trübungswertes indirekt eine Entsprechung einer Proteinfaktion, die besonders sensitiv auf die Zugabe von Gerbstoffen reagiert und im Wesentlichen mit den trübungsaktiven Proteinen im Bier korreliert. Darüber hinaus kann die Stoffgruppe der Tannoide bestimmt werden, die wiederum der Anteil der Polyphenole sind, der „empfindliche Proteine“ ausfällen kann. Die Bestimmung des Tannoidgehalts wird durch Fällung mit PVP, einer eiweißähnlichen Substanz („Eiweißattrappe“), bestimmt. Durch die Bestimmungsmethoden wird ein Versuch unternommen, das Biergefüge auf stofflicher Basis zu charakterisieren. Hierbei handelt es sich um indirekte operationale Methoden durch Messung der Trübung und keine direkten stofflichen Bestimmungen (Pöschl, 2009; Kusche, 2005).

2.2 Gebräuchliche Verfahren zur Bierklärung und -stabilisierung

2.2.1 Klärung

2.2.1.1 Die natürliche Klärung während der Kaltlagerphase

Die natürliche Bierklärung beginnt am Ende des Gärprozesses mit Beginn der Kaltlagerung. Mit Abnahme von CO₂-Entwicklung und Turbulenzen im Lagertank lagern sich die Hefezellen langsam zusammen und beginnen zu sedimentieren. Durch die während der Gärung stattfindende Absenkung des pH-Wertes ($\Delta\text{pH} \sim 1$; Annemüller und Manger, 2009) und durch Temperaturabsenkung zu Beginn der Kaltlagerphase kommt es auch zur Ausscheidung von trübungsbildenden Eiweiß-Gerbstoff-Komplexen (Kältetrübung), die sich aneinander, z.B. über Wasserstoffbrückenbindungen, oder an die Hefeoberflächen anlagern und ebenfalls absinken. Durch die natürliche Entfernung dieser kolloidalen Trübungskomplexe findet also auch eine Vorstabilisierung des unfiltrierten Bieres statt.

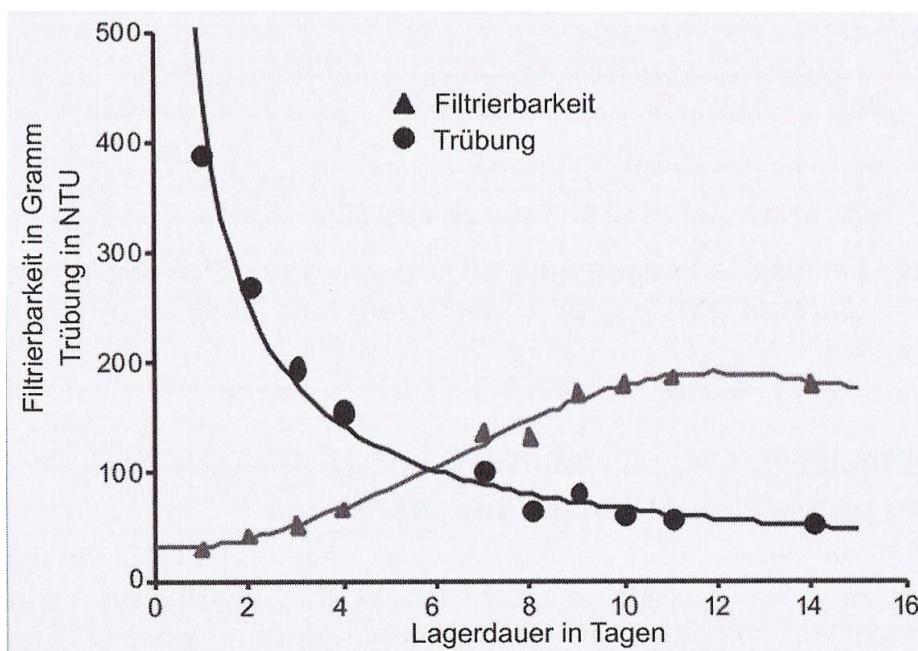


Abbildung 4: Änderung der Filtrierbarkeit und Trübung bei der Kaltlagerung; 1 NTU = 0,25 EBC-TE (Annemüller und Manger, 2011)

Mit der Dauer der Kaltlagerung verringert sich die Trübung des Bieres, was sich auch auf die Filtrierbarkeit auswirkt. Nach Annemüller und Manger (2011) ist nach 6 bis 8 Tagen Kaltlagerung eine gute Filtrierbarkeit erreicht bei Trübungswerten (0°C) von ≤ 20 EBC-TE (Abbildung 4). Für eine gute Vorstabilisierung bei Bieren mit langen Mindesthaltbarkeitsanforderungen (> 3 Monate) sollte die Temperatur während der Kaltlagerung

zwischen -2 bis 0 °C liegen und die Dauer 7 bis 8 Tage betragen (Annemüller und Manger, 2011). Dabei sind Inhomogenitäten im ZKT und die Bildung von „Warmzonen“ zu vermeiden.

Die Kältetrübung ist nach Annemüller und Manger (2011) bei einer Kaltlagerung unter 0 °C bereits nach 6 h ausgebildet. Die Kaltlagerung scheint nur den Nutzen zu haben die Trübungskomplexe, unter Berücksichtigung nicht optimaler Wärmeübertragung im ZKT, zu bilden und diese im ZKT sedimentieren zu lassen, um sie vor der Filtration aus dem Bier entfernen zu können. Dabei spielt einerseits die Hefe eine Rolle, aber auch kolloidale Trübungen (Kältetrübung), die nur sehr langsam sedimentieren (0,5 m/Tag). Eine Relevanz bezüglich der sensorischen Eigenschaften des Bieres konnte der Literatur nicht entnommen werden.

2.2.1.2 Klärfiltration mittels Kieselgur

Kieselgur, oder auch Diatomeenerde, ist ein Filterhilfsmittel, das immer noch als das verbreiteste Filterhilfsmittel im Brauereibetrieb gilt (Annemüller und Manger, 2011). Kieselguren sind die fossilen Überreste einzelliger Kieselalgen und bestehen hauptsächlich aus hydriertem Siliciumdioxid (SiO_2). Der Abbau der Kieselgur erfolgt im Tagebau. Durch verschiedene Prozessstufen der Aufbereitung und Veredelung können unterschiedliche Varianten (getrocknete, kalzinierte, flusskalzinierte) Kieselgur mit unterschiedlichen Klär- und Durchsatzleistungen hergestellt werden. Dabei weisen getrocknete (unkalzinierte) Guren, bei denen die natürliche Porosität (spezifische Oberfläche bis zu $40 \text{ m}^2/\text{g}$) der Diatomeenschalen erhalten bleibt, im Vergleich zu den kalzinierten Guren (1 bis $5 \text{ m}^2/\text{g}$) geringere Durchflussgeschwindigkeiten, aber höhere Trennschärfen auf (Annemüller und Manger, 2011; Kunze, 2011).

Für die Anwendung von Kieselgur als Filterhilfsmittel müssen bestimmte Anforderungen an die Qualitätsparameter der Kieselgur erfüllt sein. Hierbei muss eine Beurteilung aus sensorischer, mikrobiologischer, physikalisch-chemischer und filtrationstechnischer Sicht erfolgen, um Auswirkungen auf die Bierqualität auszuschließen und gute Filtrationsergebnisse zu erreichen (Annemüller und Manger, 2011; Keil, 1997). Bei kalzinierten Guren kann die mikrobiologische Betrachtung meist entfallen, da die Guren bei Temperaturen über 700 °C geglüht werden und als steril anzusehen sind. Dennoch sind Kontaminationen durch Verpackung und Transport nicht auszuschließen (Fischer et al., 1997).

Die Kieselgurfiltration ist die Hauptklärstufe in vielen Brauereien. Die Anwendung von Kieselgur als Filterhilfsmittel erfolgt als Anschwemmung an einen Filtermittelträger (Gewebe oder Schicht). Hierbei kommen oft Anschwemm-Schichtenfilter zum Einsatz. Zum Aufbau einer Filterschicht werden in der Regel Kieselguren verschiedener Spezifitäten (Fein-, Mittel- und Grobgur) in mehreren Teilchargen (1. und 2. Voranschwemmung, laufende Dosierung) auf den Träger aufgetragen (Abbildung 5). Die Anschwemmung muss erfolgen, da die kleinen Partikel der Gur die Trägerschicht bei einer laufenden Dosierung passieren würden. Durch Voranschwemmung vor der eigentlichen Filtration bildet sich ein Filterkuchen (Anschwemmschicht), der auch die kleineren Partikel der Kieselgur zurückhält. Soll das Bier stabilisiert werden, erfolgt die Dosierung der Stabilisierungsmittel (meistens Kieselgel) während der 2. Voranschwemmung. Nach Umstellen von Voranschwemmung auf Bierfiltration dient die laufende Dosierung von Kieselgur dazu, die Durchlässigkeit des Filterkuchens zu erhalten und einen konstanten Volumenstrom zu gewährleisten. Die Filtration bei konstantem Volumenstrom ist notwendig, um Druckstöße am Filtereintritt zu vermeiden, die zu Beschädigungen der Filterkuchenstruktur und Trüblaufen des Bieres führen können. Der konstante Volumenstrom führt zu einem Anstieg der Druckdifferenz (möglichst langsam und konstant) zwischen Filtereintritt und Filterauslauf. Anhand des zeitlichen Anstiegs des Differenzdrucks kann die Filtrierbarkeit des Bieres und der allgemeine Filtrationsverlauf überwacht und eventuelle Störungen im Betriebsablauf angezeigt werden (Annemüller und Manger, 2011; Kunze, 2011).

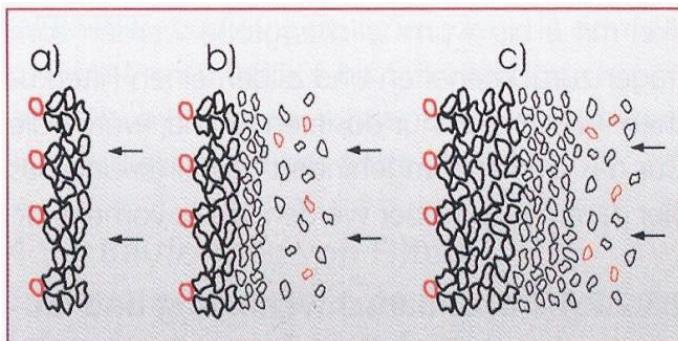


Abbildung 5: Anschwemmung der Kieselgur (Kunze, 2011)

- a) Grundanschwemmung
- b) 2. Grundanschwemmung
- c) laufende Dosierung

Es ist bekannt, dass Kieselgur als Filterhilfsmittel neben der Einkapselungswirkung (Einschluss unerwünschter organischer Partikel im Unfiltrat unter Sicherung der Durchlässigkeit der Filterschicht) und der Siebwirkung auch adsorptive Eigenschaften besitzt und somit einen Beitrag zur Bierstabilisierung leistet. In welchem Umfang die adsorptiven Kräfte wirken ist jedoch nur unzureichend bekannt, da es schwierig ist geeignete Messverfahren anzuwenden,

die Verfälschungen durch den Einfluss der Siebwirkung ausschließen (Fischer et al., 1997). Feinere Guren scheinen aber ein größeres Adsorptionspotenzial zu besitzen als grobe Guren (Schnick et al., 1998). Nach Annemüller und Manger (2011) lassen sich durch den Einsatz von Kieselgur Trübungspartikel bis $\geq 0,3 \mu\text{m}$ abtrennen.

2.2.1.3 Kieselgurproblematik

In den letzten Jahren ist der Einsatz von Kieselguren aufgrund ihres Cristobalitgehaltes und aufgrund von Entsorgungsauflagen kritisch hinterfragt worden (Annemüller und Manger, 2011; Kunze, 2011). Cristobalit, ein kristalliner Bestandteil der Kieselgur, entsteht bei Hochtemperaturprozessen aus Siliciumdioxid (SiO_2) und ist aufgrund des Herstellungsprozesses besonders in groben, flusskalzinierten Guren (bis zu 90 %) enthalten. Ein Einatmen dieser Partikel birgt ein hohes Gefährdungspotenzial und wird neben dem Hervorrufen einer Silikose (Staublunge) als krebsauslösend eingestuft (IARC, 1997; DFG, 1999). Beim Umgang und Transport der Kieselgur sind besondere Sicherheitsmaßnahmen einzuhalten, um Staubentwicklung zu vermeiden und die Gefährdung von Personen auszuschließen. Gleichzeitig gibt es Bestrebungen die Bildung von Cristobalit bei der Kieselgurkalzination zu vermeiden (Schleicher und Ruß, 2008; GERCID, 2004). In suspendiertem Zustand geht von Kieselgur keine Gefahr aus.

Ein weiterer problematischer Aspekt bei der Nutzung von Kieselgur ist die Entsorgung der gebrauchten Gur. Mit Inkrafttreten der neuen Abfallablagerungsverordnung (AbfAblV, 2001) ist die Entsorgung von Kieselgurschlamm auf Deponien der Klasse I und II seit 2005 nicht mehr zulässig und es bleibt nur noch die kostenintensive Deponierung als Sondermüll (Annemüller und Manger, 2011). Eine gangbare Alternative zur Deponierung ist die Ausbringung des Kieselgurschlams auf landwirtschaftlichen Flächen zur direkten Düngung. Nun sollte nach der neuesten Düngemittelverordnung (DüMV, 2012) das gewerbsmäßige Inverkehrbringen von Kieselgurschlamm ab 2014 ganz verboten werden. Diese Regelung wurde inzwischen vom Gesetzgeber wieder zurückgenommen (letzte Neufassung vom 5. Dezember 2012), wobei die Ausbringung der Kieselgur an Auflagen geknüpft wurde (siehe Tabelle 9). Die Unsicherheit hinsichtlich der kostengünstigen Entsorgung bleibt jedoch, auch aufgrund der Auflagen, bei vielen Brauereibetrieben bestehen. Andere Verwertungsmöglichkeiten (z.B. Wiederverwendung durch Regeneration, Verwertung in der Baustoffindustrie) sind meistens unwirtschaftlich oder aufgrund des Nischencharakters in der Praxis ohne Bedeutung (Blümelhuber, 2007).

Tabelle 9 Auflagen für die Ausbringung von Kieselgur im Rahmen der Düngemittelverordnung (Müller et al., 2013)

Auflagen / Bedingung	Interpretation
Partikel kristalliner Kieselsäure mit Durchmesser unter $50 \mu\text{m} \leq 0,1\%$	Der Cristobalitgehalt der einzelnen Kieselgurtypen kann sehr unterschiedlich sein. Rechnerisch kann dieser Gehalt nicht zuverlässig eingehalten werden.
Anteil der Kieselgur im Filtrationsrückstand $\leq 75\%$	Im Einzelfall sind durch diese Regelung Produktverluste hinzunehmen bzw. Alternativen zu suchen.
Siebdurchgang: $\leq 0,10 \text{ mm max. } 0,2\%$, $\leq 0,05 \text{ mm max. } 0,1\%$, $\leq 0,01 \text{ mm max. } 0,005\%$.	Diese Vorgaben sind mit der klassischen Kieselgurmischung schwer einzuhalten.

Es gibt also triftige Gründe auf Kieselgur als Filterhilfsmittel zu verzichten und Verfahren zu entwickeln, mit denen eine kieselgurfreie Bierfiltration möglich ist. Anwendung in Brauereien finden bereits Verfahren, bei denen entweder die Kieselgur durch ein anderes Filterhilfsmittel (z.B. Perlit, Cellulose, Crosspure®) ersetzt wird (Annemüller und Manger, 2011; Boehm et al., 2011; Braun, 2012; Braun et al., 2011, Wackerbauer und Evers, 1997) oder auf einen Einsatz von Filterhilfsmitteln ganz verzichtet wird (z.B. Crossflow-Mikrofiltration) (Annemüller und Manger, 2011; Arndt, 2007; Fillaudeau und Villeneuve d'Ascq, 1999).

Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, ein neues kieselgurfreies Verfahren zur Bierklärung (und Stabilisierung) zu entwickeln, bei dem der Kieselgurfilter durch einen Separator als Hauptklärstufe ersetzt wird.

2.2.1.4 Der Einsatz von Klärseparatoren

Der Einsatz von Separatoren zur Vorklärung des Bieres vor der eigentlichen Filtration findet in einigen Betrieben der Brauindustrie bereits Verwendung. Dabei erfolgt die Separation hauptsächlich zur Entlastung der Filtration durch Abtrennung der Hefe und Vermeidung von sogenannten Hefestößen. Die Trennwirkung von Separatoren wird im Wesentlichen durch die Produkteigenschaften (z.B. Viskosität, Trübstoffkonzentration und Teilchengröße, Dichtedifferenzen zw. Trübstoffen und Fluid) und die Maschinenparameter (Radius und Drehzahl der Trommel, Anzahl der Teller, Tellerdurchmesser, optimierte Fluss- bzw. Strömungsführung), aber auch durch die Verweilzeit der Trübstoffe in der Trennkammer bestimmt. Im Brauereibetrieb müssen Separatoren für den hermetischen Betrieb geeignet sein, da der Betrieb unter Überdruck erfolgen muss, um eine CO₂-Entgasung (Schaumbildung) und Aufnahme von Sauerstoff auszuschließen.



Der Trübstoffaustrag erfolgt in der Regel diskontinuierlich, entweder nach einem programmierbaren Zeitplan, nach Messung der Trübung im Produktablauf oder durch Messung des Füllgrades des Feststoffraumes. Darüber hinaus sollte der Separator für die CIP-Reinigung geeignet sein (Annemüller und Manger, 2011). In Abbildung 6 ist ein Separator der Firma GEA Westfalia Separator Group GmbH dargestellt.

Abbildung 6: Separator der Firma GEA Westfalia Separator Group GmbH (2013)

Die Entwicklung der letzten Jahre führte zu wesentlich verbesserten Trennwirkungen, da immer höhere Drehzahlen erreicht wurden. Genauere Angaben über die Abtrennung trübungsrelevanter Bierinhaltsstoffe sind der Literatur nur schwer zu entnehmen. Dies ist wohl der Tatsache geschuldet, dass nicht nur die Partikelgröße, sondern auch der Dichteunterschied zwischen Feststoff und Fluid maßgeblich für die Trennwirkung ist und außerdem großenunabhängige, adsorptive Prozesse die Abscheidung von Bierinhaltsstoffen mit beeinflussen. Die Abtrennung der relativ großen Hefezellen (um 6 µm) scheint schon länger kein Problem zu sein (Eils, 1999). Kolloidale Trübungen (Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen, α-/β-

Glucane) werden aufgrund ihrer Größe nicht vollständig, aber zu einem nicht unerheblichen Teil durch den Einsatz von Hochleistungsseparatoren entfernt, wobei ein Teil der Abscheidung vermutlich durch Adsorption an die Hefe begünstigt wird.

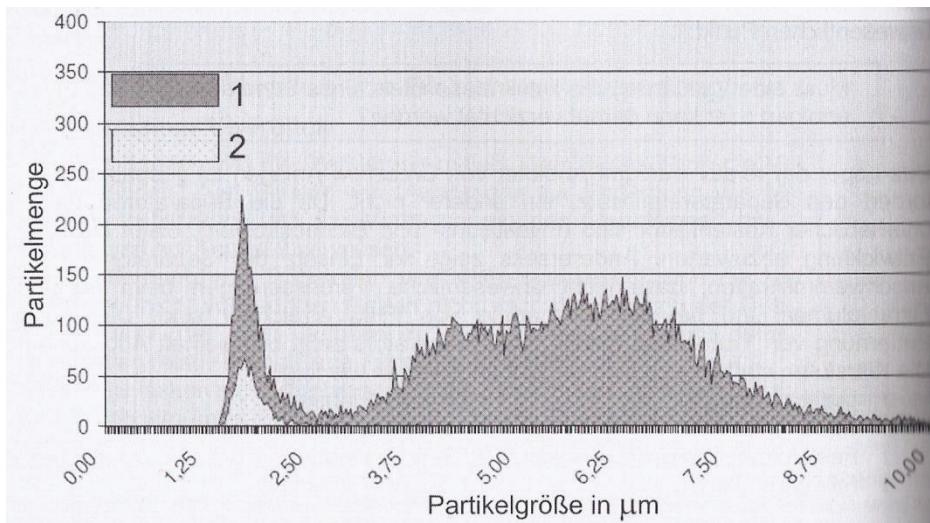


Abbildung 7: Kläreffekt eines Separators; die Partikelverteilung als Funktion der Partikelgröße (nach Annemüller und Manger, 2011)

- 1 Partikelverteilung vor dem Separator
- 2 Partikelverteilung nach dem Separator

Nach Annemüller und Manger (2011) können durch den Einsatz eines Standardseparators Partikel $> 2,5 \mu\text{m}$ und auch etwas kleinere Partikel in der Menge reduziert werden (Abbildung 7). Informationen über die Partikelabtrennung seitens der Hersteller von Separatoren sind in der Regel nur vage und unpräzise. Dies ist wahrscheinlich auch wieder der Tatsache geschuldet, dass der Trenneffekt durch unterschiedliche Produkt- und Maschineneigenschaften vielen Einflussfaktoren unterworfen ist.

2.2.2 Kolloidale Stabilisierung

2.2.2.1 Kieselgel

Das adsorptive Potenzial von Kieselgel wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts entdeckt. In der Bierstabilisierung gelang der Durchbruch durch die Arbeiten von Dr. Karl Raible. Seitdem ist das Kieselgel das am häufigsten angewandte Stabilisierungsmittel für die eiweißseitige Bierstabilisierung (Niemsch, 2000).

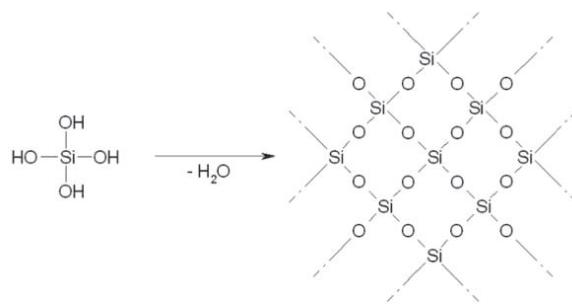


Abbildung 8: Kondensation von Kieselsäure zu einem Kieselsäurehydrogel (nach Braun et al., 2011)

Die Herstellung von Kieselgel erfolgt in zwei Stufen. Zunächst werden gelöste Siliciumverbindungen (Silikate), meistens wird Natriumsilicat (Natronwasserglas) verwendet, mit Schwefel- oder Salzsäure versetzt. Dadurch bilden sich niedermolekulare Kieselsäuremoleküle, die sich unter Abspaltung von Wasser und Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen zu Ketten zusammenlagern. Diese Ausbildung von Polykieselsäuren beschreibt die Bildung eines Kieselsols. Durch weitere Kondensation und Vernetzung der Kieselsäureketten entsteht im weiteren Verlauf der Herstellung ein dreidimensionales Netzwerk mit einer großen inneren Porosität, das sogenannte Kieselsäurehydrogel (Abbildung 8). Anschließend kann aus dem Hydrogel durch Trocknungsprozesse und Vermahlung ein Xerogel hergestellt werden. Hierbei muss die Trocknung so vonstatten gehen, dass die Silanolgruppen, welche die innere Oberfläche besetzen, erhalten bleiben. Sie sind maßgeblich für die adsorptiven Eigenschaften des Kieselgels verantwortlich. Je nach Reaktionsbedingungen (pH, Temperatur etc.) im Herstellungsprozess kann die Feinstruktur des jeweiligen Kieselgels variieren und sich das Kieselgel in den adsorptiven Eigenschaften unterscheiden (Niemsch, 2000).

Für die adsorptiven Eigenschaften eines Kieselgels ist der absolute Gehalt an SiO_2 , die Porosität (Porenvolumen und –durchmesser, innere Oberfläche) und die Anzahl an freien Silanolgruppen maßgebend. Kieselgel wirkt selektiv und bindet nur Proteine, die in ihrer Aminosäurezusammensetzung mit der Aminosäurezusammensetzung von trübungsrelevanten Bierproteinen weitgehend übereinstimmt (Niemsch, 2000). Schaumpositive Proteine verbleiben im Bier, sodass die Schaumhaltbarkeit des Bieres nicht beeinträchtigt wird. Die effektivste

Adsorption der Proteine erfolgt in den Poren, wobei der effektivste Porendurchmesser nach Annemüller und Manger (2011) zwischen 5 und 12 nm liegt. Merkmale von verschiedenen Kieselgelen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Eigenschaften von Kieselgelpräparaten der Fa. Stabifix Brauereitechnik KG (nach Annemüller und Manger, 2011; Niemsch, 2000)

	Stabifix Super Xerogel	Stabifix Extra hydratisiertes Xerogel	Stabifix W Hydrogel
Wasser [%]	9	39	62
SiO ₂ [%]	95	70	40
Porenvolumen [ml/g]	1,2	1,6	1,8
Porendurchmesser [nm]	10	10	10
Innere Oberfläche [m ² /g]	430	520	800
Partikelgröße D ₅₀ [µm]	14	17	20
Permeabilität [mDarcy]	10	30	800
pH-Wert	7	7	3

Der Einsatz von Kieselgel während des Brauprozesses erfolgt in der Regel in Verbindung mit der Kieselgurfiltration (Durchlaufkontaktverfahren). Dabei scheint es vorteilhaft die Dosierung schon während der zweiten Voranschwemmung vorzunehmen. Die Kontaktzeit (ca. 5 Minuten) reicht normalerweise aus, kann aber nach Bedarf in einem vorgeschaltetem Puffertank verlängert werden. Je nachdem welche Kieselgelmodifikation verwendet wird und wie hoch die Anforderungen an die kolloidale Stabilität sind, werden meistens zwischen 30 und 150 g/hL dosiert. Xerogele haben gegenüber Hydrogelen einige Vorteile. Einerseits ist ihr Einsatz wirtschaftlicher, da sie eine bessere Stabilisierungswirkung zeigen und geringere Einsatzmengen für den gleichen Stabilisierungseffekt benötigt werden. Andererseits kann durch den Einsatz fein vermahlener Xerogele die Filtrationsschärfe bei der Kieselgurfiltration erhöht und eine bessere biologische Haltbarkeit erreicht werden. Ein Nachteil gegenüber der Hydrogele ist die Staubentwicklung. Um diese zu vermindern, die positiven Eigenschaften eines Xerogels aber zu erhalten, wurden hydratisierte Kieselgele entwickelt (Annemüller und Manger, 2011; Niemsch, 2000).

Kieselgele sind chemisch inert, im Bier geruchs- und geschmacksneutral und erfüllen die Anforderungen des deutschen Reinheitsgebotes. Aufgrund der positiven Eigenschaften hat sich die Stabilisierung mit Kieselgel als preiswertes Verfahren auch im Ausland gegenüber den dort außerdem möglichen anderen Verfahren der proteinseitigen Stabilisierung (z.B. Tannin, proteolytische Enzyme) durchgesetzt. Häufig wird der Einsatz von Kieselgel durch die Kombination mit PVPP ergänzt, um auch auf der Gerbstoffseite eine Stabilisierung zu erreichen (Annemüller und Manger, 2011; Niemsch, 2000).

2.2.2.2 PVPP

PVPP (Polyvinylpolypyrrrolidon) ist das am meisten verwendete Stabilisierungsmittel für die gerbstoffseitige Bierstabilisierung. Es hat seinen Ursprung in der Entwicklung des PVP (Polyvinylpyrrolidon), einer eiweißähnlichen Verbindung mit der Fähigkeit Polyphenole an sich zu binden, durch die Firma BASF im Jahre 1939 (Pöschl, 2010). Mit der Polymerisation von löslichem PVP zu unlöslichem PVPP und dem ersten Einsatz in Brauereien in den 60er Jahren, wurde PVPP in Deutschland (unter Auflagen) erst ab 1972 als Bierstabilisierungsmittel zugelassen. Das dreidimensional vernetzte, unlösliche PVPP hat in seiner Struktur eine große Ähnlichkeit zu hochmolekularen Proteinen (siehe Abbildung 9) und kann als sogenannte „Proteinattrappe“ trübungsrelevante Polyphenole über die Bildung von Wasserstoffbrücken an sich binden (Abbildung 10). Diese Komplexe sind der Struktur von Protein-Gerbstoff-Verbindungen kolloidaler Biertrübungen sehr ähnlich.

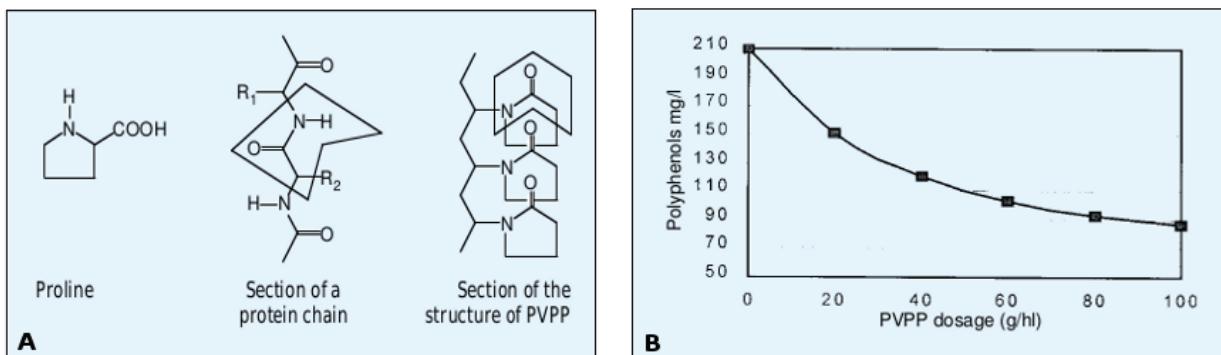


Abbildung 9: **A** Strukturähnlichkeiten zwischen Prolin, einem allg. Proteinaufbau und PVPP
B Die Abnahme der Gesamtpolyphenolkonzentration bei zunehmender PVPP-Dosierung
(nach Schlenker et al., 2000)

Die Stabilisierungswirkung von PVPP hängt maßgeblich von der Temperatur (optimal ca. -1 bis 0 °C), dem pH-Wert (optimal ca. 3,5 bis 4,0) und der Substratzusammensetzung ab und ist umso größer, je besser das Bier vorgeklärt ist. Aufgrund der relativ schnellen Reaktionszeit (ca. 5 Min.) mit polyphenolischen Verbindungen wird PVPP in der Regel während der Filtration im Durchlaufkontaktverfahren als Einweg-PVPP (verlorenes PVPP) oder als regenerierbares PVPP angewandt. Hierbei ist eine maximale Dosage von 50 g PVPP/hl Bier zulässig. Bei der Anwendung von PVPP ist ein Vorquellen in Wasser notwendig, wobei die Dauer der Vorkonditionierung zwischen ein und drei Stunden schwanken (Annemüller und Manger, 2011; Pöschl, 2010). Für die jeweilige Anwendung von PVPP gibt es verschiedene Produktmodifikationen. So eignet sich sogenanntes „verlorenes“ PVPP für die Einmaldosage im ZKT, Stabilisierungstank oder auch im Kieselgurfilter. Für die Mehrfachverwendung von PVPP ist eine spezielle Regenerierungstechnologie mit separater Filtereinheit und zusätzlichem

Sicherheitsfilter (Rückhaltung PVPP-Partikel) notwendig, wobei nach jedem Regenerationsschritt mit einem PVPP-Verlust von 0,3 bis 1 % zu rechnen ist (Annemüller und Manger, 2011; Pöschl, 2010). Alternativ können auch Filterschichten mit immobilisiertem PVPP verwendet werden, die mit Natronlauge einfach regeneriert werden können. Hierbei muss auf das Nachlassen der Adsorptionswirkung bei jedem Filtrations- und nach jedem Regenerationszyklus beachtet werden.

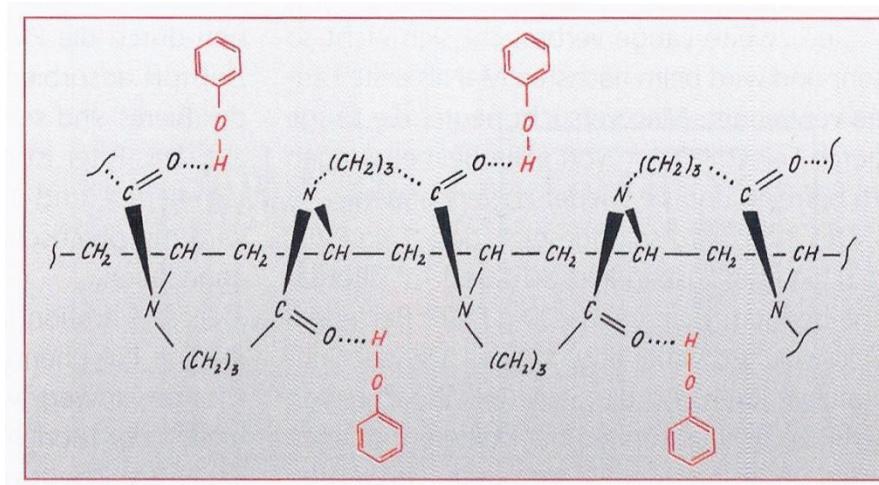


Abbildung 10: Struktur des PVPP mit adsorbierten phenolischen Substanzen (rot), (Kunze, 2011)

Der Gehalt an Polyphenolen im Bier nimmt mit zunehmender Dosierung von PVPP ab (siehe Abbildung 9). Dabei wird nach Annemüller und Manger (2011) die Gesamtpolyphenolkonzentration bei einer üblichen Bierstabilisierung mit PVPP um durchschnittlich 50 % reduziert. In erster Linie werden hochmolekulare Gerbstoffe (Proanthocyanidine, Catechine, Anthocyanogene) adsorbiert und die niedermolekularen Phenolcarbonsäuren verbleiben im Bier. Die Farbe des Bieres wird je nach Dosierung um bis zu 0,8 EBC-Farbeinheiten heller. Der Gehalt an löslichem Gesamtstickstoff, sowie der Gehalt an Bitterstoffen im Bier und auch die Schaumhaltbarkeit verändern sich nicht.

2.3 Kieselsol zur Bierklärung und –stabilisierung

2.3.1 Charakterisierung von Kieselsolen und ihre Wirkungsweise

Kieselsole sind stabilisierte, kolloidale Lösungen von Siliziumdioxid (SiO_2) in Wasser und enthalten kugelförmige Partikel aus hochreiner, amorpher Kieselsäure. Diese Partikel sind an ihrer Oberfläche hydrolysiert (Silanolgruppen) und haben praktisch keine innere Porosität (Abbildung 11).

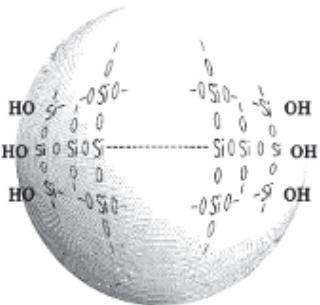


Abbildung 11: Sphärisches Kieselsolpartikel mit freien Silanolgruppen an der Oberfläche (nach Schnick, 2002)

Handelsübliche Kieselsole sind an der Oberfläche negativ geladen (anionisch), was eine Agglomeration und Ausfällung der Partikel verhindert und haben einen leicht alkalischen pH-Wert (9 bis 10). Sie sind außerdem durch eine mittlere Partikelgröße von ca. 5 bis 50 nm charakterisiert und besitzen eine spezifische Oberfläche von ca. 50 bis 500 m^2/g (Annemüller und Manger, 2011; Schnick, 2002). Der Feststoffgehalt von Kieselsole schwankt in Abhängigkeit von der Teilchengröße, üblicherweise zwischen 15 und 50 %. Neben den anionischen Kieselsole gibt es durch Modifikation auch kationische Kieselsole, die in schwach sauren Lösungen stabilisiert sind.

In elektrolythaltigen Medien (z. B. Bier) und unter geeigneten pH-Bedingungen findet eine irreversible Agglomeration der Kieselsole unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes statt (Abbildung 12), indem sich die Kieselsäuren durch Si-O-Si-Verbindungen zusammenlagern und ein unlösliches Gel (Kieselsäurehydrogel) ausbilden (siehe Abbildung 8). Trübungspartikel (vorwiegend kälteempfindliche Proteine) werden in den sich bildenden Zwischenräumen des Hydrogels eingeschlossen, teilweise adsorbiert und bei der Sedimentation der Gelpartikel mitgerissen (Schnick, 2002).

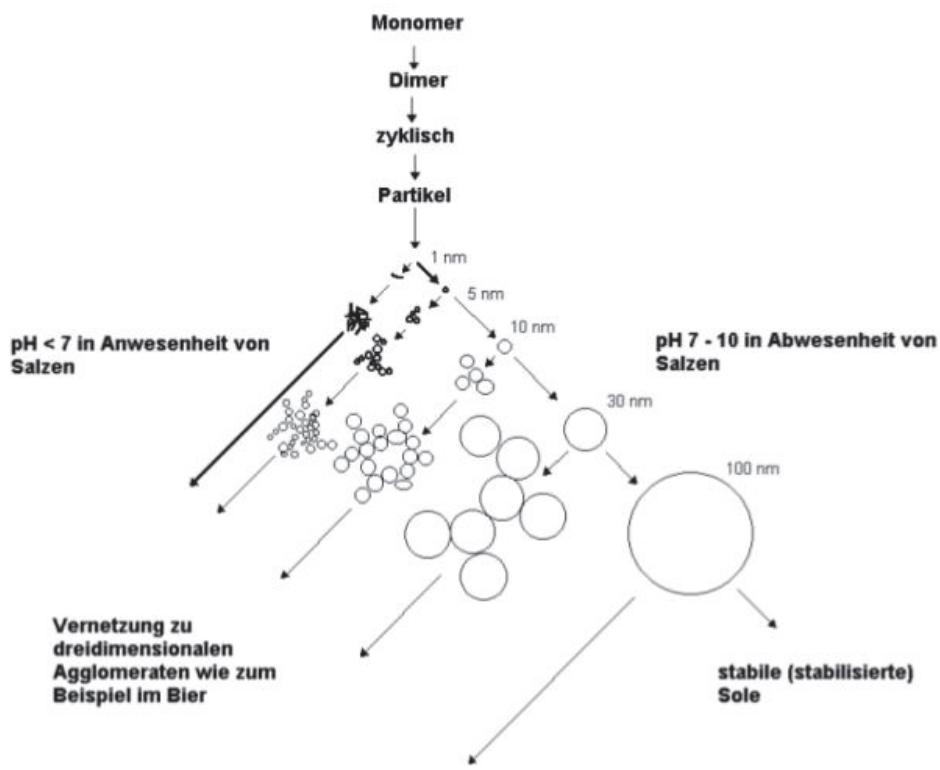


Abbildung 12: Modell der Kieselagglomeratbildung (nach Schnick, 2002)

Nach Schnick (2002) ist der Mechanismus der Adsorption sehr komplex und basiert auf der Bildung von Wasserstoffbrücken und ionischen Bindungen, wobei auch hydrophobe Eigenschaften von Proteinsegmenten eine Rolle zu spielen scheinen. Darüber hinaus scheinen manche Proteine bei der Adsorption an SiO_2 zu denaturieren.

Wie schon erwähnt, werden Kieselsole in anionische und kationische Kieselsole unterteilt. Anionische Kieselsole werden, zur Vermeidung der Agglomeration, durch Hydroxid-Anionen und Natrium-Kationen in Lösung gehalten bzw. kolloidal stabilisiert. Kationische Kieselsole werden durch Ladungsumkehr mit Hilfe von Aluminium-Ionen hergestellt und zeichnen sich durch vollkommen andere chemische Eigenschaften aus. Des Weiteren gibt es noch andere Kieselolmodifikationen, wie z.B. aluminatmodifizierte und deionisierte, sowie Kieselsole mit erhöhtem Mikrogelgehalt, auf die hier nicht weiter eingegangen wird (Schnick, 2002).

Die handelsüblichen Kieselsole werden durch ihre Partikelgröße und ihren Feststoffgehalt charakterisiert und sind, z.B. bei der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH unter den Bezeichnungen Köstrosol® 0515 (Partikelgröße 5 nm, Feststoffgehalt 15 %, kleinteiliges Kieselol), Köstrosol® 3550 (großteiliges Kieselol) etc. erhältlich.

2.3.2 Kieselsol als Klärhilfe während der Kaltlagerung und der positive Einfluss auf Filtrierbarkeit und kolloidale Stabilität

In der Literatur wird beschrieben, dass durch den Einsatz von Kieselsol als Klärhilfe während der Kaltlagerung ein positiver Effekt auf die Filtrierbarkeit und kolloidalen Stabilität des Bieres erreicht werden kann (Sommer und Boback, 1988; Annemüller und Manger, 2011; Schnick, 2002; Schnick et al., 1998).

Kieselsole können in der Brauerei in verschiedenen Prozessstufen zugesetzt werden. Dabei kann die Zugabe zur Würze, zum vergorenen Bier während der Kaltlagerung vor der Filtration oder zum Dosiergefäß des Kieselgurfilters (laufende Dosierung) zur Erhöhung der Filtrationsschärfe erfolgen. Die Anwendung von Kieselsol erfüllt die Maßgaben des Reinheitsgebotes, da das Kieselsol nach der Bierbehandlung durch die Filtration wieder vollständig aus dem Bier entfernt wird (Annemüller und Manger, 2011).

Als besonders günstig hat sich der Einsatz von Kieselsol während der Kaltlagerung erwiesen. Ist die Entfernung feindisperser Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe durch die Filtration und Stabilisierung nicht ausreichend gegeben, kann die Klärung in der Kaltlagerphase durch den Einsatz von Kieselsol unterstützt werden. Das Kieselsol kann kolloidale Trübungen, die sich während der Kaltlagerung nur schlecht bzw. langsam absetzen, agglomerieren und deren Sedimentation beschleunigen. Hierbei können die Sinkgeschwindigkeiten von 0,5 m/Tag auf 5 bis 7 m/Tag erhöht werden (Annemüller und Manger, 2011). Trotz der beschleunigten Sedimentation ist im ZKT eine mehrtägige Klärphase zur Absetzung des Kieselsol-Trübungsgemisches im Konus erforderlich, wobei das Trubvolumen vergleichsweise gering ist. Nach Ergebnissen von Annemüller und Manger (2011) ist die Zugabe zum ausgereiften, weitgehend hefefreien Unfiltrat zum Zeitpunkt der Tiefkühlung (0 °C) am wirkungsvollsten. Auch durch Niemsch et al. (2003) wird beschrieben, dass bei einer Temperatur um den Gefrierpunkt ein Großteil der Kältetrübung gebildet wurde und zusammen mit filtrationshemmenden Stoffen durch die Kieselolagglomeration ausgeschieden wird. Darüber hinaus sollte die Kieselolapplikation mit dem Umdrücken des Bieres erfolgen, da eine sorgfältige Vermischung für die optimale Wirkung des Sols ausschlaggebend ist. Ein Vorlegen im ZKT eignet sich nach Niemsch et al. (2003) nicht. Die optimale Klärwirkung von Kieselolen werden nach Schnick et al. (1998) bei Bier-pH-Werten zwischen 4,3 und 4,4 und durch kleinteilige Kieselsole erreicht. Dabei hat sich eine Mischung unterschiedlich geladener (anionischer und kationischer) Kieselsole als vorteilhaft erwiesen (Abbildung 13). Allgemein wird die Anwendungsempfehlung für den Kieselsoleinsatz während der Kaltlagerung mit 50 ml/hl bezogen auf 30 %-iges anionisches Sol angegeben (Annemüller und Manger, 2011).

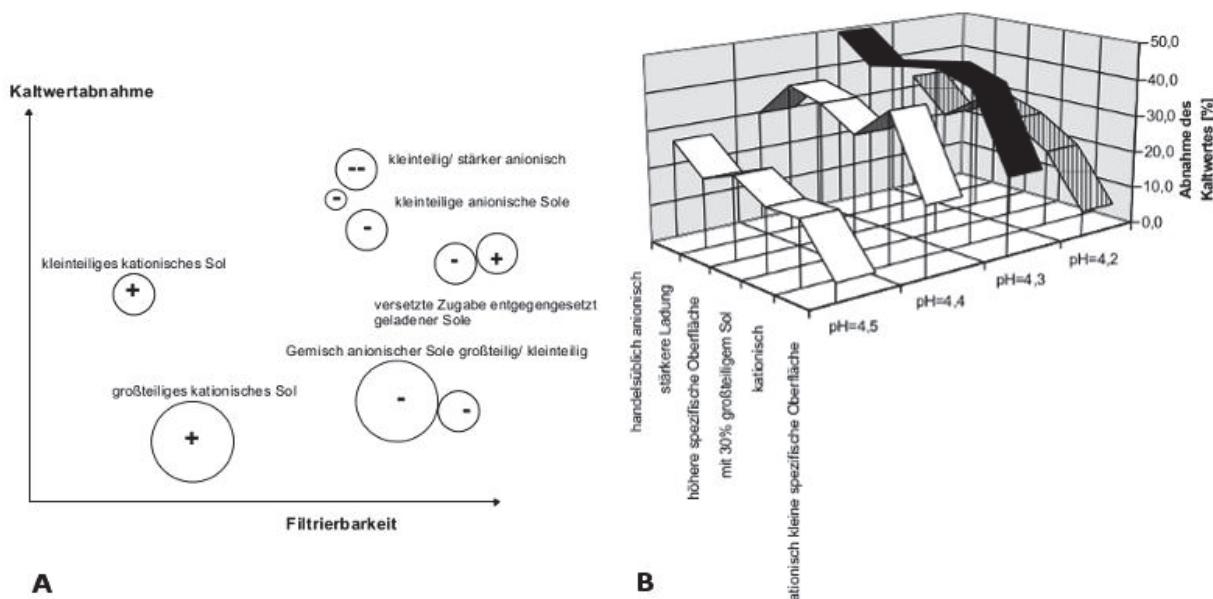


Abbildung 13: **A** Einfluss der Kieselsolmodifizierung auf Kaltwertabnahme (AKT) und Filtrierbarkeit
B Einfluss des Bier-pH-Werts auf die Kaltwertabnahme bei der Anwendung verschiedener Kieselsolmodifikationen
(Schnick et al., 1998)

Durch die Anwendung von Kieselsol konnten Sommer und Boback (1988) die Filterstandzeit ihres Kieselgurfilters von 6 bis 7 auf ca. 12 bis 15 Stunden verlängern und gleichzeitig den Kieselgurverbrauch von 335 g/hl auf 200g/hl senken. In Untersuchungen von Schnick et al. (1998) konnten in allen untersuchten und mit Kieselsol behandelten Bieren verbesserte Filtrierbarkeiten und kolloidale Stabilitäten (Abnahme der Trübung des AKTs) erreicht werden. Eine Kieselsolbehandlung wird besonders bei unfiltrierten Bieren mit einem AKT-Wert von > 70 EBC-TE angeraten.

Welche trübungsbildenden und filtrationsrelevanten Stoffgruppen durch den Einsatz von Kieselsol genau aus dem Bier entfernt werden ist nach Literaturangaben unklar und teils widersprüchlich. Sommer und Boback (1988) erkannten eine überwiegende Adsorption von Proteinen, wobei Kohlenhydrate praktisch nicht adsorbiert werden. Der positive Effekt auf die Filtrierbarkeit des Bieres ergibt sich laut Schnick (2002) durch die Adsorption von Stoffen, die für das Filtrationsverhalten verantwortlich sind. Welche Stoffe dies genau sind, scheint noch nicht vollständig geklärt. Nach Annemüller und Manger (2011) werden hauptsächlich Eiweiß-Gerbstoff-Komponenten und assoziierte α -Glucane durch das Kieselsol erfasst, wobei die Wirkung des Kieselsols auch von der Zusammensetzung der Trübungsfracht abhängt.

Die Untersuchungen von Schnick et al. (1998) deuten darauf hin, dass die Bindung der Trübungsbildner an die Kieselsole von schwacher Natur sind und wohl auf hydrophobe Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen und den einfachen Einschluss im dreidimensionalen Netzwerk des gebildeten Kieselgels zurückzuführen sind. Eine Rückgewinnung des Bieres durch Separation des Sediments ist demnach nicht zu empfehlen, da die aus dem Bier entfernten Stoffe durch ein Lösen der Bindungen wieder der nächsten Charge zugesetzt würden.

Beim Einsatz von Kieselsol während der Kaltlagerung ist zu beachten, dass die gebildeten Gelpartikel vor der Filtration durch eine vollständige Sedimentation im ZKT weitestgehend aus dem Bier entfernt werden. Bereits geringe Mengen an gebildetem Kieselgel können die nachfolgende Filtration verblocken und die positiven Eigenschaften des Kieselsoleinsatzes zunichte machen. Nach Raible et al. (1983) ist dies wohl auch der Grund warum sich der Einsatz von Kieselsohlen als Hilfsmittel für die Bierklärung nicht durchgesetzt hat.

2.3.3 Die Beurteilung verschiedener Kieselsole hinsichtlich Klär- und Stabilisierungswirkung

Die folgenden Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsprojektes anhand von Laborversuchen gewonnen. Die Versuche dienten dazu ein geeignetes Kieselsol, d. h. das Kieselsol mit der besten Klär- und Stabilisierungswirkung, aus einer Reihe handelsüblicher Kieselsole des Chemiewerks Bad Köstritz auszuwählen, um es anschließend für die Folgeversuche zu verwenden. In Tabelle 11 sind die eingesetzten Kieselsole mit ihren spezifischen Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 11: Eigenschaften der eingesetzten Kieselsole (Chemiewerk Bad Köstritz GmbH)

Köstrosol	Partikelgröße [nm]	Feststoffgehalt [%]	spez. Oberfläche [m^2/g]	pH-Wert	Ladung
0515	5	15	400 - 520	9,5 – 10,3	anionisch
0820BS	8	20	270 – 330	3 – 6	anionisch
0830	8	30	270 – 330	9,5 – 10,3	anionisch
1430	14	30	205 – 255	8,9 – 9,5	anionisch
K1530	15	30	160 – 210	3,5 – 4,5	kationisch
3530	35	30	160 – 210	3,5 – 4,5	anionisch

Für die Versuche wurde ein Pilsener Bier nach der Warmreifung (Landsberger Premium Pils) mit einer Laborzentrifuge (10 000 g, 10 Minuten, 20°C) geklärt und mit den jeweiligen Kieselsohlen für 1 h bei 7 bis 8 °C im Kühlschrank inkubiert. Die Kieseloldosage betrug 50 ml/hl, bezogen auf einen Feststoffgehalt von 30 %. Anschließend wurden die Proben erneut zentrifugiert (10 000 g, 10 Minuten, 9°C) und das Zentrifugat hinsichtlich der kolloidalen Stabilität mittels Tannometer durch Messung des AKT (kolloidale Haltbarkeit, siehe Tabelle 8), der Trübung bei 20°C (Klärgrad, siehe Tabelle 7) und bei 0°C (Kältetrübung) bewertet. Die Trübung bei 0°C wird bestimmt, um eine zusätzliche Bewertung eines Dauertrübungspotenziales vorzunehmen. Darüber hinaus kann sie auch als Prozesskontrolle zur Überprüfung einer effektiv durchgeföhrten Filtration herangezogen werden.

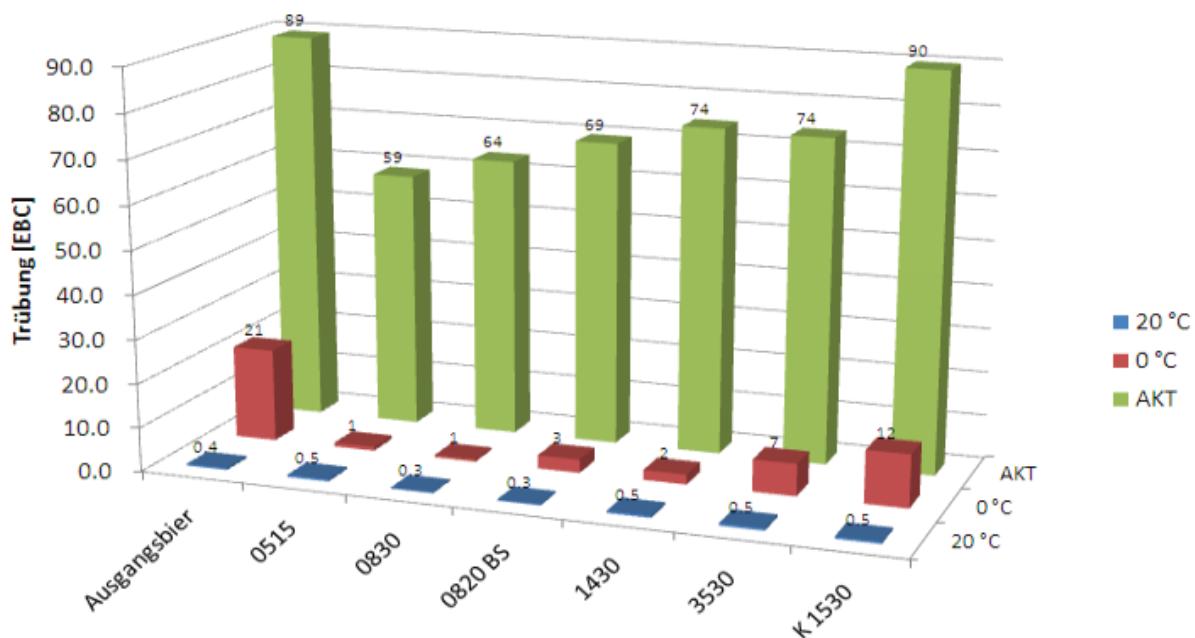


Abbildung 14: Der Einfluss verschiedener Kieselsole auf die kolloidale Stabilität eines Versuchsbieres (Fleischer und Tietz, 2013)

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 14 dargestellt. Durch die Zentrifugation fand eine vollständige Klärung des Versuchsbieres statt, sodass alle Proben eine Trübung bei 20 °C von weniger als 1 EBC-TE aufwiesen. Die Kältetrübung wurde nur von den Kieselsohlen Köstrosol® 0515 und 0830 soweit reduziert, dass eine Trübung bei 0°C weniger als 1 EBC-TE betrug. Im AKT zeigte das Kieselol Köstrosol® 0515 die beste Wirkung, wobei der Ausgangswert um ca. 30 EBC-TE reduziert wurde. Das kationische Kieselol Köstrosol® K1530 zeigte von allen Kieselsohlen die geringste Stabilisierungswirkung.

In einem weiteren Versuch wurde der Einfluss der Inkubationstemperatur, der Dosage und der Durchmischung untersucht. Dazu wurden zwei Inkubationstemperaturen (temperierte = 22 °C, gekühlt = 7 °C) und zwei Dosagen (50 ml/hl, 150 ml/hl; bezogen auf ein 30%-iges Kieselsol) gewählt und einmal wurde das Versuchsbier während der Kieselsolinkubation kontinuierlich durchmischt (gerührt). Der Versuch wurde nur mit dem Kieselsol Köstrosol® 0515 durchgeführt, da es in dem vorangegangenen Versuch die beste Stabilisierungswirkung zeigte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

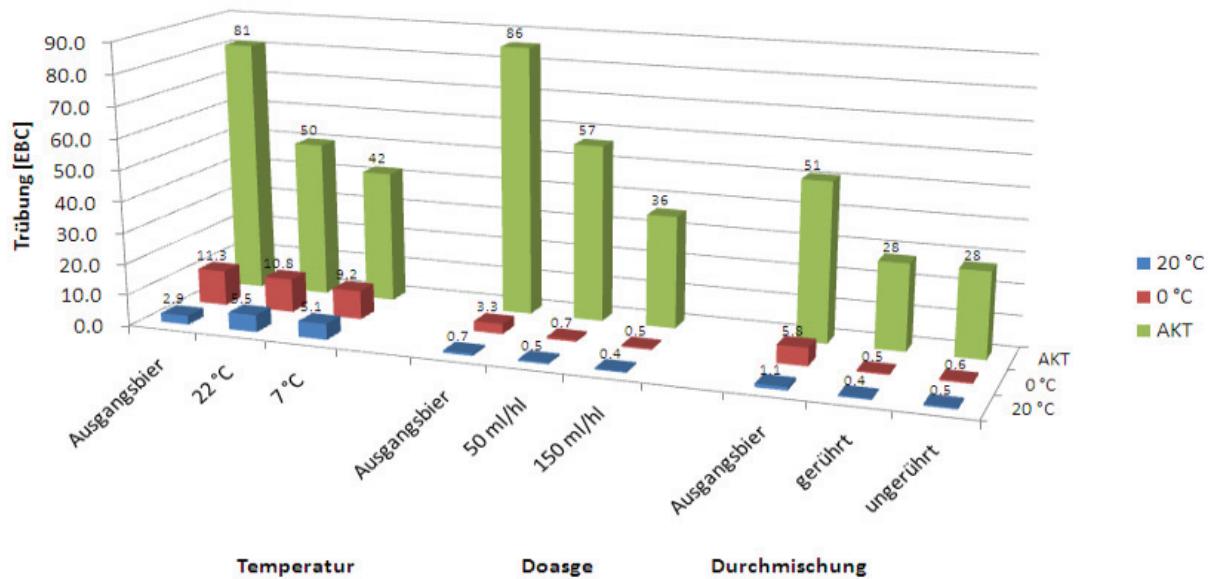


Abbildung 15: Trübungsveränderungen in Abhängigkeit von Temperatur, Dosage und Durchmischung durch den Einsatz des Kieselsols 0515 (Fleischer und Tietz, 2013)

Die auf 22 °C temperierte Probe zeigte im Vergleich zur gekühlten keine verbesserten Werte hinsichtlich des AKTs und der Trübung bei 0 °C. Auch bei der Durchmischung konnten keine großen Unterschiede in den Messwerten festgestellt werden. Bei der dreifachen Dosage hingegen konnte der Messwert des AKTs noch einmal deutlich um 50 EBC-TE reduziert werden.

Tabelle 12: Auswirkung des Kieselsoleinsatzes auf Tannoide und proteinische Empfindlichkeit (Fleischer und Tietz, 2013)

Bestimmung	Ausgangsbier	Kieselsoldosage	
		50 ml/hl	150 ml/hl
Tannoide [mg/l PVP]	40	33	34
Protein. Empfindlichkeit [EBC, 10GT]	25	10	2

Um die Auswirkung der Kieselolbehandlung auf die trübungsrelevanten Stoffgruppen abzuschätzen wurden außerdem die Tannoide und die proteinische Empfindlichkeit bestimmt. Hierbei kam wieder das Kieselol Köstrosol® 0515 in zwei unterschiedliche Dosagen (50 ml/hl, 150 ml/hl; bezogen auf ein 30-%iges Kieselol) zum Einsatz. Durch den Einsatz von Kieselol konnte der Tannidgehalt um ca. 16 % gesenkt werden, wobei in den beiden eingesetzten Dosagen kein Unterschied in der Reduzierung des Tannidgehalts festgestellt werden konnte. Bei der Bestimmung der proteinischen Empfindlichkeit hingegen konnte der Trübungswert durch die höhere Dosage nochmals deutlich reduziert werden. Hier wurde bei der niedrigeren Dosage eine Abnahme der Trübung um 60 % und bei der höheren Dosage um 92 % bestimmt.

Die dargestellten Versuche stellten Vorversuche dar, die als Screening zur Kieselolanwendung und zur Auswahl eines geeigneten Kieselols dienen sollten. Aus den Versuchen wurde deutlich, dass im untersuchten pH-Bereich kleinteilige, anionische Kieselsole hinsichtlich der kolloidalen Stabilisierung eine bessere Wirkung erzielen als großteilige und als das kationische Kieselol. Dabei zeigte das Kieselol Köstrosol® 0515 die beste Wirkung. Eine kontinuierliche Durchmischung und eine Temperaturerhöhung (von 7 °C auf 22 °C) brachten keinen verbesserten Stabilisierungseffekt und eine erhöhte Dosage (dreifache Menge) führte zu einer weiteren Abnahme des AKT-Wertes.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse wurde das Kieselol Köstrosol® 0515 für die folgenden Versuche, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, verwendet, da es von allen untersuchten Kieselolen die beste Stabilisierungswirkung zeigte.

3 Material und Methoden

3.1 Versuche zur Bierstabilisierung im Labormaßstab

3.1.1 Herstellung eines Pilsener Bieres

- tragbares Dichtemessgerät: Typ 35 N, Firma Anton Paar GmbH, Graz, AT
- pH-Meter: pH 537 (Elektrode: Sentix 81), Firma WTW
Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten GmbH,
Weilheim, DE

Für die Versuche zur Bierstabilisierung im Labormaßstab wurden jeweils 1 l Würze (Würzebereitung nach Standardverfahren der fermtec GmbH; pH 5,23, Extrakt 12,2 %) mit 10 g dickbreiiger Hefe (Betriebshefe der Berliner-Kindl-Schultheiss-Brauerei, Radeberger Gruppe KG, Berlin) angestellt und bei 9 °C im Wasserbad vergoren. Zur Kontrolle des Gärverlaufs wurde regelmäßig (ca. alle 2 Tage) der Extrakt und der pH-Wert gemessen. Bei einem scheinbaren Extraktgehalt von ca. 2,25 %, der nahezu dem Endvergärungsgrad entsprach, wurde das Bier für die Versuche verwendet. Zu diesem Zeitpunkt lag der pH-Wert der vergorenen Biere zwischen 4,3 bis 4,4.

3.1.2 Bierstabilisierung mit Kieselgel und PVPP

- Kieselgel: Becosorb® 1000 (Xerogel); Fa. E. Begerow GmbH & Co., Langenlonsheim, DE
- PVPP: Divergan® RS; Fa. BASF SE, Ludwigshafen, DE
- Faltenfilter: Typ 113 p, Firma Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE
- Kryostat: Typ RCS 25, Firma Lauda, Königshofen, DE
- Zentrifuge: Sigma 3K30, Firma Sigma Laborzentrifugen GmbH, Osterode am Harz, DE
- Bier: Pilsener Bier aus eigener Herstellung (siehe 3.1.1)

Für die Stabilisierungsversuche mit Kieselgel und PVPP wurden zunächst 10 %-ige (w/V) Suspensionen der beiden Substanzen mit deionisiertem Wasser hergestellt. Zur Abtrennung der Feinanteile, wurden diese jeweils dreimal gewaschen. Dazu wurde nach Sedimentation der Partikeln der Überstand mit Hilfe einer Pipette abgezogen und der entfernte Anteil mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

Die Versuche erfolgten entweder mit Kieselgel oder PVPP oder einer Kombination aus beidem.

Die Einsatzkonzentrationen betragen:

- Kieselgel: 70 g/hl
- PVPP: 40 g/hl
- Kombination: Kieselgel 70 g/hl und PVPP 40 g/hl

Die eingesetzten Volumina zur Anwendung der Stabilisierungsmittel nach der entsprechenden Einsatzkonzentration sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Die eingesetzten Volumina bei der Bierstabilisierung

	Kieselgel-Suspension 10 %-ig [ml]	PVPP-Suspension 10 %-ig [ml]	deionisiertes Wasser [ml]	Bier [ml]	Gesamtvolumen [ml]
Kieselgel	3,5		2,0	44,5	50
PVPP		2,0	3,5	44,5	50
Kombination	3,5	2,0		44,5	50

Die Versuche wurden nach dem in Abbildung 16 dargestellten Versuchsschema durchgeführt.

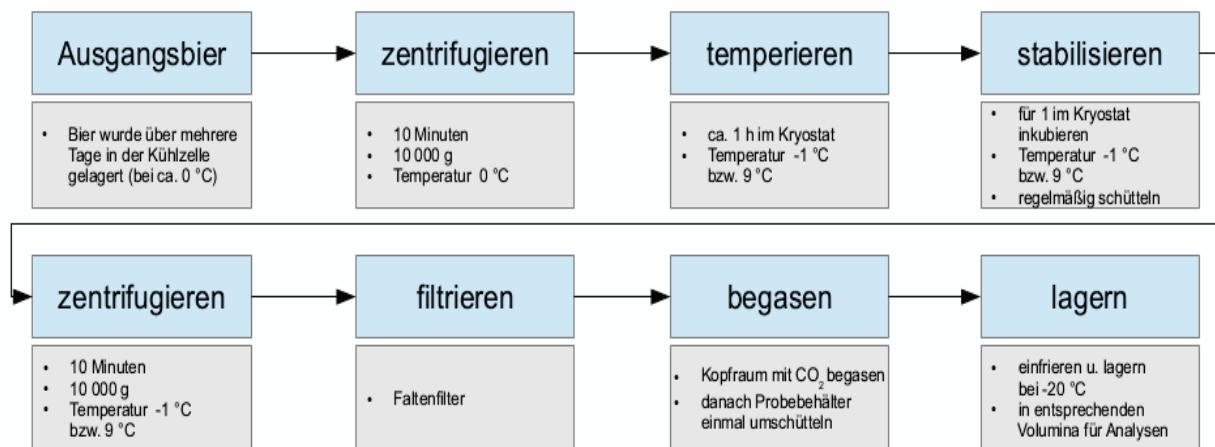


Abbildung 16: Versuchsschema zur Bierstabilisierung mit Kieselgel und PVPP

Vor der Zugabe der Stabilisierungsmittel wurde das Versuchsbier bei 0 °C zentrifugiert, um den Kältetruh zu entfernen. Die Stabilisierung wurde bei -1 und 9 °C durchgeführt. Da die Proben nicht am gleichen Tag analysiert werden konnten, wurden sie eingefroren. Zur Vermeidung von Oxidationsprozessen während der Lagerung wurde der Kopfraum der Probebehältnisse vor dem Einfrieren mit CO₂ begast.

3.1.3 Bierstabilisierung mit Kieselsol

- Kieselsol: Köstrosol® 0515; Fa. Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, Bad Köstritz, DE
- Kryostat: Typ RCS 25, Firma Lauda, Königshofen, DE
- Zentrifuge: Sigma 3K30, Firma Sigma Laborzentrifugen GmbH, Osterode am Harz, DE
- Bier: Pilsener Bier aus eigener Herstellung (siehe 3.1.1)

Die Stabilisierungsversuche mit Kieselsol wurden nach dem in Abbildung 17 dargestellten Versuchsschema durchgeführt. Die eingesetzte Kieselsolkonzentration betrug 100 ml/hl.

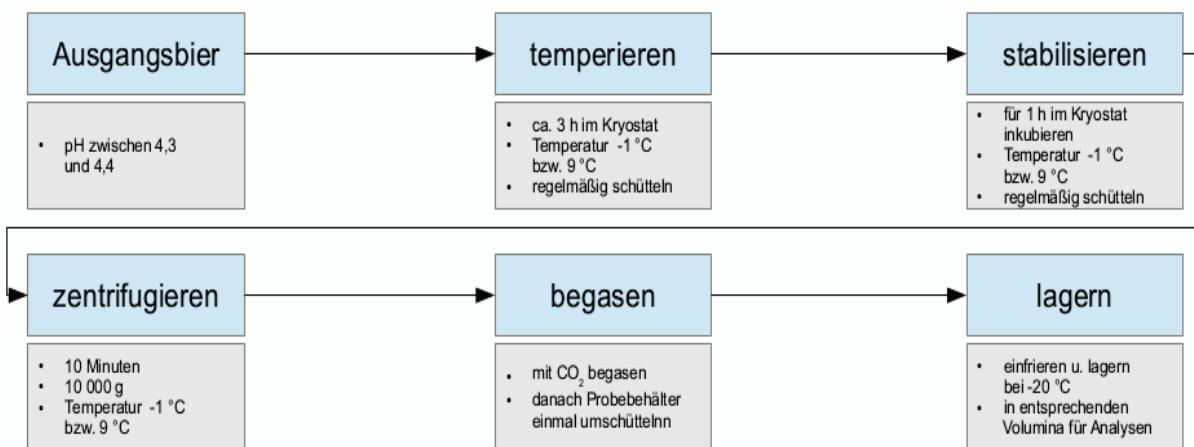


Abbildung 17: Versuchsschema zur Bierstabilisierung mit dem Kieselsol Köstrosol® 0515

Die Stabilisierung wurde bei -1 und 9 °C durchgeführt. Da die Proben nicht am gleichen Tag gemessen werden konnten, wurden sie eingefroren. Zur Vermeidung von Oxidationsprozessen während der Lagerung wurde der Kopfraum der Probebehältnisse vor dem Einfrieren mit CO₂ begast.

Um den Einfluss des Kieselsols auf die Klär- und Stabilisierungseffekte bewerten zu können, wurde bei jedem Versuch eine Vergleichsprobe (Kontrolle) ohne Kieselsolzusatz nach dem gleichen Versuchsschema behandelt.

3.2 Scale-up-Versuche

3.2.1 Verfahrensablauf

- Separator: GSE 30-06-177; GEA Westfalia Separator Group GmbH, Oelde, DE
- Dosierpumpe: Prominent gamma / L GALa 0708, ProMinent Dosiertechnik GmbH, Heidelberg, DE
- Kieselsol: Köstrosol® 0515; Fa. Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, Bad Köstritz, DE
- Bier: Landsberger Premium Pils nach der Warmreifung und am Beginn der Kaltlagerung, Brauerei Landsberg GmbH, Landsberg, DE

Die Scale-up-Versuche zur Bierklärung und -stabilisierung mit Kieselsol und Separator wurden in der Brauerei Landsberg GmbH durchgeführt. Das für die Versuche eingesetzte Bier befand sich am Beginn der Kaltlagerphase und wurde innerhalb von ca. 24 h auf 2 bis 3 °C heruntergekühlt. Da die Zugabe des Kieselsols in Abwesenheit von Hefe erfolgen sollte, wurde diese in einem ersten Separationdurchlauf abgetrennt. Danach wurde das Kieselsol „inline“ zudosiert und das Bier in einem Puffertank zur Inkubation zwischengelagert. In einem zweiten Separationsdurchlauf sollten anschließend die gebildeten Agglomerate abgetrennt werden.

In Abbildung 18 ist das Verfahrensschema für die Scale-up-Versuche schematisch dargestellt.

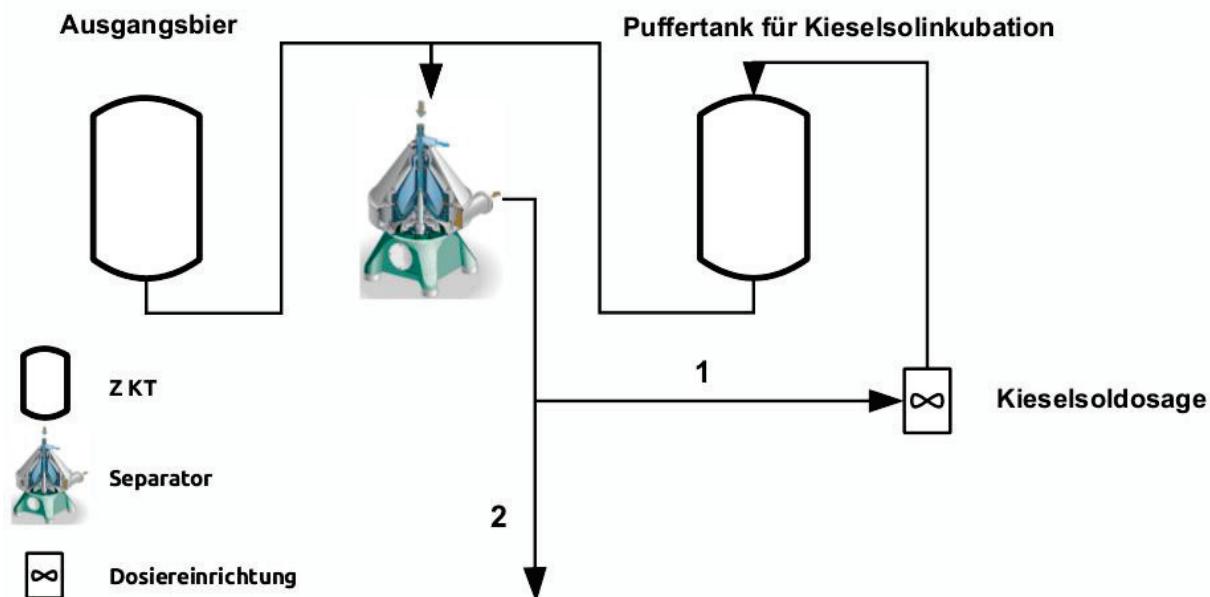


Abbildung 18: Verfahrensschema für die Bierklärung und –stabilisierung mittels Separator und durch den Einsatz von Kieselsol

- 1 1. Separationsdurchlauf zur Abtrennung der Hefe
- 2 2. Separationsdurchlauf zur Abtrennung der Kieselsolagglomerate

Die Probenahme erfolgte bei beiden Separationsdurchläufen jeweils am Separatorein- und Separatormausgang an den dafür vorgesehenen Probenahmestellen. Die Kieselsoldosage wurde „inline“ durch eine geeignete Dosierpumpe realisiert (siehe Abbildung 19).

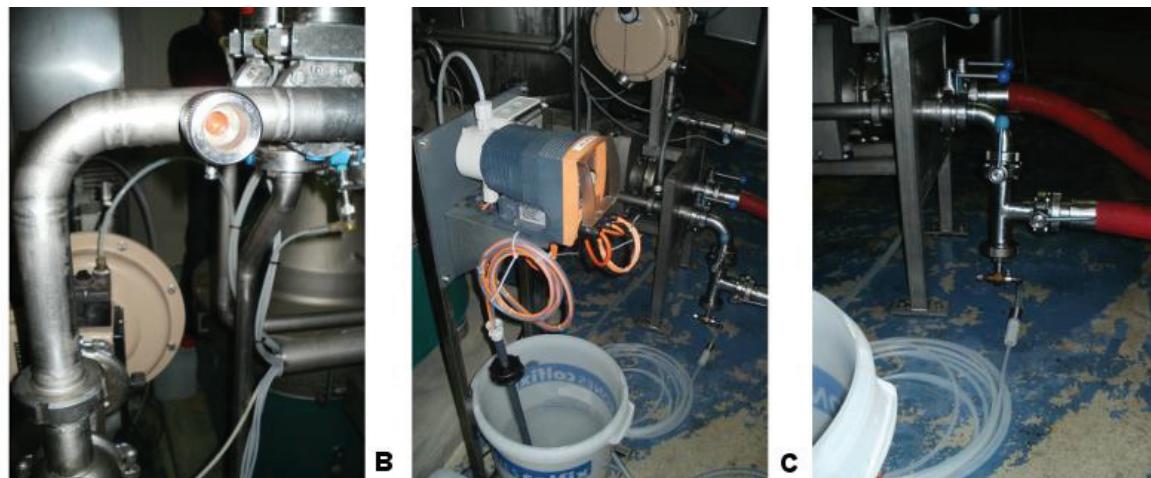


Abbildung 19: **A** Probenahme am Separator
B Dosierpumpe
C „inline“- Dosiereinrichtung

Um das Klärverhalten des Separators zu bewerten, wurden am Anfang eines jeden Separationsdurchlaufes mehrere Proben zu unterschiedlichen Zeiten genommen. Sonst erfolgte die Probenahme als Mischprobe in der Mitte des jeweiligen Durchlaufes. Zur übersichtlicheren Darstellung werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die genommenen Proben mit den in Tabelle 14 aufgeführten Probenbezeichnungen angegeben.

Tabelle 14: Schema zur Vergabe der Probenbezeichnungen

Separations-durchlauf	Bemerkung	Probenahme	Probenbezeichnung			
			Mischprobe	Zeitpunkt 1	Zeitpunkt 2	Zeitpunkt 3
1	Hefe-abtrennung	davor	I	I-1	I-2	I-3
		danach	II	II-1	II-2	II-3
2	Kieselsol-abtrennung	davor	III	III-1	III-2	III-3
		danach	IV	IV-1	IV-2	IV-3

3.2.2 Scale-up-Versuch 1

Die Kieselsoldosage im ersten Versuch betrug 70 ml/hl. Das mit Kieselgel versetzte Bier wurde für 2 Stunden und 17 Minuten im Puffer-Tank inkubiert.

In Tabelle 15 sind die Versuchsbedingungen des ersten Versuchs dargestellt.

Tabelle 15: Versuchsbedingungen Versuch 1

Separations-durchlauf	Bemerkung	Bier-temperatur [°C]	Trommeldrehzahl Separator [rpm]	Druck [bar]		Volumenstrom Separator [hl/h]
				Separator-eingang	Separator-ausgang	
1	Hefe-abtrennung	2,5	7550	1,0	6,2	40
2	Kieselgel-abtrennung	7,4	7550	0,8	6,0	40

In Tabelle 16 ist aufgeführt, wann die Probenahme erfolgte. Die entnommenen Proben wurden noch am gleichen Tag eingefroren.

Tabelle 16: Probenahme Versuch 1

Separations-durchlauf	Bemerkung		Probenbezeichnung		separiertes Bievolumen zum Zeitpunkt der Probenahme [hl]	Gesamtvolumen des separierten Versuchsbieres [hl]
1	Hefe-abtrennung	Zeitpunkt 1	I-1	II-1	3	62
		Zeitpunkt 2	I-2	II-2	8	
		Zeitpunkt 3	I-3	II-3	15	
		Mischprobe	I	II	ab 39	
2	Kieselgel-abtrennung	Zeitpunkt 1	III-1	IV-1	1	47
		Zeitpunkt 2	III-2	IV-2	5	
		Mischprobe	III	IV	ab 27	

3.2.3 Scale-up-Versuch 2

Die Kieselsoldosage im zweiten Versuch betrug 270 ml/hl. Das mit Kieselsol behandelte Bier wurde für 1 Stunden und 20 Minuten im Puffer-Tank inkubiert.

In Tabelle 17 sind die Versuchsbedingungen des zweiten Versuchs dargestellt.

Tabelle 17: Versuchsbedingungen Versuch 2

Separations-durchlauf	Bemerkung	Bier-temperatur [°C]	Trommeldrehzahl Separator [rpm]	Druck [bar]		Volumenstrom Separator [hl/h]
				Separator-eingang	Separator-ausgang	
1	Hefe-abtrennung	2,4	7550	1,5	6,2	50
2	Kieselsol-abtrennung	7,5	7550	1	6,5	50

In Tabelle 18 ist aufgeführt, wann die Probenahme erfolgte. Die entnommenen Proben wurden noch am gleichen Tag eingefroren.

Tabelle 18: Probenahme Versuch 2

Separations-durchlauf	Bemerkung	Probenbezeichnung		separiertes Bievolumen zum Zeitpunkt der Probenahme [hl]	Gesamtvolumen des separierten Versuchsbieres [hl]
1	Hefe-abtrennung	Zeitpunkt 1	I-1	II-1	3
		Zeitpunkt 2	I-2	II-2	7
		Zeitpunkt 3	I-3	II-3	15
		Mischprobe	I	II	30, 40 und 50
2	Kieselsol-abtrennung	Zeitpunkt 1	III-1	IV-1	1
		Zeitpunkt 2	III-2	IV-2	5
		Zeitpunkt 3	III-3	IV-3	11
		Mischprobe	III	IV	30, 40 und 50

3.2.4 Filtrationsstrecke Schichtenfilter

Die Filtrationsstrecke für die Schichtenfiltration bestand aus einer Pumpe (Firma Hilge-Pumpen AG) die über einen Frequenzumrichter gesteuert wurde, einem Rahmenfilter aus Edelstahl (Filterfläche 0,076 m², Firma G. A. Kiesel GmbH) und einem Durchflussmesser (Typ PMG, Firma Kobold Messring GmbH). Zur Messung der Druckdifferenz am Filter, waren am Filtereingang und -ausgang jeweils Manometer angebracht. Als Filterschichten wurden ein Fein-Filter (Porengröße 1 µm, Ø 22 cm, Firma Paul Arauner GmbH + Co. KG) und ein EK-Filter (Porengröße 0,3 µm, Ø 22 cm, Firma Vierka Friedrich Sauer GmbH & Co.) verwendet. Das Bier wurde bei 0 °C aus einem Bierfass mit integrierter Anstichapparatur (*keg*), welches sich während der Filtration in der Kühlzelle befand, bei einer annähernd konstanten Filterleistung von 50 l/h filtriert.

3.2.5 Filtrationsstrecke Brauerei Landsberg

Die Filtrationsstrecke bei der Brauerei Landsberg GmbH bestand aus einem Dosagegefäß für die Kieselgur- und Kieselgeldosierung, einem Kieselgurrahmenfilter, einem Feinfilter, einem Filtersystem mit Becopads zur PVPP-Stabilisierung und einem Trap-Filter. Die Filtration in der Brauerei Landsberg GmbH erfolgte nach den betriebsinternen Standards durch das Betriebspersonal der Brauerei.

3.3 Bieranalyse

3.3.1 Analysen zur Bewertung der kolloidalen Stabilität mittels Tannometer

3.3.1.1 Trübungsmessung (20 °C und 0 °C)

- Tannometer: Firma Pfeuffer GmbH, Kitzingen, DE

Die Trübungsmessungen bei 20 °C (T_{20}) und 0 °C (T_0) erfolgten mit dem Tannometer der Firma Pfeuffer (Abbildung 20). Dazu wurden 4 ml der zu bestimmenden Probe in die Küvette des Tannometers pipettiert. Die 20 °C-Trübung (oder auch Partikeltrübung) wurde nach 10 Minuten abgelesen und anschließend die Temperatur manuell auf 0 °C heruntergeregt. Die Ablesung der 0 °C-Trübung erfolgte nach weiteren 25 Minuten. Der Wert der Kältetrübung (T_0) wurde anschließend durch Subtraktion des Trübungswertes der Partikeltrübung (T_{20}) errechnet.

3.3.1.2 Alkohol-Kälte-Test (AKT) nach Chapon

- Tannometer: Firma Pfeuffer GmbH, Kitzingen, DE
- Ethanol: 96 %-ig, unvergällt, Firma Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE

Die Bestimmung des AKTs wurde mit dem Tannometer der Firma Pfeuffer durchgeführt. Die Analyse erfolgte nach Betriebsanweisung des Geräteherstellers.

Durch Unterkühlen (-8 °C) der Probe (4 ml) unter Zusatz von Ethanol (0,2 ml) wird eine reversible Kältetrübung, die vor allem durch instabile Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe verursacht wird, gemessen. Durch den Ethanol wird die Löslichkeit dieser Komplexe vermindert und die Trübungsbildung beschleunigt, sowie das Einfrieren der Probe vermieden. Das Analysegerät misst die Trübung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit und zeigt am Ende der Messung die entstandene Trübung in EBC-TE an.



Abbildung 20: Tannometer der Firma Pfeuffer GmbH (Pfeuffer GmbH, 2013)

3.3.1.3 Tannoide

- Tannometer: Firma Pfeuffer GmbH, Kitzingen, DE
- Polyvinylpyrrolidon (PVP): K 90, reinst, Firma Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE

Die Bestimmung des Tannoidgehalts wurde mit dem Tannometer der Firma Pfeuffer durchgeführt. Bei dieser Methode werden die Tannoide mit der eiweißähnlichen Verbindung Polyvinylpyrrolidon (PVP) gefällt und die entstehende Trübung gemessen. Die Analyse erfolgte nach Betriebsanweisung des Geräteherstellers.

Die Tannoide sind der Anteil an Polyphenolen im Bier, der empfindliche Proteine ausfällen kann und somit hinsichtlich der kolloidalen Bierstabilität von Bedeutung ist. Tannoide lassen sich auch durch die „Eiweißattrappe“ PVP fällen. PVP lagert sich über Wasserstoffbrücken an die Tannoide an, wodurch sich unlösliche Komplexe bilden und eine Trübung entsteht. Beim Zudosieren einer PVP-Lösung nimmt die Trübung solange zu, bis alle Tannoidmoleküle gebunden sind. Dosierte man weiterhin PVP zu der Lösung, nimmt die Trübung wieder ab. Die Menge an PVP, die bis zum Erreichen des Trübungsmaximums erforderlich ist, ist dem Tannoidgehalt proportional. Das Tannometer misst die Trübung in Abhängigkeit von der zudosierten Menge an PVP und gibt den Tannoidgehalt in mg/l PVP an.

3.3.1.4 Proteinische Empfindlichkeit

- Tannometer: Firma Pfeuffer GmbH, Kitzingen, DE
- gallisches Tannin: gepulvert, rein, Firma Merck KgaA, Darmstadt. DE

Die Bestimmung der „empfindlichen Proteine“ wurde mit dem Tannometer der Firma Pfeuffer durchgeführt. Die Analyse erfolgte nach Betriebsanweisung des Geräteherstellers.

Durch die Zugabe einer Gerbstofflösung (gallisches Tannin) werden die im Bier befindlichen Eiweißverbindungen, die die größte Affinität zum Gerbstoff besitzen, gefällt, die sogenannten „empfindlichen Proteine“.

3.3.2 Bestimmung der „globalen“ Bierparameter

3.3.2.1 Zellzahl

- Mikroskop: Binokularmikroskop, Firma Groß- und Einzelhandel Müller GmbH

Die Bestimmung der Zellzahl erfolgte mittels Thoma-Zählkammer. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt, d. h. die Kammer wurde jeweils zweimal befüllt. Pro Befüllung wurden acht Großquadrate ausgezählt.

Bei einer Bestimmung von $<0,03 \cdot 10^6$ Zellen/ml, der Nachweigrenze der Bestimmungsmethode, wird das untersuchte Bier in dieser Arbeit als weitgehend hefefrei bezeichnet.

3.3.2.2 Bittereinheiten

- Spektralphotometer: U-2000, Firma Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, DE
- Isooktan: Rotipuran® ≥ 99,5 % p. A., ACS, Firma Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE
- Salzsäure: 6 N, Firma Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE

Die Bestimmung der Bittereinheiten erfolgte nach den brautechnischen Analysemethoden der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), Band II 2.18.1 (MEBAK, 2002).

Bei den Bitterstoffen handelt es sich im Wesentlichen um Iso- α -Säuren. Diese werden mit Isooctan aus der angesäuerten Probe extrahiert und anschließend die Konzentration spektralphotometrisch bestimmt.

3.3.2.3 Farbe

- Spektralphotometer: U-2000, Firma Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, DE

Die Bestimmung der Farbe erfolgte spektralphotometrisch nach den brautechnischen Analysemethoden der MEBAK, Band II 2.13.2 (MEBAK, 2002).

Bei dieser Methode wird die Extinktion in einer 10-mm-Küvette bei einer Wellenlänge von 430 nm gemessen. Durch Umrechnung ergibt sich die Farbe in EBC-Farbeinheiten.

3.3.2.4 Refraktionsanalyse

- Refraktometer: Firma Carl Zeiss Jena GmbH, Jena, DE
- Dichtemessgerät: DMA 58, Firma Anton Paar GmbH, Graz, AT

Die refraktometrische Bieranalyse erfolgte nach den brautechnischen Analysemethoden der MEBAK, Band II 2.10.5 (MEBAK, 2002).

Durch Bestimmung der Refraktionszahl (Brechzahl) und der Dichte werden mit Hilfe von Regressionsgleichungen Extrakt-, Alkohol- und Stammwürzegehalte errechnet.

3.3.2.5 pH-Wert

- pH-Meter: pH 537 (Elektrode: Sentix 81), Firma WTW
Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten GmbH,
Weilheim, DE

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte nach den brautechnischen Analysemethoden der MEBAK, Band II 2.14 (MEBAK, 2002).

3.3.2.6 Schaumbestimmung nach Nibem

- Gerät zur Schaumbestimmung: Nibem *foam stability tester* und *flasher*, Firma Haffmans BV, Venlo, NL

Die Bestimmung der Schaumhaltbarkeit erfolgte mit dem Nibem-*Foam-Stability-Tester* nach den brautechnischen Analysemethoden der MEBAK, Band II 2.23.3 (MEBAK, 1993).

Bei der Bestimmung der Schaumhaltbarkeit nach Nibem werden die Zeiten ermittelt, innerhalb derer sich die Schaumoerfläche um 30 mm absenkt. Dabei wird das Absenken des Schaumes bestimmt, indem ein Elektrodensystem, welches die elektrische Leitfähigkeit des Schaumes misst, das Niveau der Schaumoerfläche erfasst und mit ihr absinkt.

3.4 Statistische Bewertungsgrundlage der Messungen

Aufgrund des hohen Probenumfangs und der zeitaufwändigen Analysen wurde angestrebt bei den Messungen jeweils nur Doppelbestimmungen durchzuführen. Zur Bewertung dieser Messungen ist es notwendig diese statistisch zu prüfen. Hierfür wurde ein Wert für die kritische Wiederholgrenze (r) bestimmt. Zur Bestimmung dieses Wertes ist es üblich die Standardabweichung von 6 – 10 Proben zu bestimmen und den Wert mit 2,8 zu multiplizieren. Dies gilt für ein Signifikanzniveau von 95 % und unter der Annahme, dass eine Normalverteilung vorliegt.

$$r = 2,8 \cdot \sigma \quad (1)$$

$$\text{mit } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

- | | |
|------------|---------------------------|
| r: | Wiederholgrenze |
| σ : | Standardabweichung |
| n: | Anzahl der Messungen |
| x_i : | Messwert |
| X: | Mittelwert der Stichprobe |

Liegt der Betrag der Differenz der beiden Wiederholmessungen unter der Wiederholgrenze r ist davon auszugehen, dass beide Messwerte einer Grundgesamtheit angehören. Die Messung wurde unter diesen Umständen als gültig bewertet und der Mittelwert gebildet. Wurde r überschritten, wurde die Messung als ungültig bewertet und wiederholt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ergebnisse

4.1.1 Versuche zur Verfahrensentwicklung im Labormaßstab

Zur Bewertung der Klär- und Stabilisierungseigenschaften von Kieselsol wurden zunächst Laborversuche durchgeführt. Hier wurde der Separator durch den Einsatz einer Laborzentrifuge simuliert. Als Versuchsbiere kamen Biere nach Pilsener Brauart nach Beendigung der Gärung zum Einsatz, welche jeweils in kleinen Mengen in verschiedenen Gäransätzen hergestellt wurden. Um die Ergebnisse der Kieselsoolversuche richtig einordnen zu können wurden vergleichende Versuche mit den gängigen Stabilisierungsmitteln, Kieselgel und PVPP, durchgeführt. Die Versuche fanden bei zwei unterschiedlichen Inkubationstemperaturen (-1 und 9 °C) statt. Die beiden Inkubationstemperaturen wurden nicht beliebig gewählt, sondern entsprechen zwei wichtigen Prozesstemperaturen bei der Bierherstellung. Die Temperatur von 9 °C entspricht der Prozesstemperatur am Ende des Gärungs- und Reifungsprozesses und wurde gewählt, um zu untersuchen wie sich die Kieselsoolbehandlung auch ohne den für die Filtration und Kaltlagerung benötigten Kältebedarf auswirkt. Die Temperatur von -1 °C entspricht gerade der am Ende der Kaltlagerphase und während der Filtration eingestellten Prozesstemperatur. Im Rahmen des Forschungsprojektes und bei den Scale-up-Versuchen sollte die Kaltlagerphase so kurz wie möglich gehalten werden.

4.1.1.1 Versuche zur Bierstabilisierung mit Kieselgel und PVPP

Die Versuche zur Bierstabilisierung mit Kieselgel und PVPP sollten zeigen, welche Stabilisierungswirkung mit den gängigen Stabilisierungsmitteln und Einsatzkonzentrationen im Vergleich zur Kieselsoolstabilisierung im Labormaßstab erreicht werden kann. Das für die Versuche verwendete Bier hatte einen pH-Wert von 4,3 und wurde vor der Stabilisierungsmittelbehandlung durch Kaltlagerung (ca. 0 °C) und Zentrifugation geklärt. Anschließend wurde die Stabilisierung bei zwei unterschiedlichen Inkubationstemperaturen (-1 und 9 °C) entweder mit Kieselgel oder PVPP oder mit einer Kombination aus beidem durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 21 dargestellt.

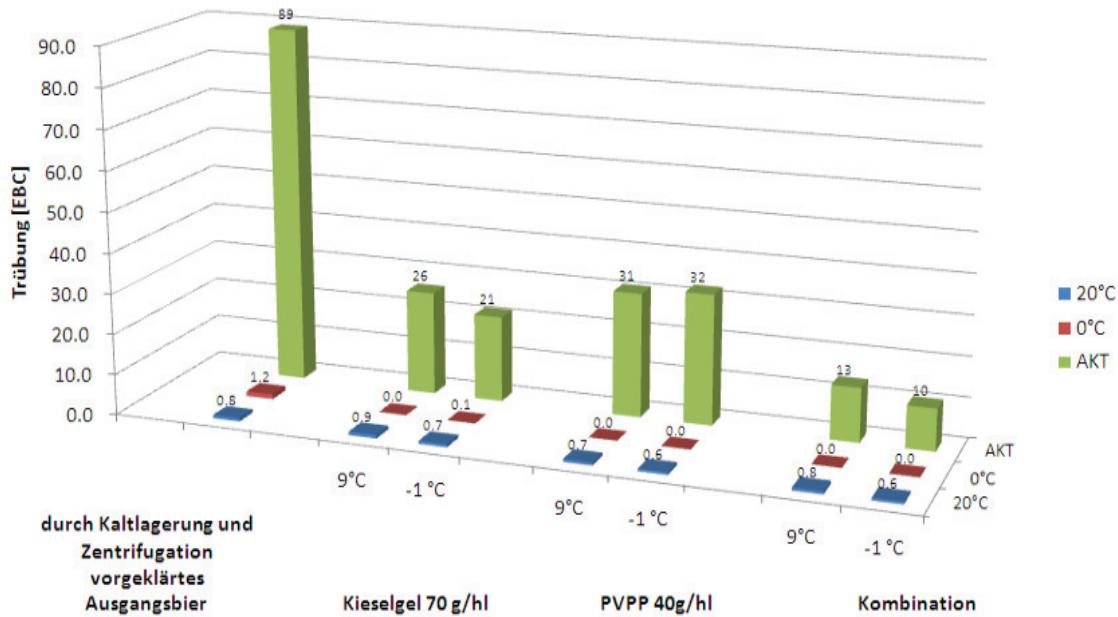


Abbildung 21: Stabilisierungswirkung von Kieselgel und PVPP bei verschiedenen Temperaturen

Durch die Zentrifugation bei 0 °C war das für die Versuche verwendete Bier (Ausgangsbier) vollständig geklärt, sodass die Trübung bei 20 °C < 1 EBC-TE betrug. Da in der Kälte (0 °C) zentrifugiert wurde, war auch der Kältetrub schon vor Zugabe der Stabilisierungsmittel weitgehend abgetrennt ($T_0 = 1,2$ EBC-TE). Nach Zugabe der Stabilisierungsmittel konnte in allen Varianten die Kältetrubung (T_0) weiter auf < 1 EBC-TE gesenkt werden. Die Trübungsmessung des AKTs ergab bei allen Proben eine Senkung des Messwerts unter 40 EBC-TE. Dabei wurde die beste Wirkung bei einer Kombination beider Stabilisierungsmittel erzielt, wobei bei der niedrigeren Temperatur (-1 °C) eine etwas höhere Trübungsabsenkung bestimmt wurde. Bei einer einseitigen, d. h. einer entweder proteinseitigen oder gerbstoffseitigen Stabilisierung erzielte das Kieselgel die bessere Stabilisierungswirkung. Hierbei wurde bei der niedrigeren Temperatur (-1 °C) der größere Effekt erzielt. Bei der gerbstoffseitigen Stabilisierung mit PVPP wurde kein Unterschied in der Trübungsabnahme des AKTs bei den beiden Inkubationstemperaturen festgestellt, wobei in der Literatur ein optimaler Temperaturbereich von -1 bis 0 °C angegeben wird (Pöschl, 2010).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch durch eine einseitige Stabilisierung, egal ob protein- oder gerbstoffseitig, bei einem Ausgangswert von 89 EBC-TE beim AKT eine ausreichende Stabilisierung (AKT < 40 EBC-TE) bei den Laborversuchen vorgenommen werden konnte, ein deutlich höherer Effekt aber durch die kombinierte Stabilisierung erzielt wurde. Niedrigere Temperaturen scheinen sich positiv auf die Wirkung der Kieselgel-Stabilisierung auszuwirken, nicht jedoch auf die Stabilisierung mit PVPP.

4.1.1.2 Versuche zur Bierstabilisierung mit Kieselsol

Die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführten Laborversuche mit Kieselsol (siehe Kapitel 2.3.3) fanden alle in Abwesenheit von Hefe statt. Um zu klären ob die Hefe bei der Klär- und Stabilisierungswirkung von Kieselsol stört oder dem Prozess eher zuträglich ist, wurden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Kieselsolversuche in Anwesenheit von Hefe durchgeführt. Die Versuche fanden mit dem Kieselsol Köstrosol® 0515 statt, da es in den Vorversuchen (siehe Kapitel 2.3.3) die beste Stabilisierungswirkung zeigte.

Im ersten Versuch wurde der Einfluss der Temperatur auf die Stabilisierungswirkung des Kieselsols untersucht. Dabei wurde das Versuchsbier ($\text{pH } 4,3$, Zellzahl $3,5 * 10^6$ Zellen/ml) bei -1 und bei 9 °C für 3 h temperiert, anschließend mit Kieselsol behandelt und für 1 h inkubiert. Um die Wirkung des Kieselsols auf die kolloidale Stabilität des Versuchsbieres bewerten zu können wurde eine Vergleichsprobe (Kontrolle) mitgeführt. Diese wurde, mit Ausnahme der Kieselsolzugabe, den gleichen Präparationsschritten ausgesetzt, um die schon allein durch die Temperaturbehandlung und Zentrifugation bedingten Einflüsse auf das Biergefüge zu erfassen. Die Ergebnisse des Versuches sind in Abbildung 22 dargestellt.

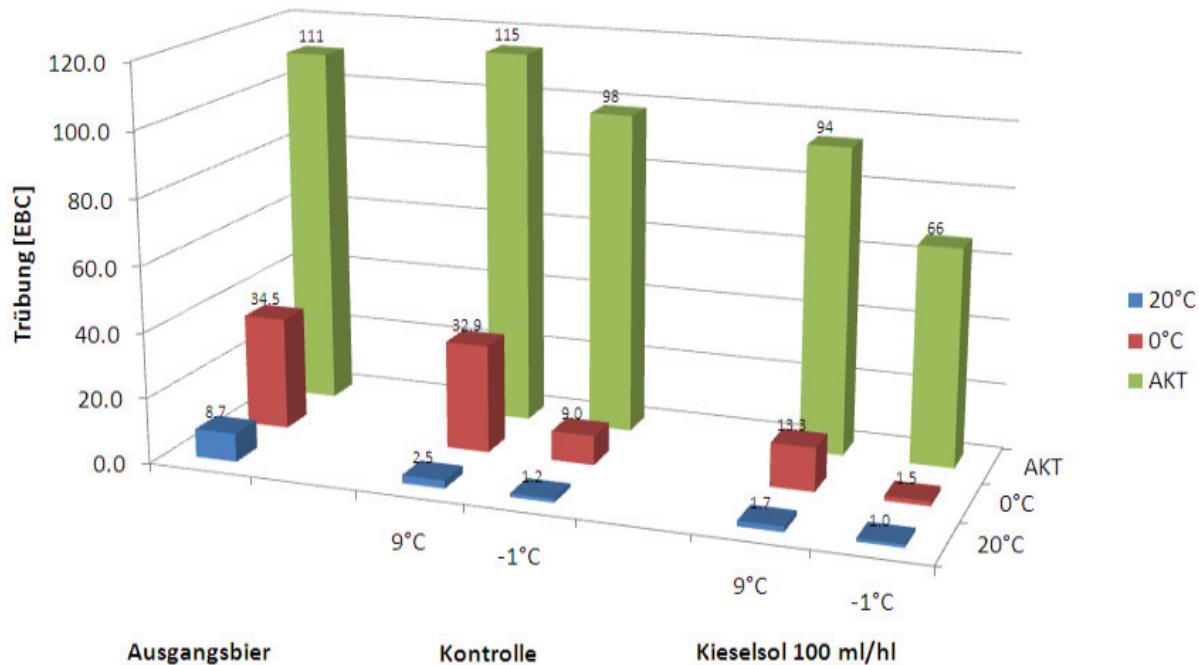


Abbildung 22: Stabilisierungswirkung von Kieselsol bei verschiedenen Temperaturen

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass bei der niedrigeren Temperatur (-1 °C) eine deutlich bessere Stabilisierungswirkung erzielt werden konnte. Hierbei nahm die Trübung des AKTs um 32 EBC-TE ab. Bei der Probe die bei 9 °C inkubiert wurde, wurde nur eine Trübungsabnahme

von 21 EBC-TE beim AKT bestimmt. Bei der Bestimmung der Kältetrübung wurde bei beiden Inkubationstemperaturen eine Abnahme im Trübungsmesswert durch die Kieselsolbehandlung bestimmt, wobei schon eine höhere Abtrennung der Kältetrübung allein durch Zentrifugation bei niedrigerer Temperatur (-1 °C) stattfand (Kontrolle).

Da nicht geklärt ist wie lange es dauert bis die Komplexe der Kältetrübung gebildet werden, wurde im folgenden Versuch die Dauer der Kälteeinwirkung auf das Versuchsbier vor der Stabilisierung mit Kieselsol variiert. Das für den Versuch verwendete Bier hatte einen pH-Wert von 4,39 und eine Zellzahl von $11,8 \cdot 10^6$ Zellen/ml. Ein Teil des Bieres wurde für 24 h in der Kühlzelle bei ca. 0 °C kalt gelagert. Die anschließende Stabilisierung wurde mit Versuchsbier mit und ohne Kaltlagerung durchgeführt. Temperierung und Inkubation fanden bei -1 °C statt, da der vorherige Versuch eine bessere Stabilisierungswirkung des Kieselsols bei dieser Temperatur zeigte. Zur Bewertung des Einflusses des Kieselsols wurde wieder jeweils eine Kontrollprobe mitgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.

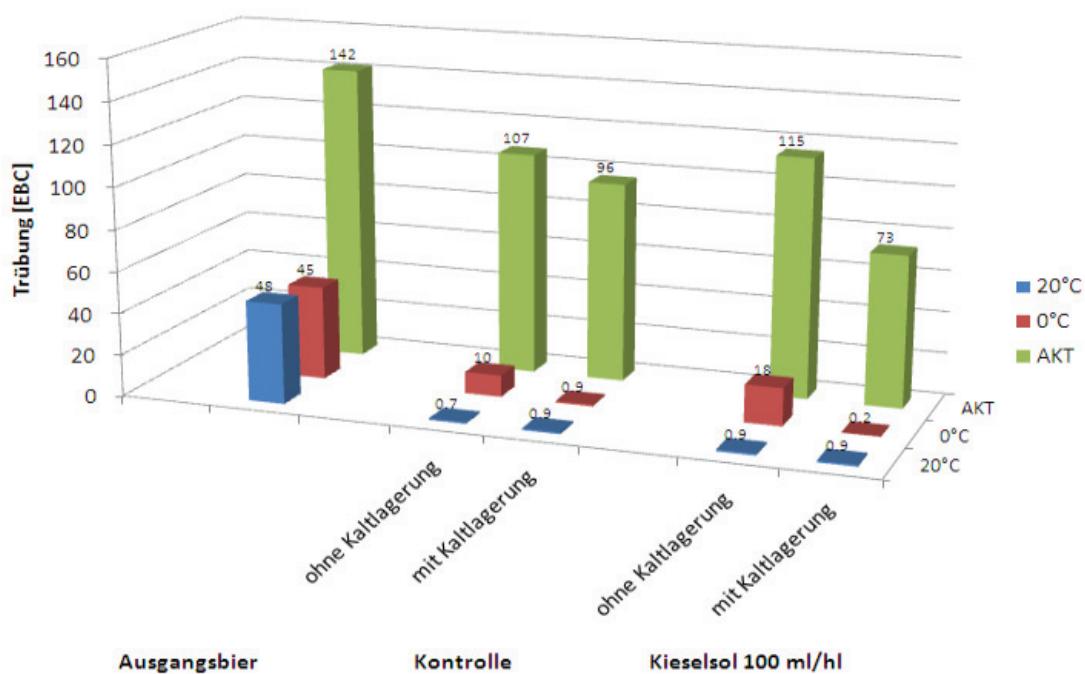


Abbildung 23: Stabilisierungswirkung von Kieselosol mit und ohne vorangegangene Kaltlagerung

Bei dem Versuch wurde deutlich, dass allein durch Kaltlagerung und Zentrifugation und ohne Kieselsolbehandlung (Kontrolle) ein partikelfreies ($T_{20} < 1$), kältestabiles ($T_0 < 1$), aber mit einem Trübungswert beim AKT von 96 EBC-TE noch nicht kolloidal stabilisiertes Bier erzeugt werden konnte. Verwunderlich war, dass die Probe mit Kieselsolbehandlung und ohne Kaltlagerung keine Veränderung zeigte. Die Probe wurde wie im vorangegangenen Versuch bei -1 °C

temperiert und inkubiert, wodurch eine Stabilisierungswirkung zu erwarten gewesen wäre. Warum dies nicht erfolgte kann hier nicht abschließend geklärt werden. Bei der Probe mit Kaltlagerung und Kieselsolbehandlung war eine leichte Abnahme der Kältetrübung (T_0) von 0,9 auf 0,2 EBC-TE im Vergleich zur Kontrolle zu verzeichnen, wobei der Wert der Partikeltrübung (T_{20}) gleich blieb. Die Trübungsmessung des AKTs ergab einen nennenswerten Stabilisierungseffekt mit einer Abnahme des Trübungswertes von 96 auf 73 EBC-TE. Der Zielwert von < 40 EBC-TE wurde jedoch nicht erreicht.

4.1.1.3 Anwendungsaspekte im Hinblick auf die Scale-up Versuche

Aufgrund der eigenen und der außerhalb der vorliegenden Arbeit im Projekt bereits durchgeführten Versuche (siehe Kapitel 2.3.3) ergaben sich folgende Anwendungsaspekte für die nachfolgenden Scale-up-Versuche:

1. Von den geprüften Kieselsoltypen erwies sich das kleinteilige, anionische Kieselsol Köstrosol® 0515 im für Pilsener Biere typischen pH-Bereich (4,2 bis 4,4) als am geeignetsten für die Klärung und Stabilisierung des untersuchten Bieres.
2. Die Applikation des Kieselsols sollte, zur Steigerung der Effektivität, in einem möglichst gut vorgeklärten, hefefreien Bier erfolgen.
3. Die Absenkung der Temperatur in den Bereich von -1 °C führt zu einer zusätzlichen Steigerung der Wirksamkeit bezüglich Klär- und Stabilisierungswirkung des Kieselsols (siehe Abschnitt 4.1.1.2).

4.1.2 Scale-up-Versuche zur Klär- und Stabilisierungswirkung mit Separator und Kieselsol

4.1.2.1 Allgemeine Angaben zu den Versuchen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei großtechnische Versuche zur Bierklärung und -stabilisierung mittels Separator und unter Einsatz von Kieselsol als Flockungsmittel durchgeführt. Als Versuchsbier kam Pilsener Bier der Brauerei Landsberg zum Einsatz, welches sich im Produktionsablauf am Beginn der Kaltlagerphase befand. Bei beiden Versuchen erfolgte zunächst eine weitgehende Abtrennung der im unfiltrierten Bier befindlichen Resthefe. Nach einer „inline“-Dosierung des Kieselsols wurde das Bier in einem Puffer-Tank inkubiert und in einem zweiten Separationsdurchlauf die gebildeten Agglomerate aus dem Bier entfernt. Vor und nach jedem Separatordurchlauf wurden Proben genommen, um den Einfluss des Separators auf die Hefeabtrennung (Klärung) und andererseits den Einfluss der Kieselsolbehandlung auf die Klärung und Stabilisierung des Bieres zu bewerten. Dabei erfolgte die Probenahme einerseits als Mischprobe durch ein mehrfaches, zeitlich versetztes entnehmen von Teilmengen des Versuchsbieres in der zeitlichen Mitte des jeweiligen Separationsdurchlaufes. Andererseits wurden am Beginn eines jeden Separationsdurchlaufes Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommen. Die Mischproben sollten repräsentative Querschnittsproben bilden, wodurch der Einfluss von versuchsbedingten Unregelmäßigkeiten in der Bierzusammensetzung, wie z. B. durch Schichtungen im ZKT oder durch das Anlaufverhalten des Separators, weitgehend minimiert bzw. eliminiert werden sollten. Durch die Proben, die am Anfang des jeweiligen Separationsdurchlaufs zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommen wurden, sollten Erkenntnisse über die Abscheideleistung des Separators, bei der insbesondere in dieser Phase hohen Trubstofffracht, gewonnen werden. Da das Forschungsprojekt ggf. eine der Separation nachfolgende, ergänzende Filtration vorsieht, wurde nach den beiden Separationsdurchläufen ein Teil des Versuchsbieres über die Filtrationsstrecke der Brauerei Landsberg filtriert und stabilisiert und ein anderer Teil über einen Schichtenfilter filtriert.

Zur Bewertung des Klärgrades und der kolloidalen Stabilität des Versuchsbieres wurden verschiedene Analysen am Tannometer durchgeführt. Dabei wurde der Klärgrad der jeweiligen Probe anhand des Trübungswertes bei 20°C (T_{20}), der in dieser Arbeit auch als Partikeltrübung bezeichnet wird, bewertet. Die Bewertung der kolloidalen Stabilität wurde durch die Bestimmung der Trübung des AKTs und der Trübung bei 0°C (T_0 , Kältetrübung) vorgenommen. Außerdem wurden die Tannoide und die „empfindlichen“ Proteine als stoffliche Parameter bestimmt, weil sie einen großen Anteil an der Ausbildung kolloidaler Trübungen (Kälte- bzw. Dauertrübung) im Bier haben. Darüber hinaus wurden „globale“ Bierparameter untersucht, um

mögliche Auswirkungen der Kieselsolbehandlung auf grundlegende Biereigenschaften, wie Schaumhaltbarkeit, Farbe und Bittereinheiten aufzudecken.

Bei allen durchgeführten Analysen wurde mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zur Bewertung des neuen Verfahrens wurden die Analysenergebnisse des Versuchsbieres mit denen eines herkömmlich geklärten und stabilisierten Bieres der Brauerei Landsberg (Landsberger Premium Pils), sowie mit Literaturangaben verglichen. Für die Bewertung des Bieres hinsichtlich Klärgrad und kolloidaler Stabilität wurden die in Tabelle 19 dargestellten Richtwerte für ein konventionell geklärtes und stabilisiertes Bier der Literatur entnommen.

Tabelle 19: Richtwerte für ein herkömmlich geklärtes und stabilisiertes Bier (Annemüller und Manger, 2011)

Charakterisierung des Bieres	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]
normal stabilisiertes Bier	< 1	< 1	< 40

4.1.2.2 Ergebnisse des 1. Versuchs

Im ersten Scale-up-Versuch sollten eigentlich 100 ml Kieselsol pro hl Bier dosiert werden. Aufgrund von Schwierigkeiten mit der Dosierpumpe ergab sich eine etwas geringere Dosage von 70 ml/hl. In Tabelle 20 sind die Ergebnisse des ersten Versuches dargestellt, die durch die Analyse der Mischproben gewonnen wurden. Durch die erste Separation wurde die Hefezahl von $3,7 \cdot 10^6$ Zellen/ml auf $< 0,03 \cdot 10^6$ Zellen/ml (untere Nachweisgrenze der Zellzahlbestimmung mittels Thoma-Kammer) reduziert. Die Abtrennung der Hefe ging mit einem Rückgang der Partikeltrübung (T_{20}) von 20 auf 7 EBC-TE einher, die sich im zweiten Separationsdurchlauf noch einmal leicht auf 4 EBC-TE (Probe IV) verringerte. Eine wesentliche Abnahme in der Kältetrübung (T_0) konnte bis zur Kieselsolabtrennung nicht festgestellt werden, wobei der Trübungswert durch die nachfolgende Separation mit 12 EBC-TE etwas abnahm (Probe IV). Die Ausgangstrübung im AKT betrug 109 EBC-TE. Diese nahm schon während der Lagerung im Puffertank vor der eigentlichen Separation (Probe III) ab, da durch die Kieselsolbehandlung ein Großteil der gebildeten Agglomerate während der mehr als zweistündigen Inkubation in den Konus des ZKTs sedimentiert waren. Insgesamt wurde nach dem gesamten Verfahrensablauf der Trübungswert des AKTs auf 77 EBC-TE gesenkt, was einer Differenz von ca. 30 EBC-TE entspricht. Die Tannoide konnten durch das angewandte Verfahren nur geringfügig um ca. 9 % reduziert werden. Die Bestimmung der proteinischen Empfindlichkeit hingegen ergab eine Reduktion um 50%.

Tabelle 20: Ergebnisse des 1. Versuchs, Mischproben

Separations-durchlauf	Bemerkung	Probe-nahme	Proben-bezeichnung	Zellzahl [Zellen/ml]	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]	Tannoide [mg/l PVP]	Proteinische Empfindlichkeit [EBC, 10GT]
1	Hefe-abtrennung	davor	I	$3,7 \cdot 10^6$	20	17	109		
		danach	II	u.N.*	7	18	101	90	10
2	Kiesel-sol-abtrennung	davor	III		7	16	86		
		danach	IV		4	12	77	82	5

*u.N.: unter der Nachweisgrenze, keine Zelle im Großquadrat der Thoma-Kammer, d. h. $<0,03 \cdot 10^6$ Zellen/ml

An den Proben, die am Anfang des jeweiligen Separationsdurchlaufes zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Kurzzeitwerte) genommen wurden, wird deutlich, dass aufgrund von Sedimentation im ZKT während der vorausgegangenen Gärung und Reifung die Trubfracht jeweils am Beginn der Separation höher war und mit der Zeit abnahm (Tabelle 21). Aus den höheren Werten der Zellzahlen und Trübungsmessungen kann abgeleitet werden, dass sich nicht nur Hefe, sondern auch trübungsrelevante Bierinhaltsstoffe vermehrt in den Konus des ZKTs absetzten.

In Tabelle 21 sind die Kurzzeitwerte der beiden Separationsdurchläufe dargestellt. Die auch nach der Separation noch nachweisbare Resthefe zum Zeitpunkt 1 (Probe II-1) lässt darauf schließen, dass der Separator die Hefemenge nicht auf eine bestimmte Zellzahl, sondern nur um ein bestimmtes Maß reduzierte und eine vollständige Bierklärung durch die gewählten Separationsparameter bei hohen Hefemengen nicht möglich scheint. Während der Hefeabtrennung wurden die hohen Eingangswerte des AKTs (z. B. Probe I-1) zum Teil deutlich reduziert (Probe II-1), wobei hier eine Adsorption trübungsrelevanter Stoffe an die Hefeoberfläche eine Rolle gespielt haben kann. Andererseits sind auch Unterschiede durch Schichtenbildung in der Flüssigkeitssäule des ZKTs nicht auszuschließen.

Tabelle 21: Ergebnisse der Separationsdurchläufe des 1. Versuchs, Kurzzeitwerte

Separations-durchlauf	Bemerkung	Probenahme		Proben-bezeichnung	Zellzahl [Zellen/ml]	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]
1	Hefe-abtrennung	davor	Zeitpunkt 1	I-1	$18,2 \cdot 10^6$	Probe zu trüb für Messung		165
			Zeitpunkt 2	I-2	$4,1 \cdot 10^6$	30	25	106
			Zeitpunkt 3	I-3	$4,7 \cdot 10^6$	22	22	102
		danach	Zeitpunkt 1	II-1	$0,05 \cdot 10^6$	18	23	100
			Zeitpunkt 2	II-2	u. N.*	5	18	87
			Zeitpunkt 3	II-3	u. N.*	6	16	87
2	Kieselsol-abtrennung	davor	Zeitpunkt 1	III-1		29	12	123
			Zeitpunkt 2	III-2		13	12	94
		danach	Zeitpunkt 1	IV-1		12	13	94
			Zeitpunkt 2	IV-2		14	14	94

*u.N.: unter der Nachweisgrenze, keine Zelle im Großquadrat der Thoma-Kammer, d. h. $<0,03 \cdot 10^6$ Zellen/ml

Bei der Kieselsolseparation wurde nur zu zwei unterschiedlichen Anfangszeitpunkten Proben genommen. Während der Inkubation des Bieres im ZKT sedimentierten die durch die Zugabe des Kieselsols gebildeten Agglomerate, sodass sich im Konus des ZKTs ein Teil davon absetzte (Abbildung 24). Durch die Sedimentation ergab sich ein erhöhter Anfangswert der Partikeltrübung (T_{20} , Probe III-1) von 29 EBC-TE vor der Separation. Aufgrund des geringeren Trübungswertes der Probe die nach der Separation (12 EBC-TE, Probe IV-1) genommen wurde, ist davon auszugehen, dass die Agglomerate vom Separator zu einem großen Teil abgetrennt wurden. Da kein Anstieg in den Trübungswerten der Kältetrübung (T_0) und des AKTs festgestellt wurde, scheinen die gebildeten Komplexe trotz der mechanischen Beanspruchung während der Separation intakt geblieben zu sein, sodass die durch das Kieselsol gebundenen Trübungsbildner aus dem Bier entfernt wurden.



Abbildung 24: Sediment nach Kieselsolinkubation aus dem Konus des ZKTs

Insgesamt wurde festgestellt, dass durch das angewandte Verfahren nicht die erforderliche Glanzfeinheit mit $T_{20} < 1$ EBC-TE (vergleiche Tabelle 20 und Richtwerte in Tabelle 7) für ein klar filtriertes Bier erreicht werden konnte. Zum Erreichen des erforderlichen Klärgrades unter den gegebenen Bedingungen scheint eine nachfolgende Filtration erforderlich zu sein. Auch der Trübungswert der Kältetrübung bei 0 °C lag mit 12 EBC-TE weit über den Anforderungen (< 1 EBC-TE, Annemüller und Manger, 2011). Die Messung des AKTs ergab eine Senkung des Trübungswertes von ca. 30 EBC-TE. Die eingesetzte Kieselsolemenge (70 ml/hl) führte jedoch nicht zum Erreichen der gewünschten kolloidalen Stabilität (AKT < 40 EBC-TE) eines Verkaufsbieres mit einer Haltbarkeit von mindestens drei Monaten. Bei dem Versuch wurde auch deutlich, dass durch den Einsatz von Kieselosol eher Proteine aus dem Bier entfernt werden und Tannoide praktisch nicht vom Kieselosol gebunden werden. Zum Erreichen des Verfahrensziels ($T_{20} = T_0 < 1$ EBC-TE; AKT < 40 EBC-TE) sind wahrscheinlich höhere Kieseloldosagen notwendig. Darüber hinaus ist eine Filtration im Verfahrensablauf einzuplanen.

Im Anschluss an die Separationen wurde ein Teil des Versuchsbieres über die Filtrationsstrecke der Brauerei Landsberg filtriert und stabilisiert. Diese beinhaltete eine Klärfiltration mit Kieselgur über einen Anschwemmschichtenfilter und eine Bierstabilisierung mit Kieselgel und PVPP. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Klärgrad und kolloidale Stabilität nach klassischer Filtrationsstrecke mit eiweiß- und gerbstoffseitiger Stabilisierung

Bemerkung	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]	Tannoide [mg/l PVP]	Proteinische Empfindlichkeit [EBC, 10GT]
Versuchsbier vor der Filtration	4,0	12,0	77	82	5
Versuchsbier nach der Filtration	1,0	6,0	57	83	4
Premium Pils der Brauerei Landsberg aus konventioneller Produktion	0,9	1,5	36	67	4

Durch die klassische Bierfiltration konnte die Partikeltrübung (T_{20}) weiter auf 1 EBC-TE gesenkt werden und gleichzeitig wurde eine Abnahme der Kältetrübung und der Trübung des AKTs bestimmt. Die hierbei erreichten Werte waren jedoch höher als bei einem Bier derselben Brauerei aus konventioneller Produktion (siehe Tabelle 22). Verwunderlich war auch, dass bei der Bestimmung der Tannoide und der proteinischen Empfindlichkeit keine Veränderungen gegenüber dem unfiltrierten Bier festgestellt wurden. Dabei hätten beide Fraktionen durch die

erfolgte eiweiß- (Kieselgel) und gerbstoffseitige (PVPP) Stabilisierung der klassischen Bierfiltration wesentlich verringert werden müssen. Es wird vermutet, dass über die Dauer der Lagerung der Proben in Flaschen durch Oxidation phenolische Verbindungen in einen Zustand mit höherem Gerbvermögen überführt wurden, sodass die Trübung bei der Bestimmung der Tannoide höher ausfiel als erwartet. Bei der Bestimmung der proteinischen Empfindlichkeit wurde in einem konventionell hergestellten Bier der gleiche Trübungswert wie im Versuchsbier gemessen, sodass davon ausgegangen wird, dass auch nach einer Stabilisierung mit Kieselgel einige der trübungssensitiven Proteine im Bier verbleiben. Durch die Behandlung mit Kieselsol wurde demnach derselbe Endwert bei der Bestimmung der proteinischen Empfindlichkeit ermittelt, der auch durch den Einsatz von Kieselgel erreicht werden kann.

Neben der Filtration über die klassische Filtrationsstrecke der Brauerei Landsberg wurde ein weiterer Teil des Versuchsbieres nach den Separationsdurchläufen über einen Schichtenfilter ohne Kieselguranschwemmung und ohne weitere Stabilisierung filtriert. Hierbei wurden bei annähernd konstantem Volumenstrom (50 l/h) ca. 140 l Versuchsbier über eine Filterschicht mit einer Porengröße von 1 µm filtriert. Der Anstieg der Druckdifferenz zwischen Filterein- und -auslauf über den gesamten Filtrationsverlauf betrug ca. 1 bar (siehe Anhang, Abbildung 1). Als Vergleich bzw. zur Bestimmung des „Nullwertes“ der Filtration wurde bereits filtriertes Landsberger Premium Pils (Verkaufsbier) über den Schichtenfilter filtriert. Hierbei wurde kein Anstieg in der Druckdifferenz ermittelt (siehe Anhang, Abbildung 2). Der Druckanstieg von ca. 1 bar beim Versuchsbier wird als sehr gering bewertet, sodass davon ausgegangen wird, dass der überwiegende Teil von Trubstoffen > 1 µm bereits durch die Separation aus dem Bier entfernt wurde und es keine stark filtrationshemmende Filterkuchenbildung gab. Darüber hinaus kam es auch zu keiner Filtrationshemmung durch Verblockung der Poren der Filterschicht durch kleinere flockige oder auch gelartige Trubstoffe des Bieres.

Das filtrierte Versuchsbier wurde auch auf Klärgrad und kolloidale Stabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 dargestellt. Die ermittelten Trübungswerte vor der Filtration sind durchweg zu hoch und hätten eigentlich den Werten der Probe IV in Tabelle 20 entsprechen müssen. Das Versuchsbier wurde vor der Filtration in der Kühlzelle (ca. 0 °C) in kegs über mehrere Tage gelagert. Es wird vermutet, dass bei der Entnahme der Probe vor der Filtration keine ausreichende Vermischung des Fassinhaltes stattfand, sodass die erhöhten Trübungswerte auf eine Sedimentation der Trubstoffe zurückzuführen sind. Andererseits können auch lagerungsbedingte Alterungsprozesse (z. B. durch Oxidation) eine Rolle gespielt haben. Die wesentlichen Aussagen zum Klärgrad und der kolloidalen Stabilität werden anhand der Mischprobe nach der Filtration getroffen. Die Beprobung erfolgte hier nachdem der Gesamtinhalt mehrerer kegs die Filtrationsstrecke passiert hatte und erlaubt so Rückschlüsse

auf den Filtrationserfolg. Die Werte der Anfangsprobe werden hier der Vollständigkeit halber dargestellt und sind aufgrund der genannten Probenahmeschwierigkeiten mit gewissen Einschränkungen zu betrachten.

Tabelle 23: Klärgrad und kolloidale Stabilität nach Schichtenfiltration, Porengröße 1 µm, Versuch 1

Bemerkung	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]	Tannoide [mg/l PVP]	Proteinische Empfindlichkeit [EBC, 10GT]
Versuchsbier vor der Filtration	18	15	98	84	3
Versuchsbier nach der Filtration	5	5	78	89	3

Nach der Filtration wurde immer noch eine Partikeltrübung (T_{20}) von 5 EBC-TE bestimmt. Die Porengröße von 1 µm scheint nicht ausreichend gewesen zu sein, um ein für eine Glanzfeinheit erforderlichen Trübungswert < 1 EBC-TE zu erreichen. Abbildung 25 zeigt das Versuchsbier vor und nach der Filtration im mikroskopischen Bild. Auf Bild A sind eine Reihe kleiner Partikeln zu erkennen (→). Diese Partikeln sind vermutlich größtenteils Gelkomplexe, die durch die Behandlung des Bieres mit Kieselsol gebildet wurden. Gleichzeitig waren auch vereinzelt Oxalat-Kristalle sichtbar. Nach der Filtration (Bild B) wurden bis auf die Oxalat-Kristalle alle im mikroskopischen Bild sichtbaren Partikeln entfernt. Aufgrund der ähnlichen Größe der verschiedenen Partikeln (ca. 5 µm) wird vermutet, dass die Oxalat-Kristalle durch die Filtration durchaus entfernt wurden, sich nach der Filtration aber wieder welche bildeten. Der hohe Trübungswert bei 20 °C von 5 EBC-TE ist vermutlich auf diese Oxalat-Kristalle zurückzuführen.

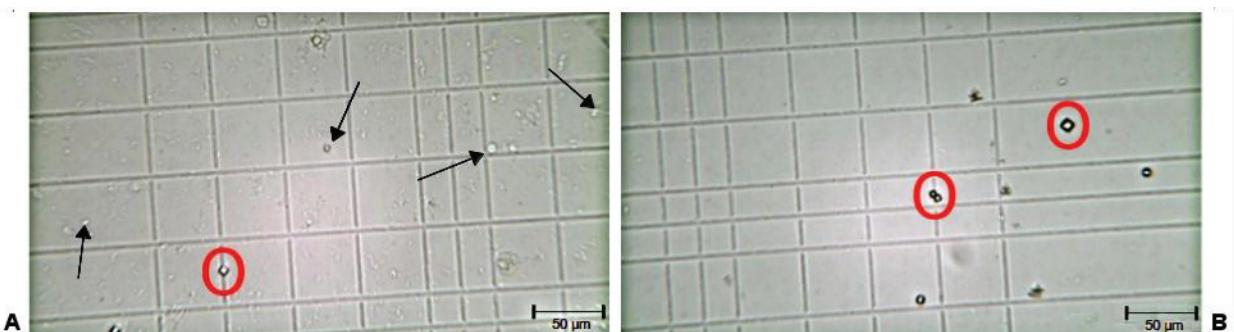


Abbildung 25: Versuchsbier im mikroskopischen Bild bei 400-facher Vergrößerung

- A** vor der Schichtenfiltration
- B** nach der Schichtenfiltration
- O** Oxalat-Kristalle
- Gelpartikeln

Die Bestimmung der Kältetrübung (T_0) ergab ebenfalls einen Trübungswert von 5 EBC-TE und erreicht somit auch nicht den erforderlichen Wert < 1 EBC-TE. Das Bier wurde bei ca. 0°C filtriert, wobei von einer Ausbildung des Kühltrubes ausgegangen wurde, der durch die Filtration hätte entfernt werden sollen. Die Trennschärfe der Schichtenfiltration scheint hier nicht ausgereicht zu haben, um eine weitgehende Entfernung der Kältetrübung zu gewährleisten. Die Trübung des AKTs betrug 78 EBC-TE und lag damit weit über dem erforderlichen Wert < 40 EBC-TE. Die Bestimmung der Tannoide und der proteinischen Empfindlichkeit ergab hingegen keine Verringerung im Trübungswert durch die Schichtenfiltration.

Tabelle 24: Globale Bierparameter, Versuch 1

Bemerkung	Bitter-einheiten [BE]	Schaum-haltbarkeit [s]	Farbe [EBC]	Refraktionsanalyse		
				Stammwürze [%]	Ethanolgehalt [Vol.%]	scheinbarer Extraktgehalt [%]
Versuchsbier vor der Kieselosolbehandlung	32		5,9	11,1	4,7	2,2
Versuchsbier nach der Kieselosolbehandlung	32	251	6,2	11,1	4,7	2,2
Landsberger Premium Pils (Verkaufsbier)		259	7,4	11,3	5,1	1,8

Um eventuelle Auswirkungen der Kieselosolbehandlung auf grundlegende Biereigenschaften zu bewerten wurden die in Tabelle 24 dargestellten Bierparameter bestimmt. Dabei ergaben sich keine nennenswerten Veränderungen durch die eingesetzten Verfahrensschritte von Separation und Kieselosolbehandlung. Die Bittereinheiten lagen mit 32 BE im Bereich der brauspezifischen Vorgaben eines Pilsener Bieres vor der Filtration und veränderten sich durch den Verfahrensablauf nicht. Bei der Bestimmung der Schaumhaltbarkeit wurde ein ähnlicher Wert wie bei einem konventionell hergestellten Verkaufsbier (Landsberger Premium Pils) gemessen, der mit 251 s in einem für untergärtige Biere annehmbaren Bereich liegt (nach MEBAK: < 220 s schlecht, > 300 s sehr gut). Die Bestimmung der Farbe und die Refraktionsanalyse ergaben keine nennenswerten Unterschiede durch die Kieselosolbehandlung. Die Abweichungen zum Verkaufsbier sind vermutlich auf produktionsbedingte Chargenunterschiede (Farbe) bzw. auf abweichende Vergärbarkeiten durch unterschiedliche Malzchargen (Refraktionsanalyse) zurückzuführen.

4.1.2.3 Ergebnisse des 2. Versuchs

Nachdem die angestrebte kolloidale Stabilität ($\text{AKT} < 40 \text{ EBC-TE}$) im ersten Versuch nicht erreicht werden konnte, wurde im zweiten Versuch die Kieselsoldosage mit 270 ml/hl auf die annähernd vierfache Menge des vorhergehenden Versuchs erhöht. Darüber hinaus wurde zur besseren Vermischung des Kieselsols mit dem Bierstrom, die für eine optimale Wirkung des Kieselsols ausschlaggebend ist (Niemsch et al., 2003), bei der inline-Dosierung das Anschlussstück der Dosierpumpe durch eine Metall-Lanze mit perforiertem Endstück erweitert (siehe Abbildung 26).

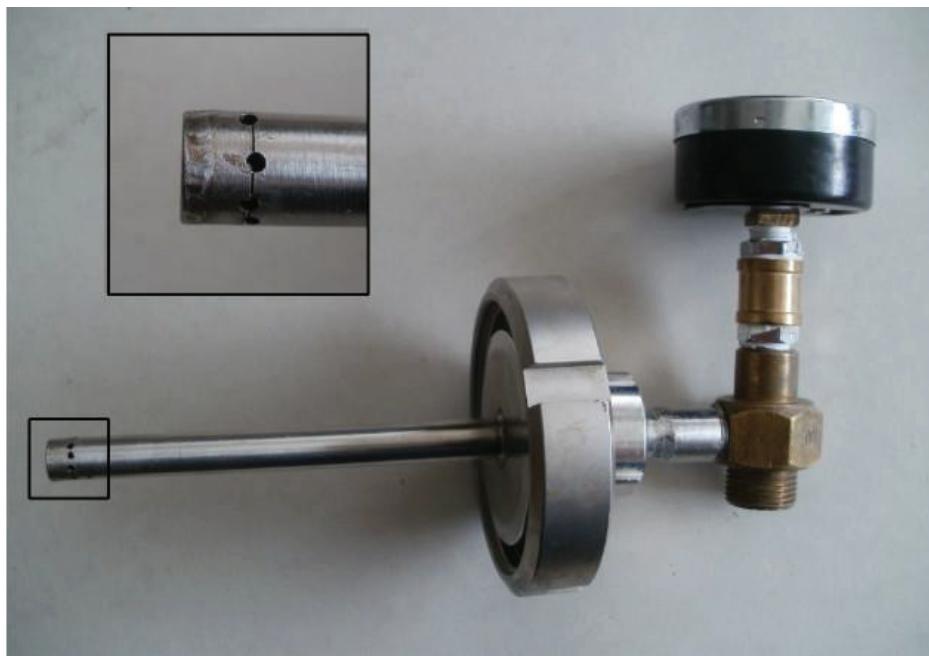


Abbildung 26: Dosierstück mit Metalllanze und perforiertem Endstück

Während des Versuchs kam es jedoch zu Problemen mit dem Separator, die darin bestanden, dass keine weitgehende Klärung des Versuchsbieres stattfand. Anhand der genommenen Proben wurde deutlich, dass die Abtrennung der Trubstoffe durch den Separator am Anfang der beiden Separationsdurchläufe jeweils noch stattfand (siehe Anhang, Zellzahlen in Tabelle 1 und Tabelle 2). Im Laufe der Separation lief das Versuchsbier jedoch wieder trüb, sodass in allen Mischproben hohe Zellzahlen bestimmt wurden. Es wird vermutet, dass die Austragseinrichtung für den Feststoff-Ausschub des Separators mit der Zeit verstopfte, die separierte Hefefracht nicht aus dem Separator entfernt werden konnte und so wieder in den Separationsstrom eingebracht wurde. Die Behandlung des Versuchsbieres mit Kieselsol fand im zweiten Versuch daher in Anwesenheit von Hefe statt. Aufgrund der genannten Abtrennungsprobleme wird im Folgenden auf eine detailliertere Bewertung der Proben, die zu

den Anfangszeitpunkten der beiden Separationsdurchläufe genommen wurden, verzichtet. Die Analysenergebnisse der Mischproben des zweiten Versuchs sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnisse des 2. Versuchs, Mischproben

Separations-durchlauf	Bemerkung	Probe-nahme	Proben-bezeichnung	Zellzahl [Zellen/ml]	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]	Tannoide [mg/l PVP]	Proteinische Empfindlichkeit [EBC, 10GT]
1	Hefe-abtrennung	davor	I	$12,5 \cdot 10^6$	59	38	112		
		danach	II	$9,0 \cdot 10^6$	39	33	111	71	21
2	Kieselsol-abtrennung	davor	III	$8,0 \cdot 10^6$	23	6	72		
		danach	IV	$5,8 \cdot 10^6$	21	5	65	57	3

Durch die erhöhte Kieseloldosage konnte im zweiten Versuch der Trübungswert des AKTs um fast 50 EBC-TE von 112 auf 65 EBC-TE gesenkt werden. Auch die Kältetrübung konnte in einem höheren Maß als im ersten Versuch gesenkt werden und betrug am Verfahrensende 5 EBC-TE. Der Tannoidgehalt wurde um ca. 20 % gesenkt und die Bestimmung der proteinischen Empfindlichkeit ergab ein Abnahme der Trübung um ca. 86 %.

Im Anschluss an die beiden Separationsdurchläufe wurde das Versuchsbier wieder über die Filtrationsstrecke der Brauerei Landsberg filtriert. Dabei kam es schon nach kurzer Zeit zu einem Verblocken des Kieselgurfilters. Das Verblocken war wahrscheinlich auf die noch im Versuchsbier vorhandenen Gelpartikel aus der Kieselolbehandlung zurückzuführen, da diese durch die nicht erfolgte Separation im Bier verblieben sind und von denen eine schnelle und massive Verblockungswirkung in der Literatur beschrieben ist (Raible et al., 1983). Dennoch konnte ein Teil des Versuchsbieres filtriert werden, sodass eine Probenahme möglich war. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Klärgrad und kolloidale Stabilität nach klassischer Filtrationsstrecke mit Stabilisierung, Versuch 2

Bemerkung	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]	Tannoide [mg/l PVP]	Proteinische Empfindlichkeit [EBC, 10GT]
Versuchsbier vor der Filtration	21	5	65	57	3
Versuchsbier nach der Filtration	5	2	18	43	2

Durch die Filtration konnte kein glanzfeines Bier ($T_{20} < 1$ EBC-TE) erzeugt werden. Der Messwert der Partikeltrübung (T_{20}) war mit 5 EBC-TE für ein filtriertes Bier nach Kieselgurfiltration unerwartet hoch. Dies kann auf ein kurzfristiges Aufbrechen des

Filterkuchens aufgrund der hohen Trubstoffbelastung des Versuchsbieres, wie es auch bei Hefestößen beschrieben wird (Annemüller und Manger, 2011), zurückzuführen sein. Im mikroskopischen Bild war eine hohe Anzahl kleiner Partikeln zu sehen (Abbildung 27). Es ist davon auszugehen, dass es sich um Gelpartikeln handelt, die bei der Kieselgelbehandlung gebildet wurden.

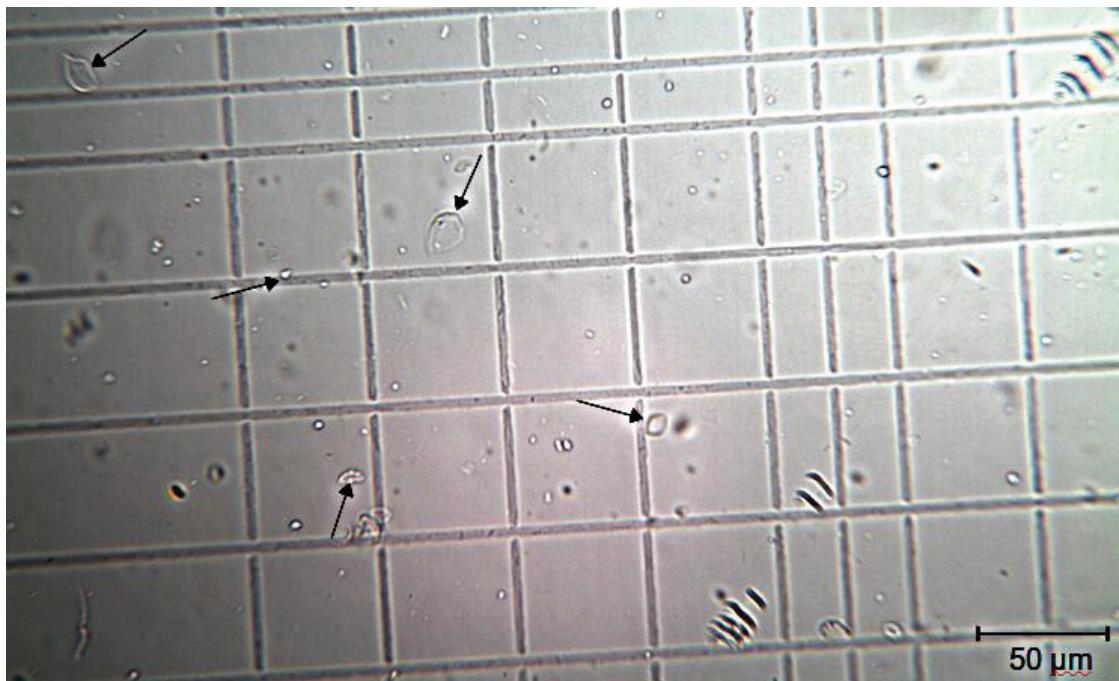


Abbildung 27: mikroskopisches Bild nach klassischer Filtration der Brauerei Landsberg, 400-fache Vergrößerung

Anders als im ersten Versuch wurde die Trübung des AKTs deutlich durch die Filtration und Stabilisierung gesenkt und war mit 18 EBC-TE unter dem für ein ausreichend stabilisiertes Bier angegebenen Richtwert von < 40 EBC-TE. Bei der Bestimmung der Kältetrübung (T_0) wurde ein Trübungswert von 2 EBC-TE bestimmt, der damit über den Anforderungen von < 1 EBC-TE lag. Der Tannoidgehalt wurde durch die erfolgte Stabilisierung nochmal um ca. 25 % gesenkt und die Bestimmung der proteinischen Empfindlichkeit ergab eine leichte Trübungsabnahme von 3 auf 2 EBC-TE.

Wie im ersten Versuch sollte das Versuchsbier des zweiten Versuchs neben der klassischen Filtration auch über eine einfache Filterschicht ohne Kieselgur filtriert werden. Da beim ersten Versuch nicht die erforderliche Glanzfeinheit mit $T_{20} < 1$ EBC-TE durch den Einsatz einer Filterschicht mit einer Porengröße von 1 μm erreicht werden konnte, wurde beim zweiten

Versuch eine Filterschicht mit einer Porengröße von 0,3 µm eingesetzt. Aufgrund der hohen Trubfracht des Versuchsbieres nach nicht erfolgter Trub- und Kieselsolabtrennung durch die Separation verblockte der Schichtenfilter unmittelbar nach Beginn der Filtration. Dennoch war es möglich ein geringes Volumen an Versuchsbier zu filtrieren, sodass eine Probenahme möglich war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Klärgrad und kolloidale Stabilität nach Schichtenfiltration, Porengröße 0,3 µm, Versuch 2

Bemerkung	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]	Tannoide [mg/l PVP]	Proteinische Empfindlichkeit [EBC, 10GT]
Versuchsbier vor der Filtration	17,0	44,0	72	72	4
Versuchsbier nach der Filtration	1,4	0,1	64	59	2

Wie im ersten Versuch sind die Trübungswerte vor der Filtration durchweg höher als die in der Mischprobe (Probe IV, Tabelle 25) ermittelten Werte. Diese Unterschiede kamen vermutlich wieder durch einen nicht vollständig durchmischten keg-Inhalt zustande oder sind auf lagerungsbedingte Alterungsprozesse zurückzuführen. Durch die geringere Porengröße des Schichtenfilters konnte die Partikeltrübung annähernd auf den für eine Glanzfeinheit erforderlichen Wert < 1 EBC-TE gesenkt werden. Die Kältetrübung wurde durch die Filtration fast vollständig aus dem Bier entfernt, sodass der für ein ausreichend stabilisiertes Bier erforderliche Trübungswert < 1 EBC-TE erreicht wurde. Weiterhin ergaben die Messungen eine geringfügige Abnahme der Trübung des AKTs, eine Verringerung des Tannoidgehalts und eine Abnahme in der Trübung bei der Bestimmung der proteinischen Empfindlichkeit. Die Ausgangswerte können zunächst nur als erste Anhaltspunkte interpretiert werden, es wird aber vermutet, dass bei einer erfolgreichen Klärung des Versuchsbieres durch den Separator die Filtration hätte durchgeführt werden können und die Erzeugung eines glanzfeinen Bieres möglich gewesen wäre. Leider war aufgrund der für die Versuche umfassend vorzuhaltenden Brauereiressourcen und der zeitaufwändigen Analysen eine Wiederholung des Versuchs im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Tabelle 28: Globale Bierparameter, Versuch 2

Bemerkung	Bitter-einheiten [BE]	Schaum-haltbarkeit [s]	Farbe [EBC]	Refraktionsanalyse		
				Stammwürze [%]	Ethanolgehalt [Vol.%]	scheinbarer Extraktgehalt [%]
Versuchsbier vor der Kieselsołbehandlung	26		6,4	11,4	5,0	2,1
Versuchsbier nach der Kieselsołbehandlung	27	Bestimmung war nicht möglich	6,1	11,2	4,9	2,0

Um auch beim zweiten Versuch die Auswirkung der Kieselsołbehandlung, insbesondere der höheren Dosage, auf einige grundlegende Biereigenschaften zu bewerten wurden die in Tabelle 28 dargestellten globalen Bierparameter bestimmt. Dabei wurden keine wesentlichen Veränderungen bezüglich der Bittereinheiten und der Farbe durch die Kieselsołbehandlung festgestellt. Auch in der Refraktionsanalyse konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Die Bestimmung der Schaumhaltbarkeit des Versuchsbieres war leider nicht möglich, da der Schaum so schnell zusammenfiel, dass die Elektrode des Messgerätes bereits vor Ende der Messung in die Flüssigphase des Bieres eintauchte. Dennoch hatte der Schaum den für ein herkömmliches Bier typischen feinporigen Charakter. Es wird angenommen, dass bei einer erfolgreichen Separation von Hefe und Gelpartikeln die Schaumhaltbarkeit des Versuchsbieres der eines herkömmlichen Bieres entsprochen hätte und das schnelle Zerfallen des Schaumes nicht primär auf die Kieselsołbehandlung, sondern auf die noch im Bier befindliche hohe Trubfracht zurückzuführen war. Der Einfluss hoher Kieselsołdosagen auf die Schaumhaltbarkeit muss in nachfolgenden Versuchen wiederholt untersucht werden.

4.2 Diskussion

Bei den Laborversuchen wurde deutlich, dass allein durch eine Kaltlagerung von etwas mehr als einem Tag und anschließender Zentrifugation ein partikelfreies ($T_{20} < 1$ EBC-TE) und kältestabiles ($T_0 < 1$) Bier erzeugt werden konnte (siehe Abbildung 23). Die Trübung des AKTs lag jedoch weit über den Anforderungen für ein ausreichend kolloidal stabilisiertes Bier (AKT < 40 EBC-TE). Der erste Scale-up-Versuch zeigte, dass bei einer erfolgreichen Separation die Partikeltrübung (T_{20}) des unfiltrierten Bieres im ersten Separationsdurchlauf nicht in dem Maße gesenkt werden konnte, dass die Vorgaben, die an ein klar filtriertes, glanzfeines Bier ($T_{20} < 1$ EBC-TE) gestellt werden, erreicht wurden (siehe Tabelle 20). Im Gegensatz zu den Laborversuchen konnte die Kältetrübung während des ersten Separationsdurchlaufes nicht gesenkt werden, wobei angemerkt werden muss, dass die Biertemperatur mit $2,5$ °C über der Temperatur lag, die in den Laborversuchen zur Anwendung kam (-1 °C). Wenn die Separation bei der für eine Bierfiltration üblichen Temperatur (-1 °C) erfolgt wäre, hätte der Separationserfolg bezüglich der Kältetrübung während des ersten Separationsdurchlaufes vermutlich höher ausfallen können. In Bezug auf Partikel- (T_{20}) und Kältetrübung (T_0) waren die Laborversuche, bei denen der Separator durch eine Laborzentrifuge simuliert wurde, also nicht vollständig auf die Scale-up-Versuche (erster Separationsdurchlauf) zu übertragen.

Nach Zugabe von Kieselosol (100 ml/hl) wurde in den Laborversuchen eine Trübungsabnahme beim AKT von ca. 30 EBC-TE erreicht. Hierbei hat sich bei den beiden untersuchten Inkubationstemperaturen die niedrigere Temperatur (-1 °C) als vorteilhaft erwiesen. Die Trübungsabnahme beim AKT im ersten Scale-up-Versuch bei etwas geringerer Kieselosoldosage (70 ml/hl) betrug ebenfalls ca. 30 EBC-TE, wobei die Biertemperatur während der Kieselosolinkubation mit 7,4 °C eher der höheren Inkubationstemperatur (9 °C) bei den Laborversuchen entsprach. Aufgrund der geringeren Kieselosoldosage und der erhöhten Inkubationstemperatur im ersten Scale-up-Versuch wurde festgestellt, dass im Vergleich zu den Laborversuchen eine höhere Stabilisierungswirkung des Kieselosols im Scale-up-Versuch erreicht wurde. Auch nach Abtrennung der durch die Zugabe des Kieselosols gebildeten Agglomerate durch den zweiten Separationsdurchlauf, konnte die für ein glanzfeines Bier erforderliche Partikeltrübung ($T_{20} < 1$ EBC-TE) (siehe Tabelle 20) nicht erreicht werden. Eine der Separation nachfolgende (kieselgurfreie) Filtration war daher im Versuchsablauf einzuplanen.

Bei einer Erhöhung der ursprünglichen Kieselsoldosage auf die dreifache Menge (insgesamt 300 ml/hl), wurde im Laborversuch eine Trübungsabnahme beim AKT von 50 EBC-TE bestimmt (siehe Abbildung 15). Im zweiten Scale-up-Versuch wurde die Ausgangsmenge auf insgesamt 270 ml/hl erhöht, wobei die Trübungsabnahme beim AKT im Vergleich zum Laborversuch in etwa gleich war (46 EBC-TE, siehe Tabelle 25). Hierbei muss angemerkt werden, dass der Versuch mit der höheren Dosage im Labor in einem vorgeklärten, hefefreien Bier stattfand und beim Scale-up-Versuch die Hefe aufgrund der nicht stattgefundenen Separation während der Kieselsolbehandlung im Bier verblieben war. Aufgrund der ähnlichen Trübungsabnahmen beim AKT, schien die Anwesenheit der Hefe beim Scale-up-Versuch also keinen störenden Einfluss hinsichtlich der Stabilisierungswirkung gehabt zu haben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Durchführung des AKTs als Grundlage für die Bewertung der kolloidalen Stabilität eines Bieres herangezogen. Insgesamt kann festgestellt werden, dass durch die Behandlung eines Pilsener Bieres mit dem kleinteiligen, anionischen Kieselsol Köstrosol® 0515 eine deutliche Verringerung der Trübung beim AKT erreicht wurde. Allerdings reichte die Intensität der Stabilisierung auch bei den untersuchten höheren Kieselsoldosagen, mit anschließender Abtrennung mittels Separator, nicht aus, um die für ein Verkaufsbier erforderliche kolloidale Stabilität mit einem Trübungswert < 40 EBC-TE beim AKT zu erreichen. In den Scale-up-Versuchen wurde eine Trübungsabnahme vom maximal 46 EBC-TE bestimmt, wobei die typischen Ausgangswerte des unfiltrierten Bieres nach kurzer Kaltlagerphase bei > 100 EBC-TE lagen. Die Anwendung noch höherer Kieselsoldosagen zum Erreichen des erforderlichen Richtwertes beim AKT wird zunächst als fraglich erachtet, da die Auswirkungen auf „globale“ Bierparameter durch die mehr oder weniger unspezifische Koagglomeration durch das Kieselsol als kritisch angesehen werden kann.

Im, in den Scale-up-Versuchen, angewandten Verfahren wurde die Dauer der Kaltlagerung massiv verkürzt, indem das Versuchsbier bereits nach ca. 24 h für die Versuche verwendet wurde. Nach Annemüller und Manger (2011) sollte ein unfiltriertes Bier nach dem Prozessschritt der natürlichen Klärung während der Kaltlagerung, die üblicherweise 7 bis 8 Tage dauert, bestimmte Qualitätseigenschaften besitzen, um bei der nachfolgenden Filtration die Voraussetzung für ein, durch die Filtration, vollständig geklärtes und kolloidal stabilisiertes Bier zu schaffen. Hierbei sollte die Partikeltrübung (T_{20}) am Filtereinlauf < 10 EBC-TE betragen und eine Hefekonzentration < $5 * 10^6$ Zellen/ml, insbesondere zwischen 0,5 bis $2 * 10^6$ Zellen/ml (Richtwert für eine nachfolgende Kieselgurfiltration), vorliegen. Darüber hinaus wird für ein eiweiß- und gerbstoffseitig gut vorgeklärtes Bier eine Trübungszunahme beim AKT gegenüber der Ausgangstrübung bei 20 °C von < 70 EBC-TE empfohlen. Die in den Scale-up-Versuche gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die genannten Qualitätseigenschaften durch den

Verfahrensablauf der Klärseparation unter Einsatz von Kieselsol erreicht werden können und eine ausgedehnte Kaltlagerphase für eine ausreichende Vorklärung des Bieres nicht unbedingt erforderlich ist. Hierdurch könnten Tankkapazitäten erweitert und Energiekosten gesenkt werden, da Lagertanks schneller wieder frei werden und nur der Kältebedarf aufgewendet werden muss, der für die Absenkung auf Separationstemperatur (bzw. Inkubationstemperatur) erforderlich ist.

Die durch die Kieselsolbehandlung und die Separation erreichbare, nur unzureichende Klärung, konnte durch eine anschließende Filtration über einen Schichtenfilter, mit einer Porengröße von 0,3 µm, auf den für die Glanzfeinheit erforderlichen Wert ($T_{20} < 1$ EBC-TE) gesenkt werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass hohe Trubfrachten an Gelpartikeln, wie sie bei der Kieselsolbehandlung gebildet werden, den Schichtenfilter verblocken könnten. Eine weitgehende Entfernung dieser Partikel durch Separation ist daher Voraussetzung für den Filtrationserfolg.

Die Bestimmung der Tannoide und der proteinischen Empfindlichkeit wurden im Rahmen der Versuche durchgeführt, da es sich um Methoden zur stofflichen Beschreibung des kolloidalen Gefüge des Bieres handelt. Es finden sich in der Literatur jedoch keinerlei Grenz- oder Vergleichswerte, die sich auf die Auswirkung einer Reduzierung der beiden Parameter auf die kolloidale Stabilität (AKT) des Bieres beziehen. In den Versuchen wurde deutlich, dass die durchgeföhrten Bestimmungen mit den Trübungsmessungen der Kältetrübung und des AKTs im Wesentlichen zusammenhängen, jedoch konnte keine einfache Korrelation festgestellt werden. Eine Reduzierung der beiden Stoffgruppen ging in den meisten Fällen mit einer Abnahme des Trübungswertes beim AKT einher. Die Trübung des AKTs verringerte sich in einem Fall aber auch, als keine Veränderung bei den Tannoiden und der proteinischen Empfindlichkeit bestimmt wurde (siehe Tabelle 23). Aufgrund der uneinheitlichen Werte scheint eine Voraussage bezüglich der Trübung beim AKT durch die genannten Bestimmungen also nicht möglich zu sein. Bei den durchgeföhrten Versuche wurde dennoch deutlich, dass das Kieselsol vor allem proteinseitig stabilisiert. Diese Tatsache ist in der Literatur bereits beschrieben (Sommer und Boback, 1988). Bei der proteinischen Empfindlichkeit wurden im Versuchsbier nach der Kieselsolbehandlung immer Werte von 2 bis 5 EBC-TE bestimmt. Die Bestimmungen ergaben in keinem Fall eine vollständige Herausnahme der Stoffgruppe der sensitiven Proteine. Dies war auch bei einem konventionell hergestellten Verkaufsbier der Brauerei Landsberg der Fall, bei dem die proteinseitige Stabilisierung durch den Einsatz von Kieselgel erfolgte. Es ist zu prüfen, ob die weitgehend einseitige Stabilisierungswirkung des Kieselsols überhaupt ausreicht, um das kolloidale Gefüge in einer Art und Weise zu verändern bei der die gewünschte

Trübungsstabilität (AKT) erreicht wird oder ob ggf. eine zusätzliche gerbstoffseitige Stabilisierung (z. B. durch PVPP) in den Verfahrensablauf einzuplanen ist.

Bei den Laborversuchen und auch bei den Bestimmungen der konventionell hergestellten Verkaufsbiere wurde deutlich, dass durch die gängigen Stabilisierungsmittel (Kieselgel und PVPP) eine deutlich bessere Stabilisierungswirkung hinsichtlich des AKTs im Vergleich zum Kieselsol erreicht werden kann. Hier konnten im Laborversuch, ausgehend von den zu den übrigen Versuchsbieren vergleichbaren Ausgangswerten beim AKT, unter Verwendung der üblichen Einsatzkonzentrationen der Stabilisierungsmittel deutlich bessere Stabilisierungswirkungen erreicht werden, die allesamt bis in den Bereich des gewünschten AKT-Wertes (< 40 EBC-TE) reichten (siehe Abbildung 21). Es ist zu prüfen, ob das in der vorliegenden Arbeit angewandte Verfahren nicht dahingehend modifiziert werden kann, das Kieselsol durch die genannten, spezifischer wirkenden Stabilisierungsmittel zu ersetzen und trotzdem die Kieselgurfiltration durch den Einsatz eines Separators als Hauptklärstufe abzulösen.

Im Rahmen der Versuche wurde ebenfalls deutlich, dass Untersuchungen zur kolloidalen Bierstabilisierung, aufgrund des komplexen Charakters der Probenmatrix Bier, ein schwieriges Vorhaben ist. Nicht umsonst unternahm Schnick (2002) den Versuch die Untersuchungen anhand einer standardisierten Modelltrübungssuspension (synthetisches Bier) durchzuführen. Die Mechanismen und Einflussfaktoren, die zur Trübungsausbildung im filtrierten Bier führen, scheinen sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden zu sein. Darüber hinaus erschweren rohstoff-, rezeptur- oder auch technologiebedingte Unterschiede in der Bierzusammensetzung verschiedener Chargen die Möglichkeit für einheitliche Versuchsbedingungen zu sorgen und aus den erhaltenen Ergebnissen weiterreichende Schlüsse abzuleiten.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Bierklärung und -stabilisierung mittels Klärseparator und unter Einsatz von Kieselsol als Klär- und Stabilisierungsmittel durchgeführt. Von den zur Auswahl stehenden Kieselsolen, wurde für die Versuche das kleinteilige, anionische Kieselsol Köstrosol® 0515 verwendet, da es in Vorversuchen die beste Klär- und Stabilisierungswirkung zeigte. Das Kieselsol sollte trübungsbildende Komponenten im Bier agglomerieren, die durch eine nachfolgende Separation gemeinsam mit den gebildeten Agglomeraten aus dem Bier entfernt werden sollten.

Zur Vorbereitung von Scale-up-Versuchen wurden Laboruntersuchungen durchgeführt, bei denen die Stabilisierungswirkung von Kieselsol bei unterschiedlichen Temperaturen und mit bzw. ohne vorhergehende Kaltlagerung des Versuchsbieres bewertet wurde, um Erkenntnisse für die nachfolgenden Scale-up-Versuche zu gewinnen. Hierbei wurde der Separator durch den Einsatz einer Laborzentrifuge simuliert. Zum Vergleich wurden Versuche mit den gängigen Stabilisierungsmitteln, Kieselgel und PVPP, durchgeführt.

Anschließend wurden zwei Scale-up-Versuche durchgeführt, bei denen der Separator als Hauptklärstufe bewertet und die Auswirkung der Kieselsolbehandlung auf die kolloidale Stabilität des Versuchsbieres untersucht wurde. Darüber hinaus wurde das Versuchsbier über einen Schichtenfilter und über eine konventionelle Filtrationsstrecke der Brauerei Landsberg filtriert und die Auswirkung der Kieselsolbehandlung auf „globale“ Bierparameter untersucht.

Als Grundlage für die Bewertung der Glanzfeinheit und der kolloidalen Stabilität des Versuchsbieres wurden die Partikeltrübung (T_{20}), die Kältetrübung (T_0) und der AKT bestimmt. Darüber hinaus wurden die Tannoide und die proteinische Empfindlichkeit bestimmt, um Aussagen über das stoffliche Gefüge des Bieres treffen zu können. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgte anhand von Richtwerten für ein normal stabilisiertes Bier mit einer Haltbarkeit von mehr als drei Monaten, die der Literatur entnommen wurden.

Die Laboruntersuchungen zeigten, dass allein durch Kaltlagerung und Zentrifugation ein partikelfreies ($T_{20} < 1$ EBC-TE) und kältestabiles ($T_0 < 1$ EBC-TE) erzeugt werden konnte, was aber noch nicht kolloidal stabilisiert war. Durch die Kieselsolbehandlung konnte eine Stabilisierungswirkung erzielt werden, wobei sich eine Inkubationstemperatur von -1 °C im Vergleich zu 9 °C förderlich auf das Stabilisierungsergebnis auswirkt. Dennoch konnte, bei den zur Untersuchung gelangten Bieren, der für ein ausreichend kolloidal stabilisiertes Bier erforderliche Richtwert von < 40 EBC-TE beim AKT nicht erreicht werden.

Die Ergebnisse der Scale-up-Versuche zeigten, dass durch das angewandte Verfahren der Klärseparation unter Einsatz von Kieselsol nicht der für ein Verkaufsbier erforderliche Klärgrad mit $T_{20} < 1$ EBC-TE erreicht wurde. Zum Erreichen des Verfahrensziels war eine, der Separation nachfolgende Filtration im Versuchsablauf notwendig. Die Kältetrübung und die Trübung des AKTs konnten bei den Scale-up-Versuchen durch die Kieselsolbehandlung gesenkt werden, erreichten jedoch selbst bei den hohen Kieselsoldosagen nicht die Richtwerte ($T_0 < 1$ EBC-TE, $\text{AKT} < 40$ EBC-TE), die für ein normal stabilisiertes Bier angegeben werden. Die höchste Trübungsabnahme beim AKT betrug, bei einer Kieselsoldosage von 270 ml/hl, 46 EBC-TE. Die Messung der Tannoide und der proteinischen Empfindlichkeit ergab, dass die Stabilisierungswirkung des Kieselsols in erster Linie proteinseitig erfolgt. Ein negativer Einfluss der Kieselsolbehandlung auf „globale“ Bierparameter konnte nicht festgestellt werden, wobei bei der hohen Kieselsoldosage ein negativer Effekt auf die Schaumhaltbarkeit jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

6 Literaturverzeichnis

- ANGER, H.-M.: Sicherung der nichtbiologischen Stabilität eines Bieres als wichtiger Baustein zur Garantie der Mindesthaltbarkeitsdauer. Brauwelt (1995), Nr. 10/11, S. 501 - 508.
- ANNEMÜLLER, G.; MANGER, H-J.: Klärung und Stabilisierung des Bieres: Grundlagen – Technologie – Anlagentechnik – Qualitätsmanagement. 1. Auflage. Berlin: VLB Berlin, 2011
- ANNEMÜLLER, G.; MANGER, H-J.: Gärung und Reifung des Bieres: Grundlagen – Technologie – Anlagentechnik. 1. Auflage. Berlin: VLB Berlin, 2009
- ARNDT, G.: Membranfiltrationsverfahren in der Brauerei. Brauwelt (2007), Nr. 15-16, S. 400 - 402.
- BEGEROW GmbH & Co.: Filterhilfsmittel Kieselgur, Produktübersicht BECOGUR. 04.2007. www.begerow.com/fileadmin/user_upload/F_B/Produkte/A1311.pdf; 03.09.2013
- BLÜMELHUBER, G.: Kieselgurfilter-Schlämme? Entsorgungsprobleme? Brauwelt (2007), Nr. 28, S. 757 - 760.
- BOEHM, M.; FRATIANNI, A.; DÜCK, S.: Extrafeine Alternative – Kieselgurfreie Anschwemm-Filtration in bestehenden Filterlinien. Brauindustrie (2011), Nr. 4, S. 38 - 42.
- BRAUN, F.: Auswirkungen des Einsatzes von Zellulose als Filterhilfsmittel in der Bierfiltration. Dissertation. TU München, Lehrstuhl für Technologie der Brau- und Getränkeindustrie, 2012
- BRAUN, F.; HILDEBRAND, N.; WILKINSON, S.; BACK, W.; KROTTENTHALER, M.; BECKER, T.: Large-Scale Study on Beer Filtration with Combined Filter Aid Additions to Cellulose Fibres. Journal of the Institute of Brewing (2011), Nr. 117(3), S. 314 - 328.
- CHAPON, L.: Wissenswertes über die Kältetrübung des Bieres. Brauwelt (1968), Nr. 108, S. 1769 - 1775.
- CHEMIEWERK BAD KÖSTRITZ GMBH: Produktübersicht Köstrosol®. www.cwk-bk.de/www./cwk/produkte/kieselsaeure/g5ffnpy6/produkte, 16.09.2013
- DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (DFG): MAK- und BAT-Werte-Liste 1999 vorgelegt. 13.07.1999. www.dfg.de/service/presse/pressemitteilungen/1999/pressemitteilung_nr_34/index.html. 09.07.2010; 11.09.2013
- EILS, H.-G.; HERBERG, W.-D.: A new generation of high-capacity separators for the brewing industry. Brauwelt International (1999), Nr. 17, S. 33 - 36.

FISCHER, S.; SCHÄFER, W.; SOMMER, K.: Abscheideverhalten einer Zentrifuge bei der Weizenbierseparation. Brauwelt (2000), Nr. 20, S. 849 - 852.

FISCHER, W.; DÜLSEN, R.; SCHNICK, T.: Kieselgur als wichtigstes Filterhilfsmittel. Brauwelt (1997), Nr. 137, S. 713 - 716.

FLEISCHER, A.; TIETZ, S.: persönliche Mitteilungen. Dr. Axel Fleischer (fermtec GmbH, Berlin), Susann Tietz (GNF e. V., Berlin); 03.2013

GEA WESTFALIA SEPARATOR GROUP GMBH: Systeme und Verfahren in Brauereien – Kontinuierlich. Effizient. Ressourcen schonend. Informationsbroschüre, B_BE-12-10-0003 DE. www.westfalia-separator.com/fileadmin/Media/PDFs/Brochures/BE_Syst.u.Verf._in_Brauereien_DE.pdf; 25.02.2013

GERCID GMBH: Kieselgurherstellung – Cristobalitfreie Kieselgur. 15.12.2004. www.gercid.de/verfahren1.html; 11.09.2013

GUZMAN, J. E.; McKEOWN, I. P.; GLEAVES, M.; STEWART, G. G.; DOYLE, A.: Selective Protein Adsorption with Silica Gel. MBAA TQ (1999), Volume 36, Nr. 2, S. 227 - 230.

IARC Monographs Volume 68 (idF v. 20.05.1997): Volume 68, Silica – Summary of Data Reported and Evaluation. World Health Organization (WHO), International Agency for Research on Cancer (IARC), IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol68/volume68.pdf>; 11.09.2013

KEIL, H.: Was genau ist Kieselgur? – Entstehung, Aufbereitung und Einsatz des Filterhilfsmittels. Brauindustrie (1997), Nr. 76, S. 216 - 218.

KUNZE, W.: Technologie Brauer und Mälzer. 10. Auflage. Berlin: VLB Berlin, 2011

KUSCHE, M.: Kolloidale Trübungen in untergärigen Bieren – Entstehung, Vorhersage und Stabilisierungsmaßnahmen. Dissertation. TU München, Lehrstuhl für Technologie der Brauer II, 2005

MIEDANER, H. (Hrsg.): Brautechnische Analysenmethoden: Band II. 4. Auflage. Freising – Weihenstephan: Selbstverlag der MEBAK (Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission), 2002

MÜLLER, V.; JUNG, T.; OTTO, R.: Mischprodukte als Alternative – Kieselgurfreie Anschwemmfiltration. Brauindustrie (2013), Nr. 9, S. 50 - 52.

NIEMSCH, K.: Kieselsol und Kieselgel, Qualitätsaspekte. Brauwelt (2004), Nr. 18, S. 523 - 525.

NIEMSCH, K.: Die Renaissance der Bierstabilisierung mit Kieselgel. Brauwelt (2000), Nr. 15, S. 580 - 585.

NIEMSCH, K.: Kieselgel – Qualitätsansprüche und Leistungsanforderungen, Kieselsol – Bierklärung und Filtrierbarkeit. Deutscher Braumeister und Malzmeister Bund (1991), Nr. 4, S. 178 - 182.

NIEMSCH, K.: Einsatz von Kieselsol bei der Bierherstellung. Brauindustrie (1989), Nr. 8, S. 900 - 902.

NIEMSCH, K.; OPPERMANN, A.; HEINRICH, T.: Individuell und flexibel – Die Klärung von Würze und Bier mit Kieselsol. Brauindustrie (2003). Nr. 12, S. 20 - 23.

NIERODA, A.: Als Düngemittel geeignet? – Die Zukunft der landwirtschaftlichen Verwertung von verbrauchter Kieselgur. Brauindustrie (2011), Nr. 8, S. 25 - 27.

PFENNINGER, H. (Hrsg.): Brautechnische Analysenmethoden: Band II. 3. Auflage. Freising – Weihenstephan: Selbstverlag der MEBAK (Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission), 1993

PFEUFFER GMBH: Internetpräsenz der Firma Pfeuffer GmbH, www.pfeuffer.com/uploads/pics/tannomter_pc.jpg, 26.09.2013

PÖSCHL, M.: Glanzfein soll es sein – Kolloidale Bierstabilisierung – Stand der Technik. Brauindustrie (2010), Nr. 10, S. 32 - 37.

PÖSCHL, M.: Die kolloidale Stabilität untergäriger Biere – Einflussmöglichkeiten und Vorhersagbarkeit. Dissertation. TU München, Lehrstuhl für Technologie der Brauer II, 2009

RAIBLE, K.; MOHR, U.-H.; BANTLEON, H.; HEINRICH, T.: Kieseläsuresol – ein Bier-Stabilisierungsmittel zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften. Monatsschrift für Brauwissenschaft (1983), Nr. 36, S. 76 - 82.

REHMANJI, M.; GOPAL, C.; MOLA, A.: Beer Stabilization Technology – Clearly a Matter of Choice. MBAA Tech. Quart. (2005), Vol. 42, Nr. 4, S. 332 - 338.

REHMANJI, M.; MOLA, A.; NARAYANAN, K.; GOPAL, C.: Superior Colloidal Stabilization of Beer by Combined Treatment with Silica (Xerogel) and PVPP, Polyclar plus 730. MBAA Tech. Quart. (2000), Vol. 37, Nr. 1, S. 113 - 118.

SCHLEICHER, T.; Ruß, W.: Hohes Applikationspotenzial – Einflüsse auf die Cristobalitbildung bei der Herstellung flüsskalzinerter Kieselguren. Brauindustrie (2008), Nr. 4, S. 30 - 33.

SCHLENKER, R.; THOMA, S.; OECHSLE, D.: Beer stabilisation with recycled PVPP – state-of-the-art. Brauwelt International (2000), Nr. 18, S. 212 - 217.

SCHMID, N. A.: Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von Filterhilfsmitteln durch ein thermisches Verfahren. Dissertation. TU München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, 2002

SCHNICK, T.: Untersuchungen zur Klärwirkung modifizierter Kieselsole und Kieselsolgemische am Beispiel einer Modelltrübungssuspension. Dissertation. TU Berlin, Fakultät für Prozesswissenschaften, 2002

SCHNICK, T.; ANNEMÜLLER, G.; AßMANN, e.; HIPPE, L.: Kieselsole als Klär- und Stabilisierungsmittel bei der Bierherstellung – Probleme - Wirkungsweise - Versuche zur Optimierung der Applikation. Brauwelt (1998), Nr. 10/11, S. 390 - 396.

SCHNICK, T.; FISCHER, W.; ANNEMÜLLER, G.; KLEINE, S.: Untersuchungen zur Einschätzung der Klär- und Filtrationswirkung unterschiedlicher Kieselguren – Teil I. Brauwelt (1998), Nr. 31/32, S. 1436 - 1438.

SCHNICK, T.; FISCHER, W.; ANNEMÜLLER, G.; KLEINE, S.: Untersuchungen zur Einschätzung der Klär- und Filtrationswirkung unterschiedlicher Kieselguren – Teil II. Brauwelt (1998), Nr. 36, S. 1638 - 1640.

SCHNICK, T.; FISCHER, W.; ANNEMÜLLER, G.; KLEINE, S.: Untersuchungen zur Einschätzung der Klär- und Filtrationswirkung unterschiedlicher Kieselguren – Teil III. Brauwelt (1998), Nr. 40, S. 1839 - 1842.

SOMMER, G.; BOBACK, F.: Verbesserung der Filtrierbarkeit – Zugabe von Kieselsol. Brauwelt (1988), Nr. 128, S. 117 - 121.

STEINER, E.; GASTL, M.; BECKER, T.: Die Identifizierungen von Trübungen in Bier (I). Brauwelt (2011), Nr. 5 - 6, S. 161 - 166.

STEINER, E.; GASTL, M.; BECKER, T.: Die Identifizierungen von Trübungen in Bier (II). Brauwelt (2011), Nr. 7, S. 193 - 205.

VERORDNUNG ÜBER DAS INVERKEHRBRINGEN VON DÜNGEMITTELN,
BODENHILFSSTOFFEN, KULTURSUBSTRATEN UND PFLANZENHILFSMITTELN
(Düngemittelverordnung – DüMV) v. 05.12.2012

VERORDNUNG ÜBER DIE ANWENDUNG VON DÜNGEMITTELN, BODENHILFSSTOFFEN, KULTURSUBSTRATEN UND PFLANZENHILFSMITTELN NACH DEN GRUNDSÄTZEN DER GUTEN FACHLICHEN PRAXIS BEIM DÜNGEN (Düngeverordnung – DüV) v. 10.01.2006, Stand 24.02.2012

VERORDNUNG ÜBER DIE UMWELTVERTRÄGLICHE ABLAGERUNG VON SIEDLUNGSABFÄLLEN (Abfallablagerungsverordnung – AbfAblV) v. 20.02.2001, Stand 27.04.2009

VERORDNUNG ÜBER DIE VERWERTUNG VON BIOABFÄLLEN AUF LANDWIRTSCHAFTLICH, FORSTWIRTSCHAFTLICH UND GÄRTNERISCH GENUTZTEN BÖDEN (Bioabfallverordnung – BioAbfV) v. 21.09.1998, Stand 23.04.2012

VORLÄUFIGES BIERGESETZ: Bekanntmachung der Neufassung des Vorläufigen Biergesetzes v. 29.07.1993

WACKERBAUER, K.; EVERS, H.: Die kieselgurfreie Filtration (F&S) im technischen Einsatz. Brauwelt (1997), Nr. 7/8, S. 237 - 245.

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Mögliche Haltbarkeitsstufen der Biere (nach Annemüller und Manger, 2011)	9
Tabelle 2:	Verfahrenskombinationen und Teilprozessstufen zur Erzeugung eines blanken, kolloidal stabilen und biologisch haltbaren Bieres	
	(Annemüller und Manger, 2011)	10
Tabelle 3:	Der Unterschied zwischen Bierklärung und Bierstabilisierung	11
Tabelle 4:	Die prozentuale Zusammensetzung kolloidaler Biertrübungen nach verschiedenen Literaturangaben (nach Annemüller und Manger, 2011).....	13
Tabelle 5:	Einige Charakteristika trübungsrelevanter Proteine und Polyphenole	
	(nach Annemüller und Manger, 2011).....	15
Tabelle 6:	Kältetrübung von Membranfiltraten eines unfiltrierten Bieres	
	(Annemüller und Manger, 2011).....	16
Tabelle 7:	Richtwerte zur Beurteilung der Trübung des Bieres nach EBC,	
	90°-Messung (Annemüller und Manger, 2011)	17
Tabelle 8:	Vorläufiges Bewertungsschema für das Trübungspotenzial aus einer Kältetrübung (modifiziert nach Annemüller und Schnick, 2011).....	19
Tabelle 9	Auflagen für die Ausbringung von Kieselgur im Rahmen der Düngemittel-verordnung (nach Müller et al., 2013)	24
Tabelle 10:	Eigenschaften von Kieselgelpräparaten der Fa. Stabifix Brauereitechnik KG	
	(nach Annemüller und Manger, 2011; Niemsch, 2000).....	28
Tabelle 11:	Eigenschaften der eingesetzten Kieselsole (Chemiewerk Bad Köstritz GmbH)... 35	
Tabelle 12:	Auswirkung des Kieselsoleinsatzes auf Tannoide und proteinische Empfindlichkeit.....	
	38	
Tabelle 13:	Die eingesetzten Volumina bei der Bierstabilisierung	40
Tabelle 14:	Schema zur Vergabe der Probenbezeichnungen	43
Tabelle 15:	Versuchsbedingungen Versuch 1	44
Tabelle 16:	Probenahme Versuch 1	44

Tabelle 17:	Versuchsbedingungen Versuch 2	45
Tabelle 18:	Probenahme Versuch 2.....	45
Tabelle 19:	Richtwerte für ein herkömmlich geklärtes und stabilisiertes Bier	
	(Annemüller und Manger, 2011).....	58
Tabelle 20:	Ergebnisse des 1. Versuchs, Mischproben	59
Tabelle 21:	Ergebnisse der Separationsdurchläufe des 1. Versuchs, Kurzzeitwerte	60
Tabelle 22:	Klärgrad und kolloidale Stabilität nach klassischer Filtrationsstrecke	
	mit eiweiß- und gerbstoffseitiger Stabilisierung	61
Tabelle 23:	Klärgrad und kolloidale Stabilität nach Schichtenfiltration, Porengröße	
	1 µm, Versuch 1	63
Tabelle 24:	Globale Bierparameter, Versuch 1.....	64
Tabelle 25:	Ergebnisse des 2. Versuchs, Mischproben	66
Tabelle 26:	Klärgrad und kolloidale Stabilität nach klassischer	
	Filtrationsstrecke mit Stabilisierung, Versuch 2.....	66
Tabelle 27:	Klärgrad und kolloidale Stabilität nach Schichtenfiltration,	
	Porengröße 0,3 µm, Versuch 2	68
Tabelle 28:	Globale Bierparameter, Versuch 2.....	69

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Komplexbildung zwischen Proteinen und Polyphenolen bei Kälte- und Dauertrübung (nach Guzman et al., 1999)	14
Abbildung 2:	Die Entstehung von Kälte- und Dauertrübung durch Komplexbildung von Proteinen und Polyphenolen (nach Rehmanji et al., 2005)	15
Abbildung 3:	Die selektive Entfernung von trübungsaktiven Proteinen durch den Einsatz von Kieselgel (Annemüller und Manger, 2011)	16
Abbildung 4:	Änderung der Filterbarkeit und Trübung bei der Kaltlagerung; 1 NTU = 0,25 EBC-TE (Annemüller und Manger, 2011)	20
Abbildung 5:	Anschwemmung der Kieselgur (Kunze, 2011)	22
Abbildung 6:	Separator der Firma GEA Westfalia Separator Group GmbH (2013).....	25
Abbildung 7:	Kläreffekt eines Separators; die Partikelverteilung als Funktion der Partikelgröße (Annemüller und Manger, 2011)	26
Abbildung 8:	Kondensation von Kieselsäure zu einem Kieselsäurehydrogel (nach Braun et al., 2011)	27
Abbildung 9:	A Strukturähnlichkeiten zwischen Prolin, einem allg. Proteinaufbau und PVPP	
	B Die Abnahme der Gesamtpolyphenolkonzentration bei zunehmender PVPP-Dosierung (nach Schlenker et al., 2000)	29
Abbildung 10:	Struktur des PVPP mit adsorbierten phenolischen Substanzen (rot) (Kunze, 2011).....	30
Abbildung 11:	Sphärisches Kieselsołpartikel mit freien Silanolgruppen an der Oberfläche (nach Schnick, 2002)	31
Abbildung 12:	Modell der Kieselsołagglomeratbildung (nach Schnick, 2002).....	32
Abbildung 13:	A Einfluss der Kieselsołmodifizierung auf Kaltwertabnahme (AKT) und Filterbarkeit	
	B Einfluss des Bier-pH-Werts auf die Kaltwertabnahme bei der Anwendung verschiedener Kieselsołmodifikationen (Schnick et al., 1998)	34

Abbildung 14:	Der Einfluss verschiedener Kieselsole auf die kolloidale Stabilität eines Versuchsbieres	36
Abbildung 15:	Trübungsveränderungen in Abhängigkeit von Temperatur, Dosage und Durchmischung durch den Einsatz des Kieselsols 0515 (Fleischer und Tietz, 2013)	37
Abbildung 16:	Versuchsschema zur Bierstabilisierung mit Kieselgel und PVPP	40
Abbildung 17:	Versuchsschema zur Bierstabilisierung mit dem Kieselsol Köstrosol® 0515 ...	41
Abbildung 18:	Verfahrensschema für die Bierklärung und –stabilisierung mittels Separator und durch den Einsatz von Kieselsol.....	42
Abbildung 19:	A Probenahme am Separator	
	B Dosierpumpe	
	C „inline“-Dosiereinrichtung	43
Abbildung 20:	Tannometer der Firma Pfeuffer GmbH (Pfeuffer GmbH, 2013)	48
Abbildung 21:	Stabilisierungswirkung von Kieselgel und PVPP bei verschiedenen Temperaturen.....	53
Abbildung 22:	Stabilisierungswirkung von Kieselsol bei verschiedenen Temperaturen.....	54
Abbildung 23:	Stabilisierungswirkung von Kieselsol mit und ohne vorangegangene Kaltlagerung	55
Abbildung 24:	Sediment nach Kieselsoinkubation aus dem Konus des ZKTs	60
Abbildung 25:	Versuchsbier im mikroskopischen Bild bei 400-facher Vergrößerung.....	63
Abbildung 26:	Dosierstück mit Metalllanze und perforiertem Endstück	65
Abbildung 27:	mikroskopisches Bild nach klassischer Filtration der Brauerei Landsberg,	67

9 Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Filtration des Versuchsbieres aus Versuch 1 über einen Schichtenfilter (Porenweite 1µm) – Filtrationsverlauf

Abbildung 2: Filtration des Vergleichsbieres über einen Schichtenfilter (Porenweite 1µm)

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der Hefeabtrennung des 2. Versuchs, Kurzzeitwerte

Tabelle 2: Ergebnisse der Kieselsoabtrennung des 2. Versuchs, Kurzzeitwerte

Abbildungen

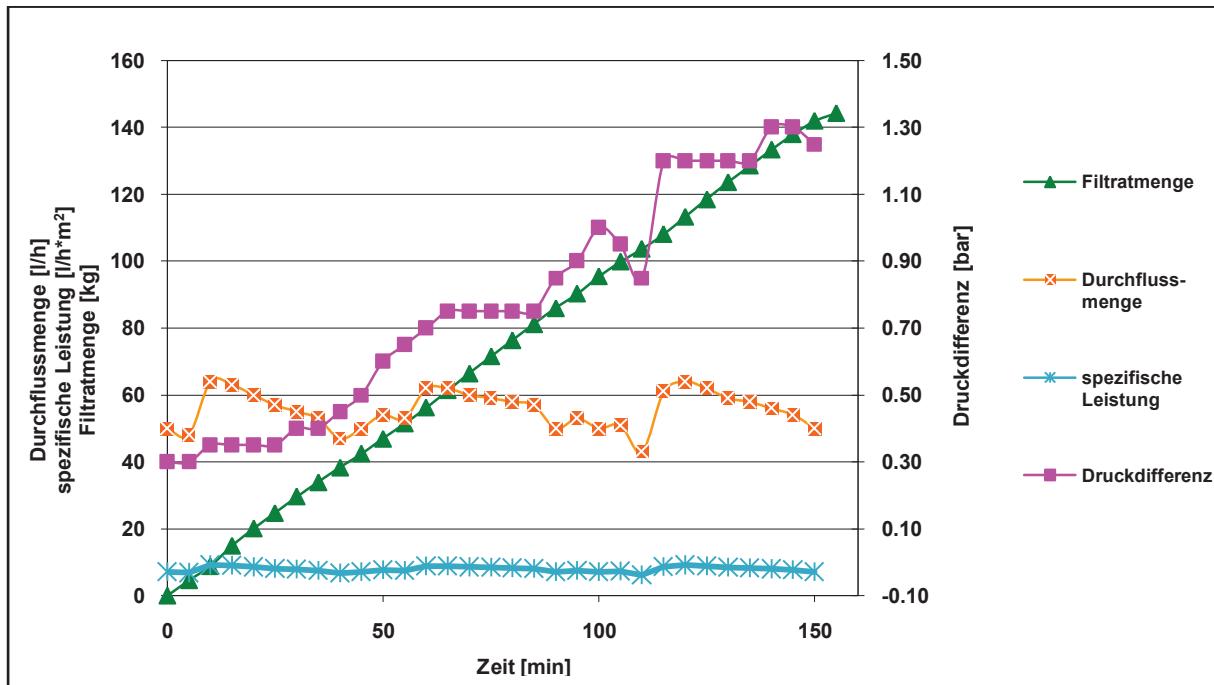


Abbildung 1: Filtration des Versuchsbieres aus Versuch 1 über einen Schichtenfilter (Porenweite 1µm)
– Filtrationsverlauf

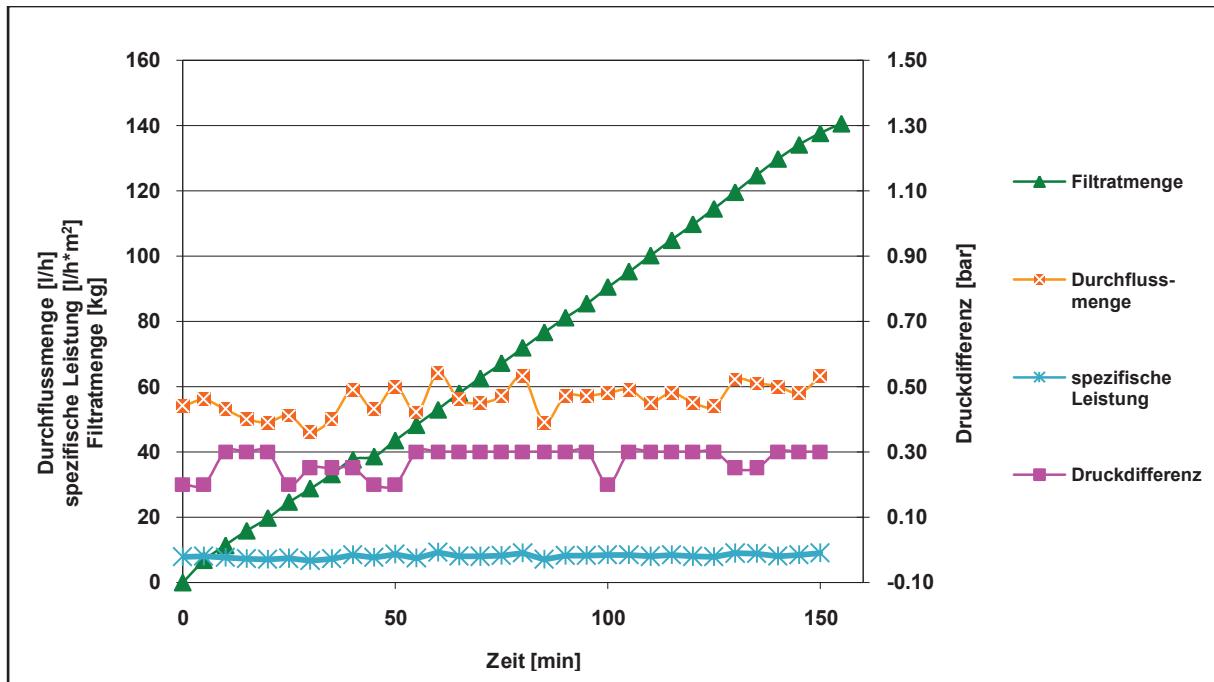


Abbildung 2: Filtration des Vergleichsbieres über einen Schichtenfilter (Porenweite 1µm)
– Filtrationsverlauf

Tabellen

Tabelle 1: Ergebnisse der Hefeabtrennung des 2. Versuchs, Kurzzeitwerte

Separations-durchlauf	Bemerkung	Probenahme		Proben-bezeichnung	Zellzahl [Zellen/ml]	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]
1	Hefe-abtrennung	davor	Zeitpunkt 1	I-1	$14,4 \cdot 10^6$	76	42	121
			Zeitpunkt 2	I-2	$12,6 \cdot 10^6$	63	41	117
			Zeitpunkt 3	I-3	$14,5 \cdot 10^6$	66	41	116
		danach	Zeitpunkt 1	II-1	u. N.	6	16	82
			Zeitpunkt 2	II-2	u. N.	6	21	85
			Zeitpunkt 3	II-3	u. N.	6	25	102

u.N.: unter der Nachweisgrenze, keine Zelle im Großquadrat der Thoma-Kammer, d. h. $<0,03 \cdot 10^6$ Zellen/ml

Tabelle 2: Ergebnisse der Kieselolabtrennung des 2. Versuchs, Kurzzeitwerte

Separations-durchlauf	Bemerkung	Probenahme		Proben-bezeichnung	Zellzahl [Zellen/ml]	T_{20} [EBC]	T_0 [EBC]	AKT [EBC]
2	Kieselol-abtrennung	davor	Zeitpunkt 1	III-1	$21,0 \cdot 10^6$	Probe zu trüb für Messung		119
			Zeitpunkt 2	III-2	$9,0 \cdot 10^6$	55	12	74
			Zeitpunkt 3	III-3	$10,1 \cdot 10^6$	50	11	66
		danach	Zeitpunkt 1	IV-1	u. N.	8	6	66
			Zeitpunkt 2	IV-2	u. N.	8	7	63
			Zeitpunkt 3	IV-3	u. N.	7	5	50

u.N.: unter der Nachweisgrenze, keine Zelle im Großquadrat der Thoma-Kammer, d. h. $<0,03 \cdot 10^6$ Zellen/ml

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre weiterhin, dass die abgegebene elektronische Fassung mit der eingereichten Arbeit identisch ist.

Ort, Datum

Unterschrift