

Untersuchungen zur Klärwirkung modifizierter Kieselsole und Kieselolgemische am Beispiel einer Modelltrübungssuspension

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur

Alexander Thomas Schnick
aus Berlin

Von der Fakultät III – Fakultät für Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr. Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. sc. techn. L.-G. Fleischer
Berichter: Prof. Dr. sc. techn. G. Annemüller
Berichter: Prof. Dr. habil. H. Kunzek

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.12.2001

Berlin 2002

D 83

Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Literatur verfasst habe.

Alexander Thomas Schnick

Berlin, den 09.11.2001

Danksagung

All jenen, die durch ihre materielle, ideelle und moralische Hilfe das Entstehen dieser Arbeit ermöglichten, möchte ich hiermit herzlich danken.

Die experimentellen Arbeiten für die vorliegende Dissertation wurden am Fachgebiet Grundlagen der Gärungs- und Getränketechnologie der Technischen Universität Berlin im Rahmen einer durch die AiF geförderten Auftragsforschung für die Chemiewerk Bad Köstritz GmbH durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. sc. techn. G. Annemüller danke ich herzlich für die Betreuung der Arbeit, für die ständige Bereitschaft zu konstruktiven fachlichen Diskussionen sowie für die großzügige Unterstützung in wissenschaftlichen, materiellen und organisatorischen Fragen.

Den guten Geistern des Fachgebietes, Frau Ekrut, Frau Dahlmann und Herrn Hagemeyer sei an dieser Stelle für die freundliche und konstruktive Arbeitsatmosphäre gedankt.

Mein spezieller Dank gilt Frau Haeusler für ihre zuverlässige Analysentätigkeit, ihre Geduld und Freundlichkeit.

Dem Geschäftsführer der GERCID GmbH, Herrn Fischer, danke ich für sein Verständnis, seine Diskussionsbereitschaft und seine wichtige Unterstützung in allen Belangen.

Ein besonders herzliches Dankeschön geht an meine Eltern, an Freunde und Verwandte, die mir auch in schwierigen Zeiten Geborgenheit und Rückhalt gaben.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht

Publikationen:

Annemüller, G.; Schnick, T. (1998). Ein Vorschlag für einen Filtrierbarkeits- und Stabilitäts-Check im unfiltrierten Lagerbier. Brauwelt, Nr. 45, 2128-2135. (publiziert auch in der englischen und chinesischen Auflage der Brauwelt International)

Schnick, T; Annemüller,G.; Assmann, E.; Hippe, L. (1998). Kieselsole als Klär- und Stabilisierungsmittel bei der Bierherstellung. Brauwelt, Nr. 10/11,390-396. (publiziert auch in der englischen Auflage der Brauwelt International)

Schnick, T; Annemüller,G. (2001). Entwicklung einer Modelltrübungssuspension. Brauwelt, Nr. 15/16, 564-569.

Annemüller,G.; Fischer, W.; Schnick, T; (2001). Die Wahl der richtigen Kieselgur und eine Vorklärung mit Kieselsol als Voraussetzung für gute kolloidale Stabilitäten. Getränke! Technologie und Marketing, Nr. 3, 33-37.

Patente:

DE 19707332

Annemüller, G.; Schnick, T.; Aßmann, E.; Hippe, L. (1998). Universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier und Verfahren dazu

Inhaltsverzeichnis

<u>0. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	<u>1</u>
<u>1. STAND DES WISSENS ZUR CHARAKTERISIERUNG UNFILTRIERTER LAGERBIERE UND ZUM EINSATZ VON KIESEL SOLEN ALS KLÄR- UND STABILISIERUNGSMITTEL.....</u>	<u>4</u>
1.1 FEINDISPERSE EIWEIF-GERBSTOFF-VERBINDUNGEN ALS URSACHE FÜR UNGENÜGENDE KOLLOIDALE STABILITÄTEN UND FILTRATIONSPROBLEME.....	4
1.1.1 FEINDISPERSE TRÜBUNGEN	4
1.1.2 TRÜBUNGSAKTIVE PROTEINE.....	6
1.1.3 TRÜBUNGSAKTIVE POLYPHENOLE.....	8
1.2 EINFLUSS TECHNOLOGISCHER FAKTOREN AUF TRÜBUNGSNEIGUNG UND FILTRIERBARKEIT	11
1.2.1 TECHNOLOGISCHE FAKTOREN	11
1.2.2 KLÄR- UND STABILISIERUNGSMÄßNAHMEN	13
1.3 EINSATZ VON KIESEL SOLEN ZUR VERBESSERUNG DER KOLLOIDALEN STABILITÄT SOWIE DER FILTRIERBARKEIT	19
1.3.1 CHARAKTERISIERUNG UND WIRKUNGSWEISE	19
1.3.2 MODIFIZIERUNG VON KIESEL SOLEN.....	22
1.3.3 KIESEL SOLE IM BRAUPROZESS	24
1.4 SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE EIGENE VERSUCHSANSTELLUNG.....	30
<u>2. ANALYSENMETHODEN UND UNTERSUCHUNGSMATERIAL</u>	<u>32</u>
2.1 VERSUCHSAUFBAU	32
2.1.1 STANDKLÄRVERSUCHE IN KÜHLBAREN LABORKLÄRSÄULEN	32
2.1.2 LABORFILTRATION.....	32
2.1.3 ALKOHOL-KÄLTE-TEST NACH CHAPON MITTELS TANNOMETER (FIRMA PFEUFFER).....	34
2.2 UNTERSUCHUNGSMATERIAL	35
2.3 CHEMIKALIEN UND GERÄTE ZUR HERSTELLUNG DER MODELLÖSUNG	35
2.4 STATISTISCHE METHODEN.....	36
2.4.1 KORRELATIONSANALYSE	36
2.4.2 VARIANZANALYSE	36
<u>3. BEURTEILUNG DER KOLLOIDALEN STABILITÄT UND DER FILTRIERBARKEIT VON LAGERBIEREN IM HINBLICK AUF DEN WIRKSAMEN EINSATZ VON KIESEL SOLPRÄPARATEN ALS KLÄR- UND STABILISIERUNGSMITTEL</u>	<u>39</u>
<u>4. ENTWICKLUNG EINER MODELLTRÜBUNGSSUSPENSION ALS VORAUSSETZUNG FÜR STANDARDISIERTE VERFAHREN ZUR BEURTEILUNG DER KLÄRWIRKUNG VON KIESEL SOLEN UND ANDEREN FILTERHILFS-, KLÄR- UND STABILISIERUNGSMITTELN</u>	<u>43</u>
4.1 HERSTELLUNG DER MODELLÖSUNG, REPRODUZIERBARKEIT UND STABILITÄT	45
4.1.1 HERSTELLUNG DER MODELLSUSPENSION	45
4.1.2 REPRODUZIERBARKEIT DER HERSTELLUNG (IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DES PUFFERS)	46
4.1.3 STABILITÄT DER MODELLÖSUNG	48
4.2 VERSUCHE ZUR EINSTELLUNG UNTERSCHIEDLICHER KALTWERTE UND FILTRIERBARKEITEN.....	50
4.2.1 VARIATION DER GLIADINMENGE	50
4.2.2 VARIATION DER TANNINMENGE	53

4.3	DIE MODELLTRÜBUNGSSUSPENSION ALS VORAUSSETZUNG FÜR STANDARDISIERTE VERFAHREN ZUR BEURTEILUNG DER KLÄRWIRKUNG VON KIESELN UND ANDEREN FILTERHILFS-, KLÄR- UND STABILISIERUNGSMITTELN	55
<u>5. OPTIMIERUNG DER KLÄRUNG UND STABILISIERUNG MIT KIESELN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG MÖGLICHER EINFLUSSFAKTOREN</u>		
5.1	GRUNDSÄTZLICHER VERSUCHSAUFBAU	59
5.2	KLÄRVERHALTEN MODIFIZierter KIESELN UND KIESELNUNGEMISCHE IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DER MODELLSUSPENSION	61
5.3	KLÄRVERHALTEN MODIFIZierter KIESELN UND KIESELNUNGEMISCHE IN ABHÄNGIGKEIT VORHANDENER IONEN IN DER MODELLSUSPENSION	70
5.4	KLÄRVERHALTEN MODIFIZierter KIESELN UND KIESELNUNGEMISCHE BEI VERRINGERUNG DER PRAXISÜBLICHEN DOSAGE	78
5.5	VERIFIZIERUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AUF BASIS DER MODELLLÖSUNG DURCH VERWENDUNG VON ZWEI BETRIEBSBIEREN	87
<u>6. BEWERTUNG DER ERGEBNISSE AUS WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNOLOGISCHER SICHT</u>		
<u>7. ZUSAMMENFASSUNG</u>		
<u>8. LITERATURVERZEICHNIS</u>		
<u>9. ANLAGEN</u>		

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

ABBILDUNG 1: MECHANISMUS DER KÄLTETRÜBUNG NACH SIEBERT	5
ABBILDUNG 2: :PROLIN	6
ABBILDUNG 3: MECHANISMEN DER TRÜBUNGSBILDUNG	7
ABBILDUNG 4: EINFLUSS DES PH-WERTES UND DES ETHANOLGEHALTES AUF DIE TRÜBUNGSINTENSITÄT EINER MODELLLÖSUNG	8
ABBILDUNG 5: EINFLUSS DER POLYPHENOLE AUF DIE QUALITÄT DES BIERES	9
ABBILDUNG 6: REAKTIONEN DER POLYPHENOLE MIT ANDEREN BIERINHALTSSTOFFEN	9
ABBILDUNG 7: STRUKTUR WICHTIGER PROANTHOCYANIDINDIMERE IM BIER	10
ABBILDUNG 8: EINFLUSS TECHNOLOGISCHER FAKTOREN AUF TRÜBUNGSNEIGUNG UND FILTRIERBARKEIT	12
ABBILDUNG 9: ADSORPTION TRÜBUNGSAKTIVER PROTEINE AN DER INNEREN OBERFLÄCHE DER MAKROPORE EINES KIESELGELS	14
ABBILDUNG 10: KIESELGEL MIT MAKROPOREN	16
ABBILDUNG 11: FUNKTIONELLE GRUPPEN AN DER INNEREN SiO_2 -OBERFLÄCHE	17
ABBILDUNG 12: PVPP-SEGMENT	17
ABBILDUNG 13: MECHANISMUS DER STABILISIERUNG MIT PVPP	18
ABBILDUNG 14: KIESELSOLPARTIKEL MIT FREIEN SILANOLGRUPPEN AN DER OBERFLÄCHE	19
ABBILDUNG 15: MODELL DER KIESELSOLAGGLOMERATBILDUNG NACH ILER	20
ABBILDUNG 16: MECHANISMUS DER DENATURIERUNG VON PROTEINEN DURCH KIESELSÄURE NACH EINEM MODELL VON ILER, 1979	22
ABBILDUNG 17: UNTERSUCHE SCHICHTEN	27
TABELLE 1: DIE DURCH KIESELSOLE HERAUSNEHMBAREN TRUBSTOFFE DES BIERES	28
ABBILDUNG 18: EINFLUSS DES BIER-PH AUF DIE WIRKSAMKEIT DER KIESELSOLKLÄRUNG	29
ABBILDUNG 19: EINFLUSS DER MODIFIZIERUNG AUF DAS KLÄRERGERBNIS	29
ABBILDUNG 20: VERSUCHSAUFBAU - STANDKLÄRVERSUCHE IN KÜHLBAREN LABORKLÄRSÄULEN	32
ABBILDUNG 21: LABORFILTRATIONSANLAGE	33
TABELLE 2: CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN KIESELSOLE, CHEMIEWERK BAD KÖSTRITZ GMBH	35
TABELLE 3: KRITERIEN FÜR DIE BESTÄTIGUNG/ ABLEHNUNG DER NULLHYPOTHESE	37
ABBILDUNG 22: FILTRIERBARKEITS- UND STABILITÄTSCHECK IM UNFILTRIERTEN BIER	40
TABELLE 4: ÜBERSICHT ÜBER DIE ANALYSEMETHODEN ZUM GRUNDCHECK SOWIE ERMITTELTE RICHTWERTE FÜR GUT FILTRIERBARE STABILE UNFILTRIERTER BIERE	41
TABELLE 5: KALTWERTE UND FILTRIERBARKEITEN DER MODELLLÖSUNGEN	47
TABELLE 6: KALTWERTE IN ABHÄNGIGKEIT DER LAGERDAUER	49
ABBILDUNG 23: KALTWERT DER MODELLLÖSUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER LAGERDAUER	50
TABELLE 7: KALTWERTE UND FILTRIERBARKEITEN DER MODELLLÖSUNGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN GLIADINMENGEN	50
ABBILDUNG 24: EINFLUSS DER GLIADINMENGE AUF KALTWERTE UND FILTRIERBARKEIT	51
TABELLE 8: ERGEBNISSE DER FRAKTIONIERTEN MEMBRANFILTRATION EINES BETRIEBSBIERES	52
ABBILDUNG 25: FRAKTIONIERTER MEMBRANFILTRATION EINES BETRIEBSBIERES	53
TABELLE 9: KALTWERTE UND FILTRIERBARKEIT EINER MODELLLÖSUNG	54
ABBILDUNG 26: DARSTELLUNG DER FILTRIERBARKEITEN SOWIE DER KALTWERTE UNFILTRIERTER UND FILTRIERTER MODELLLÖSUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT DES TANNINGEHALTES	54
ABBILDUNG 27: DARSTELLUNG DES FILTRATIONSVERLAUFES EINER SOGENANTEN "DEAD END" FILTRATION	57
ABBILDUNG 28: AUFTRAGUNG DER FILTRATIONSKURVE ABB. 27 NACH EADIE-HOFSTEE	57
ABBILDUNG 29: AUFTRAGUNG DER FILTRATIONSKURVE ABB. 27 NACH LINEWEAVER-	58
ABBILDUNG 30: GRUNDSÄTZLICHER VERSUCHSAUFBAU	60
TABELLE 10: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER KLÄRUNG; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)) IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	62

ABBILDUNG 31: KLÄRWIRKUNG MODIFIZIERTER KIESELSOLE GEMESSEN AN DER PROZENTUALEN KALTWERTABNAHME GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DER MODELLLÖSUNG	63
TABELLE 11: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE ANSTIEGE DER FILTRATIONSKURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)) IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	64
ABBILDUNG 32: PROZENTUALE VERBESSERUNG/ VERSCHLECHTERUNG DES ANSTIEGES DER FILTRATIONSKURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DER MODELLLÖSUNGEN UND DER MODIFIZIERUNG DER ZUGESetzten KIESELSOLE	65
TABELLE 12: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER FILTRATION; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE) IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	66
ABBILDUNG 33: PROZENTUALE UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MIT KIESELSOL GEKLÄRTEN MODELLLÖSUNGEN NACH DER FILTRATION GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	68
ABBILDUNG 34: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MODELLLÖSUNGEN NACH DER KLÄRUNG UND NACH DER FILTRATION	68
ABBILDUNG 35: EINFLUSS DES PH-WERTES IM KOLLOIDALEN KIESELSOL-WASSER-SYSTEM (NACH ILER, 1978)	69
TABELLE 13: ANALYSENWERTE DER VERWENDETEN MINERALWÄSSER	71
TABELLE 14: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER KLÄRUNG; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE) IN ABHÄNGIGKEIT DES IONENGEHALTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	72
ABBILDUNG 36: KLÄRWIRKUNG MODIFIZIERTER KIESELSOLE GEMESSEN AN DER PROZENTUALEN KALTWERTABNAHME GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES IONENGEHALTES DER MODELLLÖSUNG	73
TABELLE 15: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE ANSTIEGE DER FILTRATIONSKURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)) IN ABHÄNGIGKEIT DES IONENGEHALTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	73
ABBILDUNG 37: PROZENTUALE VERBESSERUNG/ VERSCHLECHTERUNG DES ANSTIEGES DER FILTRATIONSKURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES IONENGEHALTES DER MODELLLÖSUNGEN UND DER MODIFIZIERUNG DER ZUGESetzten KIESELSOL	74
TABELLE 16: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER FILTRATION; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)) IN ABHÄNGIGKEIT DES IONENGEHALTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	75
ABBILDUNG 38: PROZENTUALE UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MIT KIESELSOL GEKLÄRTEN MODELLLÖSUNGEN NACH DER FILTRATION GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES IONENGEHALTES DER MODELLLÖSUNG UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	76
ABBILDUNG 39: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MODELLLÖSUNGEN NACH DER KLÄRUNG UND NACH DER FILTRATION	76
ABBILDUNG 40: EINFLUSS DES IONENGEHALTES DER MODELLLÖSUNG AUF DIE KLÄRUNG OHNE KIESELSOL	78
TABELLE 17: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER KLÄRUNG; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE) IN ABHÄNGIGKEIT DER DOSAGE UND DER MODIFIZIERUNG DES KIESELSES	79
ABBILDUNG 41: KLÄRWIRKUNG MODIFIZIERTER KIESELSOLE GEMESSEN AN DER PROZENTUALEN KALTWERTABNAHME GEGENÜBER DER MODELLLÖSUNG OHNE	

KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DER KIESELSOLDOSAGE UND DER MODIFIZIERUNG DER ZUGESetzten KIESELSOLE UND KIESELSOLGEMISCHE	80
TABELLE 18: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE ANSTIEGE DER FILTRATIONS-KURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P- WERTE)) IN ABHÄNGIGKEIT DER DOSAGE UND DER MODIFIZIERUNG DES KIESELSES	81
ABBILDUNG 42: PROZENTUALE VERBESSERUNG/ VERSCHLECHTERUNG DES ANSTIEGES DER FILTRATIONS-KURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT GEGENÜBER DER MODELLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DER DOSAGE UND DER MODIFIZIERUNG DER ZUGESetzten KIESELSOLE	82
TABELLE 19: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER FILTRATION; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DER MODELLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)) IN ABHÄNGIGKEIT DER DOSAGE UND DER MODIFIZIERUNG DES KIESELSES	82
ABBILDUNG 43: PROZENTUALE UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MIT KIESELSOL GEKLÄRTEN MODELLÖSUNGEN NACH DER FILTRATION GEGENÜBER DER MODELLÖSUNG OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DER DOSAGE UND DER MODIFIZIERUNG DER KIESELSOLE	84
ABBILDUNG 44: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MODELLÖSUNGEN NACH DER KLÄRUNG UND NACH DER FILTRATION	85
ABBILDUNG 45: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM ANSTIEG DER FILTRATIONS-KURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT UND DEM KALTWERT NACH DER FILTRATION	85
ABBILDUNG 46: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MODELLÖSUNGEN NACH DER KLÄRUNG UND DEM ANSTIEG DER FILTRATIONS-KURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT	86
TABELLE 20: ERGEBNISSE DES GRUNDCHECKS DER BEIDEN BETRIEBSBIERE	87
TABELLE 21: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER KLÄRUNG; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DEN BIEREN OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)	89
ABBILDUNG 47: KLÄRWIRKUNG MODIFIZIERTER KIESELSOLE GEMESSEN AN DER PROZENTUALEN KALTWERTABNAHME GEGENÜBER DEN VERGLEICHSBIEREN OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES FÜR DIE UNTERSUCHUNGEN VERWENDETEN BETRIEBSBIERES UND DER MODIFIZIERUNG DER ZUGESetzten KIESELSOLE UND KIESELSOLGEMISCHE	90
TABELLE 22: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE ANSTIEGE DER FILTRATIONS-KURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DEN BIEREN OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)	91
ABBILDUNG 48: PROZENTUALE VERBESSERUNG/ VERSCHLECHTERUNG DES ANSTIEGES DER FILTRATIONS-KURVE ALS MAß FÜR DIE FILTRIERBARKEIT GEGENÜBER DEN BETRIEBSBIEREN OHNE KIESELSOLZUSATZ IN ABHÄNGIGKEIT DES ZU KLÄREN DEN BIERES UND DER MODIFIZIERUNG DER ZUGESetzten KIESELSOLE	92
TABELLE 23: ERGEBNISSE DES HYPOTHESENTESTS FÜR DIE KALTWERTE NACH DER FILTRATION; PROZENTUALE VERÄNDERUNG GEGENÜBER DEN BETRIEBSBIEREN OHNE KIESELSOLZUSATZ (P-WERTE)	92
ABBILDUNG 49: PROZENTUALE UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER MIT KIESELSOL GEKLÄRTEN BETRIEBSBIERE NACH DER FILTRATION GEGENÜBER DEN BETRIEBSBIEREN OHNE KIESELSOLZUSATZ	93
ABBILDUNG 50: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN KALTWERTEN DER UNTERSUCHTEN BETRIEBSBIERE NACH DER KLÄRUNG UND NACH DER FILTRATION	94

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

D_{50}	Maschenweite eines Siebes in μm für 50% Durchgang des Gutes
D_{90}	Maschenweite eines Siebes in μm für 90% Durchgang des Gutes
PVPP	Polyvinylpyrrolidon
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
Ges.N.	Gesamtlöslicher Stickstoff
EBC	von der E uropean B rewery C onvention festgelegte nephelometrische Einheit
m_{MAX}	maximale filtrierbare Menge
V_{MAX}	maximales filtrierbares Volumen
$P_{\text{Ü}}$	Überdruck (bar)
NW 40	Nennweite 40 mm
s	Porenweite für Papierfilter
n	Anzahl der Messwerte
p (p-Wert)	Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen der Nullhypothese bei der Varianzanalyse
α	festgelegtes Signifikanzniveau bei der Varianzanalyse
f	Freiheitsgrade ($f = n-2$)
-AM	aluminatmodifiziertes anionisches Kieselsoil (KS 830 B)
-kleinteilig	kleinteiliges anionisches Kieselsoil (KS 410)
+	kationisches Kieselsoil (KS K 810)
R^2	Bestimmtheitsmaß
R	Korrelationskoeffizient
Δ	Differenz Unfiltrat / Filtrat über 0,2 μm -Membran
452	Messung der α -Glucane bei einer Wellenlänge von 452 nm
565	Messung der α -Glucane bei einer Wellenlänge von 565 nm

0. Einleitung und Problemstellung

**„Ein Experte ist ein Mann,
der hinterher genau sagen kann,
warum seine Prognose nicht gestimmt hat.“**

Winston Spencer Churchill

Trotz intensiver Forschungsarbeit und trotz vielfältiger technologischer Verbesserungen gehören zu kurze Filterstandzeiten, vor allem aber ungenügende kolloidale Stabilitäten filtrierter Biere zu den wesentlichen Problemen im Prozess der Bierherstellung.

Von besonderer Bedeutung sind hierbei feindisperse, trübungsaktive Proteine und Polyphenole. Diese Problemgruppen gelangen durch die Rohstoffe in die Matrix Bier, werden aber bei optimaler Prozessführung, wie z.B. einer intensiven Angärphase mit einem pH-Sturz $> 0,4$ pH-Einheiten (in den ersten 24 Stunden) oder einer kalten Lager- und Reifungsphase, ausreichend ausgeschieden und lagern sich mit der Hefe im Geläger ab.

Erfolgt die Ausscheidung von trübungsaktiven Proteinen und Polyphenolen sowie ihrer sich bildenden, zunächst instabilen Verbindungen unzureichend, belasten sie die Filtration (bei Filtrationstemperaturen $< 1^{\circ}\text{C}$) bzw. verursachen kolloidal instabile Biere (bei Filtrationstemperaturen $> 1^{\circ}\text{C}$).

Eine dem Reinheitsgebot entsprechende Möglichkeit, wirkungsvoll auf die genannten Probleme zu reagieren, ist der Einsatz von Kieselolpräparaten. Der Zusatz erfolgt meist vor dem Beginn der Kaltlager- und Klärphase, unmittelbar nach Beendigung der Gärung, Reifung und des Hefeziehens bzw. in kleinsten Mengen vor dem Filter. In geringem Umfang wird Kieselol auch der heißen Ausschlagwürze zugesetzt.

Probleme beim Einsatz von Kieselol bereiten u.a. die Erhöhung des deutlich den Bierschwand fördernden Sedimentvolumens und die Unsicherheiten im erreichbaren Klärerergebnis, das im selben Betrieb von Charge zu Charge schwanken kann.

Dies liegt zum einen daran, dass wissenschaftlich begründete Kenntnisse über die Wirkungsweise der Kieselsole sowie über mögliche Einflussfaktoren auf das Klärerergebnis nur in geringem Umfang vorhanden sind.

Eine Optimierung des Kieselsoleinsatzes hinsichtlich der Auswahl und der Dosage des Kieselsoles und der bierseitigen Parameter ist damit nicht möglich.

Weiterhin fehlen applikationsorientierte, schnell durchzuführende Prüfmethode zur Vorhersage der Filtrierbarkeit und zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität von Lagerbieren im Hinblick auf den wirksamen Einsatz von Kieselolpräparaten als Klär- und Stabilisierungsmittel, der nur dann erfolgreich sein kann, wenn es sich bei den das Problem verursachenden Trubstoffen um feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe handelt.

Bereits in früheren Untersuchungen wurde festgestellt, dass die als Kaltwertabnahme gegenüber dem unbehandelten Bier nachweisbare Klärwirkung mit steigender Dosage und mit zunehmender spezifischer Oberfläche der Kieselsole zunimmt, wobei Ladungsmodifizierungen des Kieselols keinen deutlichen Vorteil aufweisen (Schnick, Annemüller, Aßmann & Hippe, 1998).

Der Klärerfolg ist entscheidend von einem schnellen und kompakten Ausflocken der Kieselolagglomerate abhängig, welches stark durch bierspezifische Parameter, wie zum Beispiel durch den pH-Wert, bestimmt wird.

Die Aussagekraft dieser Ergebnisse wurde jedoch dadurch abgeschwächt, dass die kolloidale Zusammensetzung und die Qualität der für die Untersuchungen verwendeten Betriebsbiere in Abhängigkeit der Rohstoffqualität oder Technologie von Charge zu Charge schwankte und auch innerhalb derselben Probe durch verschiedene Einflüsse wie Luftsauerstoff und Schichtungen im Keg oder Tank Schwankungen auftraten. Alterungs- und sauerstoffbedingte kolloidale Veränderungen machten es unmöglich, über einen längeren Zeitraum reproduzierbare Versuche durchzuführen.

Nur mit einer reproduzierbar herstellbaren Modelllösung wäre es unter vergleichbaren Versuchsbedingungen möglich, den Einfluss bierspezifischer Parameter auf das Klärverhalten von Kieselolen zu untersuchen.

Diese Arbeit stellt die Ergebnisse neuer Untersuchungen vor, die im Rahmen einer Auftragsforschung durch die Chemiewerk Bad Köstritz GmbH gefördert wurden.

Die Untersuchungen verfolgten drei Ziele:

1. Die Erarbeitung standardisierter Methoden zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit von Lagerbieren im Hinblick auf den wirksamen Einsatz von Kieselolpräparaten als Klär- und Stabilisierungsmittel.
2. Die Entwicklung standardisierter Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselolen, die möglichst auch auf andere Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel übertragbar sind.
3. Die Optimierung der Klärung und Stabilisierung mit Kieselolen unter Berücksichtigung möglicher Einflussfaktoren unter Verwendung der erarbeiteten Methoden.

Maßgebend für den Versuchsansatz zur Optimierung der Klärung und Stabilisierung mit Kieselolen war eine Publikation von Iler (1979). Darin werden vor allem der pH-Wert und die Anwesenheit von gelösten Salzen als Einflussgrößen für die Kieselolagglomeratbildung benannt.

Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war es, herauszufinden, inwieweit Kieselsole mit sehr hoher spezifischer Oberfläche (kleinteilige Kieselsole) bzw. Mischungen unterschiedlich geladener Kieselsole unabhängig vom pH-Wert und/oder der Konzentration gelöster Salze gleichbleibende Klärergebnisse ermöglichen.

1. Stand des Wissens zur Charakterisierung unfiltrierter Lagerbiere und zum Einsatz von Kieselsolen als Klär- und Stabilisierungsmittel

1.1 Feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen als Ursache für ungenügende kolloidale Stabilitäten und Filtrationsprobleme

1.1.1 Feindisperse Trübungen

Eiweiße (Proteine) und kondensierte Gerbstoffe (Polyphenole) sind in der Lage, zunächst lösliche Komplexe zu bilden, die zu kolloidaler Größe anwachsen können. Die fein verteilte unlösliche Substanz, die sich langsam bildet, wird als Trübung bezeichnet.

Sichtbare Trübungen setzen die kolloidale Haltbarkeit und damit die Verbrauchsfrist eines Bieres herab. Das widerspricht dem Verbraucherverhalten, da der Konsument ein klares, glanzfeines Produkt erwartet.

Die Problemgruppe der Trübungsbildner im Bier stellen die Eiweiß-Gerbstoffverbindungen (Protein-Polyphenol-Verbindungen) dar. Sie treten am häufigsten auf. Daneben gibt es aber auch Assoziate einer oder beider Verbindungen mit Kohlenhydraten (α - und β - Glucane, Pentosane) und oder Mineralstoffen. Diese liegen bedingt durch die selektive Fällung meist stark konzentriert im Trub vor. Besonders Metallionen, vor allem Eisen und Kupfer, spielen als Oxidationskatalysatoren eine wichtige Rolle. Sie lagern sich ionisch an Hydroxyl-, Amino- oder Thiolgruppen an. Weiterhin können Oxalsäure, Melanoidine, Lignin, Schaumstabilisierungsmittel oder Detergenzien an den Trübungen beteiligt sein (Pfenninger, 1987).

Proteine und kondensierte Polyphenole liegen im Bier zunächst gelöst bzw. präexistierend vor. Bei Temperaturen um den Gefrierpunkt werden sie als Trübung sichtbar. Ursache hierfür ist die Herabsetzung der kinetischen Energie der einzelnen Moleküle, was zur Bildung lockerer Verbindungen führt, die sich jedoch bei Erwärmung schnell wieder auflösen. Im Brauprozess wird dies gewöhnlich als "reversible Trübung" oder als "Kältetrübung" bezeichnet (Chapon, 1968). Der Mechanismus der Kältetrübung ist gekennzeichnet durch nichtkovalente Bindungen, wobei die trübungsaktiven Proteine durch reaktive Polyphenole

nole zusammengehalten werden, die als Brücken fungieren (Siebert et. al., 1996) (Abbildung 1).

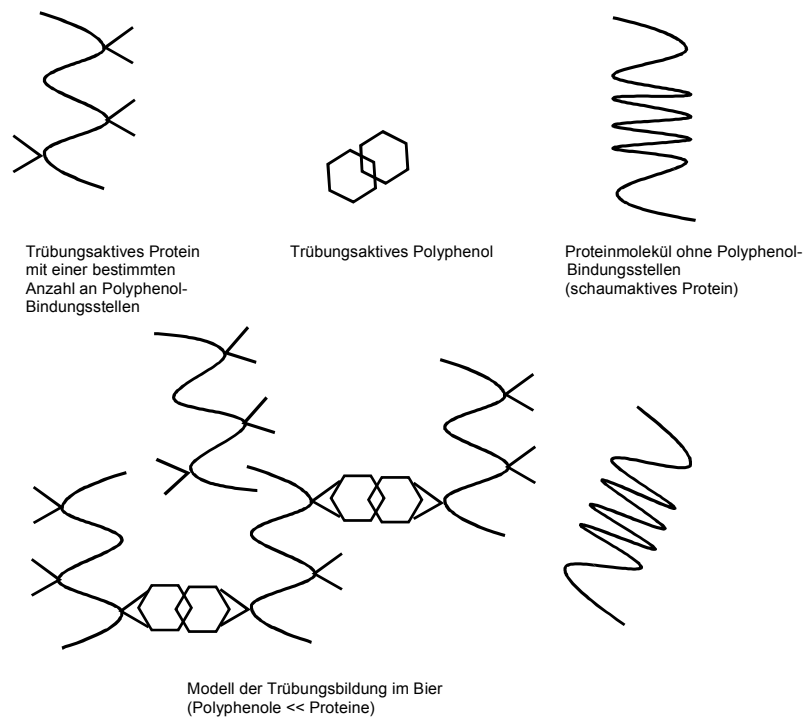


Abbildung 1: Mechanismus der Kältetrübung nach Siebert

Die Partikel der Kältetrübung sind in der Regel kleiner als die der Dauertrübung. Die zwischen 5 und -8°C gebildete Kältetrübung enthält vorwiegend noch schwach kondensierte Polyphenole, die Dauertrübung dagegen stärker kondensierte Polyphenole. Eine Abgrenzung der beiden Trübungstypen ist nicht scharf, es handelt sich mehr um eine ununterbrochene Reihe von Zuständen, die sich durch eine abnehmende Löslichkeit unterscheiden (Batchvarov & und Chapon, 1985).

Der wichtigste Bindungstyp ist die hydrophobe Bindung, während die Wasserstoffbrückenbindung eine untergeordnete Rolle spielt (Siebert et. al., 1996*).

Die Größe der Trübungspartikel ist abhängig vom Verhältnis der trübungsaktiven Proteine zu den trübungsaktiven Polyphenolen. Bei einem pH-Wert von 4,0 wurde in einer Modelllösung (Gliadin/Tanninsäure) eine maximale Partikelgröße von $2\ \mu\text{m}$ bei einem Verhältnis Gliadin zu Tanninsäure von 3,3 : 1 (200 mg/l zu 60 mg/l) gemessen. Wurde die Konzentration einer der Bindungspartner erhöht oder verringert, wurden deutlich geringere Partikelgrößen gemessen ($< 0,2\ \mu\text{m}$) (Siebert & Lynn, 1999).

1.1.2 Trübungsaktive Proteine

Nicht alle im Bier enthaltenen Proteine sind an der Trübungsbildung beteiligt. Asano und Mitarbeiter (1982) wiesen nach, dass die trübungsbildenden Proteine über das Hordein (Gerstenprolamin) in das Bier gelangen und relativ reich an Prolin (Abbildung 2) sind.

Prolin ist eine neutrale, genetisch codierte Aminosäure.

Dabei handelt es sich bei Prolin nicht um eine echte Aminosäure, sondern um eine Iminosäure, da die Seitenkette mit der α -Aminogruppe einen Fünfring bildet und somit eine Iminogruppe entsteht. In Proteinen bewirkt dies häufig ein Abknicken der Kette.

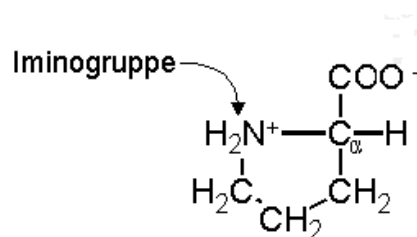


Abbildung 2. :Prolin

Mittels einer Modelllösung wurde nachgewiesen, dass Peptide, die Prolin enthalten, starke Trübungen bilden, und zwar um so stärker, je höher der Anteil an Prolin ist. Peptide, die nur wenig oder kein Prolin enthalten, bilden sehr schwache oder keine Trübungen.

Asano und Mitarbeiter (1982) sehen als Ursache für die Bildung von Protein-Polyphenol-Komplexen vor allem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Peptidbindungen und den Hydroxylgruppen der Polyphenole sowie hydrophobe Bindungen zwischen hydrophoben Aminosäuren, wie z.B. Prolin und der hydrophoben Ringstruktur der Polyphenole. Ionenbeziehungen zwischen positiv geladenen Gruppen der Proteine und den negativ geladenen Hydroxylgruppen der Polyphenole sind dagegen auszuschließen, da im Bereich des Bier-pH-Wertes die Hydroxylgruppen der Polyphenole nicht geladen sind.

Es ist das in den trübungsbildenden Proteinen enthaltene Prolin, das durch seinen Pyrrolidinring ungefaltete molekulare Strukturen in der Proteinkette verursacht und damit erst das Eindringen von Polyphenolen in diese ermöglicht. Da der Pyrrolidinring des Prolins keine inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der Peptidbindung bilden kann, sind diese freien Sauerstoffatome leicht in der Lage, Bindungen (Wasserstoffbrücken) mit den Hydroxylgruppen des Polyphenole einzugehen.

Es kommt hinzu, dass Prolin als hydrophobe Aminosäure auch wesentlich an den sich zwischen den trübungsaktiven Proteinen und Polyphenolen ausbildenden hydrophoben Bindungen beteiligt ist. Diese beiden in Abbildung 3 dargestellten Mechanismen sind es, die zur Bildung von Trübungen führen können (Asano et. al., 1982).

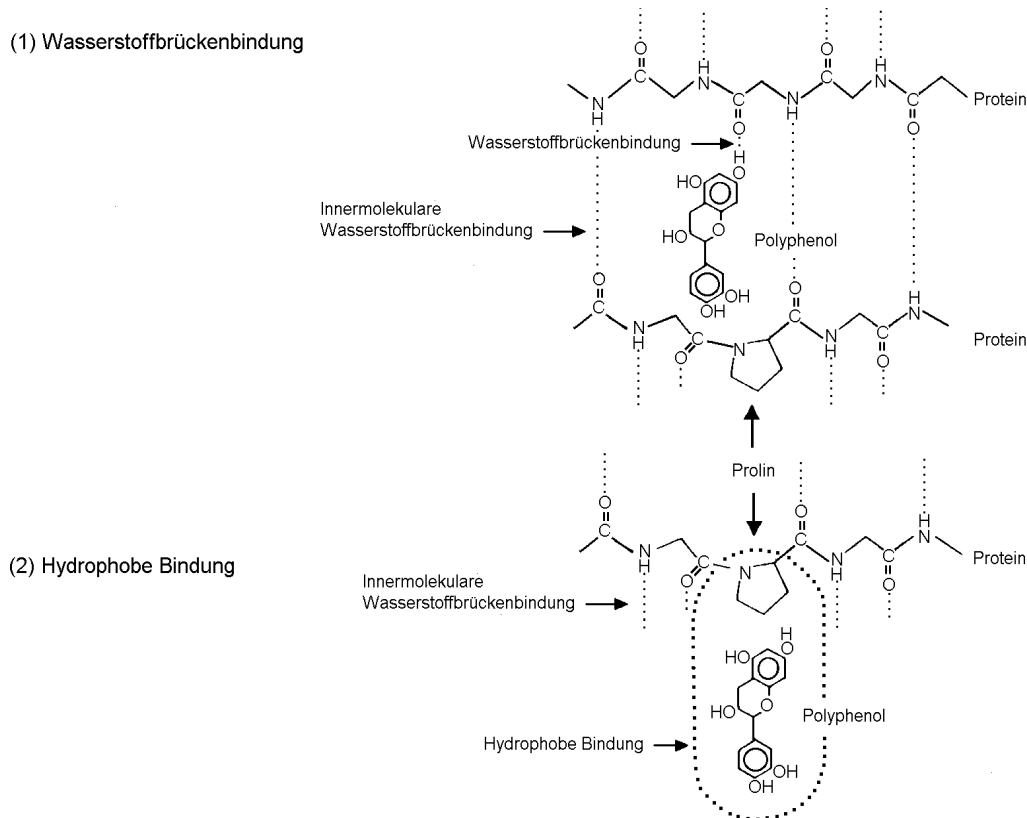


Abbildung 3: Mechanismen der Trübungsbildung (Asano et. al., 1982)

Diese wissenschaftlichen Ergebnisse werden durch Arbeiten von Siebert und Mitarbeitern (1996, 1996*, 1997) bestätigt. In umfangreichen Untersuchungen mit verschiedenen Modelllösungen wiesen sie weiterhin nach, dass freie Aminosäuren, aber auch die aus der Albuminfraktion der Gerste stammenden schaumaktiven Proteine keinen Einfluss auf die Intensität der Trübung haben.

Komplexer sind dagegen die Effekte, die durch den pH-Wert und den Ethanolgehalt hervorgerufen werden. Dabei wurde das Maximum der Trübungsintensität bei einem pH-Wert von 4,2 gefunden (Abbildung 4). Die Trübungsintensität fällt bis zu einem Ethanolgehalt von 5,5% und steigt danach wieder an (Siebert et. al.,1996).

Bei höheren Ethanolgehalten steigt die Trübungsintensität, vermutlich weil Ethanol auf die trübungsaktiven Proteine eine vergleichbare Wirkung hat wie polyphenolische Komponenten. Durch das Vorhandensein von Hydroxylgruppen kann es die Rolle eines Protonendonators spielen, wodurch die Löslichkeit der Proteine herabgesetzt wird. Dieser Effekt wird beim Alkohol-Kälte-Test genutzt.

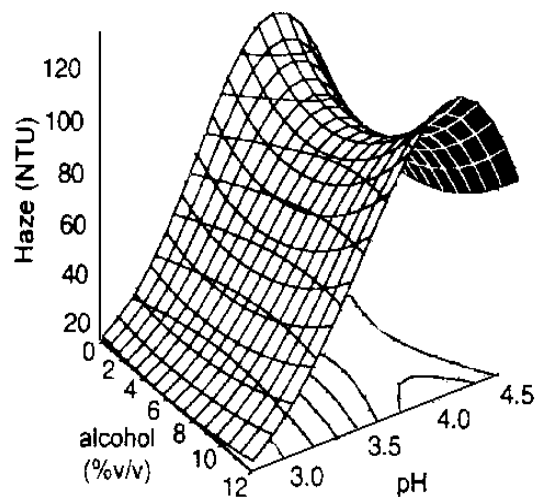


Abbildung 4: Einfluss des pH-Wertes und des Ethanolgehaltes auf die Trübungsintensität einer Modelllösung (275 mg/l Gliadin und 55 mg/l Tanninsäure) (SIEBERT et. al., 1996)

1.1.3 Trübungsaktive Polyphenole

Gerbstoffe (Polyphenole) treten beim Brauen in großer Vielfalt und mit unterschiedlichen Eigenschaften auf (Abbildung 5).

Die wichtigsten Bausteine der Gerbstoffe sind Flavan-Moleküle (monomere Polyphenole). In Abhängigkeit davon, ob sich am mittleren Ring nur eine oder zwei OH-Gruppen anlagern, handelt es sich um das Flavan-3-ol (Catechin) oder um das bedeutendere Flavan-3,4-ol (Anthocyanogen). Diese potentiellen trübungsaktiven monomeren Verbindungen entstehen aus den entsprechenden Glycosiden durch hydrolytische Spaltung. Über oxidative Kondensation bzw. durch säurekatalytische Polymerisation können sie zu größeren Einheiten (Mo-

lekulargewicht 600-3000), den Oligo- und polymeren Polyphenolen (Tannine), reagieren (Anger, 1983 und Schur, 1987).

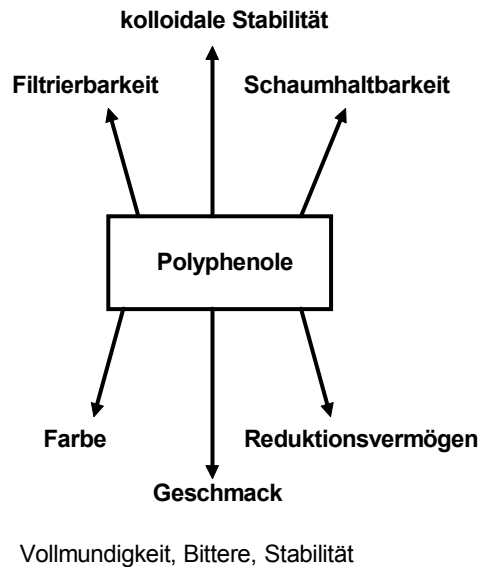


Abbildung 5: Einfluss der Polyphenole auf die Qualität des Bieres (nach Schur, 1987)

Die im Bier nachweisbaren Polyphenole stammen zu etwa 70-90% aus dem Gerstenmalz (Aleuronschicht, Spelzen, Endosperm). 10-30% stammen aus Hopfenprodukten. Dabei sind in beiden Rohstoffen die Anthocyanogene die wichtigste Gruppe (Chapon, 1993). Allerdings gelten die Anthocyanogene des Hopfens im Allgemeinen als reaktiver (Schur, 1987).

Polyphenole gehen eine ganze Reihe verschiedener Verbindungen ein (Abbildung 6).

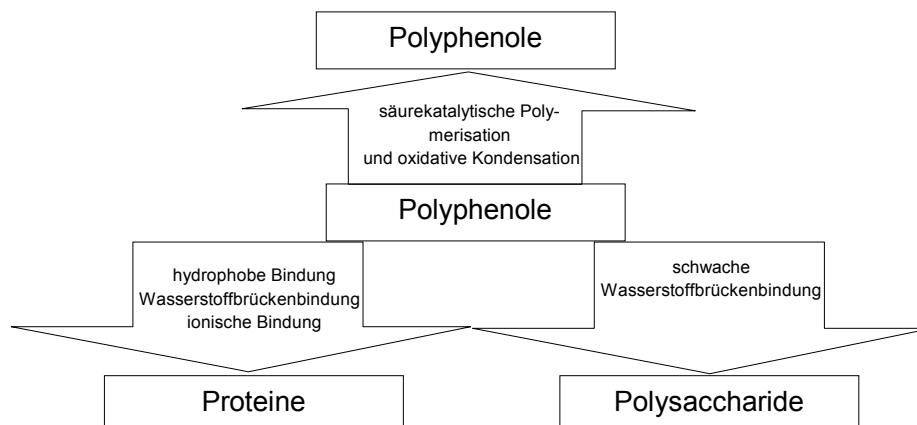


Abbildung 6: Reaktionen der Polyphenole mit anderen Bierinhaltsstoffen (nach Schur, 1987)

Durch Versuche mit Modelllösungen wurde nachgewiesen, dass es vor allem die Proanthocyanidine (Abbildung 7) sind, die maßgeblich an der Bildung von Trübungskomplexen mit Peptiden beteiligt sind (Outtrup et. al., 1987 , McMurry et. al., 1992 und Siebert, 1999).

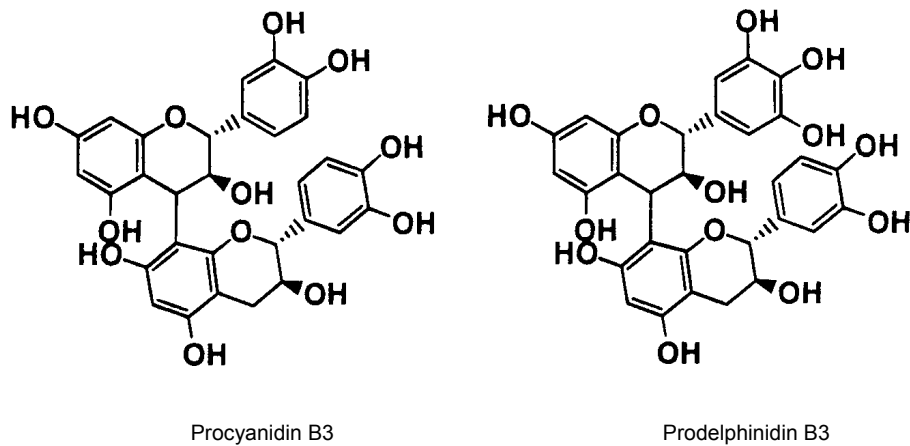


Abbildung 7: Struktur wichtiger Proanthocyanidindimere im Bier (Siebert, 1999)

Ausschlaggebend für die Trübungsbildung ist jedoch weniger der Gehalt an Polyphenolen als ihre Reaktivität und damit Affinität gegenüber Proteinen.

Chapon (1993) gliedert die Gerbstoffe in drei Stufen wachsender Affinität insbesondere zu Proteinen:

1. Polyphenole: schwache Affinität (Daher können sie in klarer Lösung in Gegenwart von Proteinen vorhanden sein.)
2. Tannoiden: mittlere Affinität (Sie verbinden sich mit den Proteinen, mit denen sie unter bestimmten Bedingungen unlösliche Verbindungen eingehen können.)
3. Tannine: ausgeprägte Affinität (Sie fällen Proteine schon bei niedriger Konzentration, aber niemals vollständig.)

Er postuliert, dass die Gerbkraft zu den Tanninen hin ansteigt.

Im Bier ist der Anteil an reaktiven Polyphenolen im Vergleich zu trübungsaktiven Proteinen gering. Damit ist zwar jedes zweiseitig bindungsfähige Polyphenolmolekül in der Lage, als Brücke zwischen zwei Proteinmolekülen zu fungieren, aber es ist weniger wahrscheinlich, dass diese weiter mit anderen Proteinmolekülen verbunden werden.

Damit liegen in diesem Stadium vorwiegend Proteindimere sowie kleinere Aggregate vor, die eine nur geringe Trübung verursachen.

Erst mit zunehmender Reaktivität, d.h. mit zunehmender Kondensation bzw. Polymerisation der Polyphenole, hauptsächlich durch Sauerstoffeintrag hervorgerufen, lagern sich mehr Polyphenole an die Bindungsstellen der Proteine an, was zu einer deutlichen Zunahme der Trübung führt (Siebert et. al., 1996).

Niedermolekulare Polyphenole mit nur einer Bindungsstelle zu trübungsaktiven Proteinen können nicht als Brücken zwischen zwei Proteinmolekülen fungieren und stellen demnach keine Gefahr hinsichtlich der kolloidalen Stabilität bzw. der Filtrierbarkeit dar (Siebert & Lynn, 1998). Bei Minimierung des Sauerstoffeintrages sind sie im Gegenteil ein wertvoller Bierinhaltsstoff, der zur Erhöhung der Reduktionkraft und zur Vollmundigkeit beiträgt (Kretschmer, 1988 und Chapon et. al., 1994).

1.2 Einfluss technologischer Faktoren auf Trübungsneigung und Filtrierbarkeit

1.2.1 Technologische Faktoren

Die Ursachen von Filtrationsproblemen bzw. Trübungen sind teilweise nur schwer nachvollziehbar, da alle Rohstoffe und alle bis zur Filtration auf das Bier einwirkenden technisch-technologischen und produktionsorganisatorischen Maßnahmen und Faktoren die Klärung und Filtrierbarkeit der ausgereiften Unfiltrate beeinflussen.

In Abbildung 8 sind die wichtigsten Einflussfaktoren sowie einige Kennzahlen zusammenfassend im Überblick dargestellt (nach Annemüller, 1991).

Dabei sind es neben der Rohstoffqualität vor allem die pH-Verhältnisse, die Lagerdauer sowie die Temperaturführung während der Kaltlagerphase und der Eintrag an Sauerstoff, die letztlich die Filtrierbarkeit und kolloidale Stabilität der Biere beeinflussen.

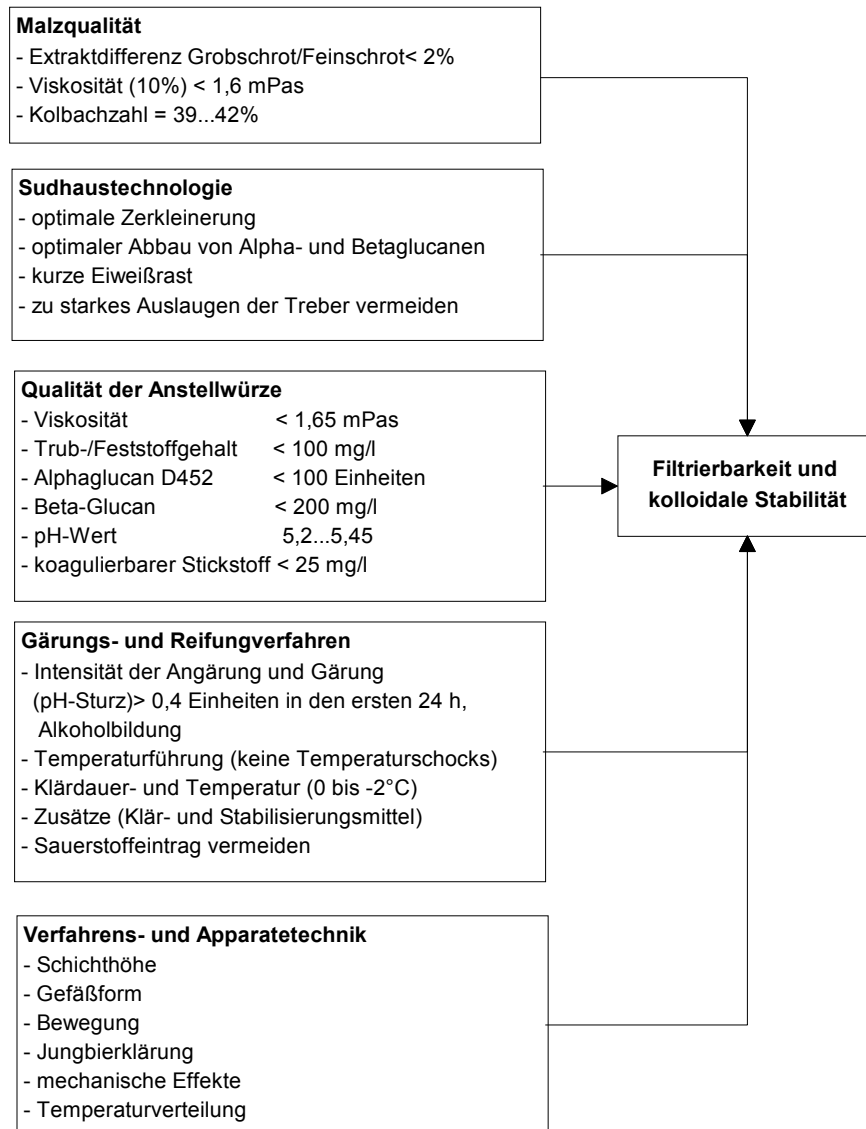


Abbildung 8: Einfluss technologischer Faktoren auf Trübungsneigung und Filterierbarkeit (nach Annemüller, 1991)

Bier-pH-Werte zwischen 4,1 bis < 4,45 fördern in der Kaltlagerphase die Ausscheidung instabiler Eiweiß-Gerbstoffverbindungen. Dabei sollte besonders in der Angärphase in den ersten 24 Stunden durch eine intensive Hauptgärung ein pH-Sturz von > 0,4 pH-Einheiten angestrebt werden. Der pH-Wert von < 4,45 sollte im Lagerbier bereits vor der Abkühlphase und mit Hefekonzentrationen > $5 \cdot 10^6$ Zellen/ml erreicht werden, damit ein Teil dieser feindispersen Eiweiß-Gerbstoffverbindungen während der Abkühlung mit Hilfe der sedimentierten Hefe (negativ geladene Hefeoberfläche in Abhängigkeit von den freien Phosphatgruppen der äußeren Hefezellwand) adsorptiv entfernt werden kann.

Beginnt die 6 bis 7tägige Kaltlagerphase bei Temperaturen $< 0^{\circ} \text{C}$ bereits mit einem Bier-pH-Wert in dem angegebenen Bereich und mit einem Hefegehalt von noch über $2 \cdot 10^6 \dots 5 \cdot 10^6$ Zellen/ml, wird hinsichtlich der Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen eine gute Vorklärung erzielt (Annemüller & Schnick, 1998).

Technisch-technologische Einflussgrößen auf den Filtrationsvorgang selbst, wie z.B. Art (Porenvolumen, Porenweite und -form, Permeabilität, Adsorptionsvermögen) und Dosage der Filter- und Filterhilfsmittel sowie Filtrationstemperatur und Druckdifferenz, sollen nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

1.2.2 Klär- und Stabilisierungsmaßnahmen

Um Filtrationsschwierigkeiten bzw. unzureichenden kolloidalen Stabilitäten durch feindisperse Eiweiß-Gerbstoffverbindungen vorzubeugen, ist es üblich, ergänzend zu einer optimalen technologischen Prozessführung, Stabilisierungs- und Klärmittel zuzusetzen, um bereits die Vorstufen der Trübungsverbände zu entfernen.

Die gebräuchlichsten und in Deutschland zugelassenen Stabilisierungsmittel sind:

- Bentonite,
- Kieselgele und
- Kieselsole zur eiweißseitigen Stabilisierung sowie
- PVPP (Polyvinylpolypyrrolidon) zur gerbstoffseitigen Stabilisierung.

Dabei wird in zunehmendem Maße auf den Einsatz von Bentoniten verzichtet, da sie neben trübungsaktiven Proteinen auch schaumaktive Proteine entfernen und durch ihr Quellverhalten zu Produktverlusten (erhöhter Schwand) führen.

Kieselgele wirken dagegen weitaus spezifischer, da sie für die Adsorption die Bindungsstellen des Prolins nutzen, an denen auch die reaktiven Polyphenole bei der Trübungsbildung angreifen (Abbildung 9) (Siebert & Lynn, 1997 und 1997*).

1.2.2.1 Eiweißseitige Stabilisierung mit Kieselgel

Kieselgel ist ein synthetisch auf Kieselsäurebasis hergestelltes pulverförmiges Produkt. Mit einem D_{50} -Wert von ca. $25 \mu\text{m}$ und einem D_{90} -Wert von ca. $100 \mu\text{m}$

ist Kieselgel in seiner Korngrößenverteilung einer feinen bis mittelfeinen Kieselgur vergleichbar.

Kieselgel wird in Mengen von 30 bis 100 g/hl im Dosiergerät beginnend mit dem Aufbau der Grundanschwemmung und bei der laufenden Dosage bei der Filtration zugesetzt und wirkt besonders adsorptiv hinsichtlich trübungsbildender Proteine und Protein-Gerbstoffkomplexe, die den Charakter eines Proteins haben.

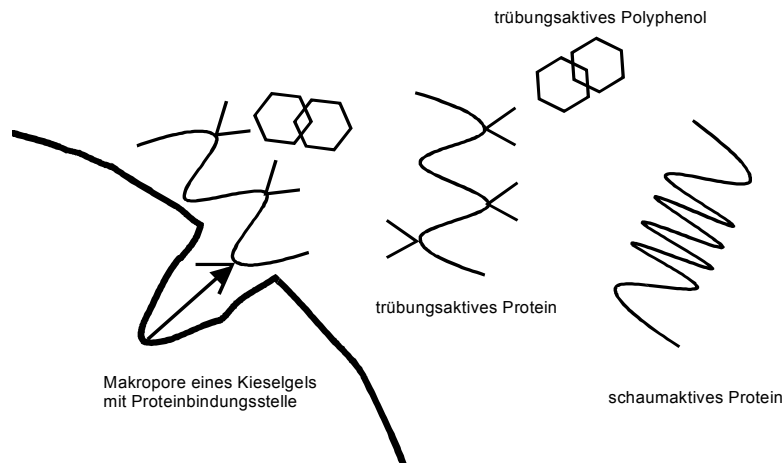


Abbildung 9: Adsorption trübungsaktiver Proteine an der inneren Oberfläche der Makropore eines Kieselgels (nach Siebert & Lynn, 1997)

Man unterscheidet

- Hydrogele mit einem Wassergehalt von 50-60% und
- Xerogele mit einem Wassergehalt von 5-15%.

Der derzeitige Stand der Technik zur Herstellung insbesondere von mikronisierten Kieselgelen, welche als Stabilisierungsmittel zur Anwendung kommen, basiert im wesentlichen auf den folgenden zwei Grundverfahren, dem pyrogenen und dem nassen Verfahren.

Bei den pyrogenen Verfahren handelt es sich einmal um eine Hydrolyse von SiCl_4 , bei der SiO_2 und HCl entstehen (z.B. Aerosil-Verfahren). Weiterhin gibt es die Möglichkeit, SiO_2 im Lichtbogen zu verdampfen. Dabei bestehen die Anoden aus 85% feinem Sand und 15% backender Kohle. Bei beiden pyrogenen Verfahren entsteht eine sehr feinteilige und somit leichte sogenannte pyrogene Kieselsäure.

Bei den Nassverfahren zur Herstellung von Kieselgelen wird vom Wasserglas ausgegangen.

Wasserglas ist eine Natrium- oder Kaliumsilicatlösung, bei der natürliche Sande als Ausgangsrohstoff für deren Herstellung Verwendung finden. Wasserglas wird hierbei über den thermischen Prozeß in der Schmelze hergestellt und danach unter Druck gelöst.

Das Nassverfahren wird wiederum in das Fällverfahren und das Sol- Gel- Verfahren unterschieden.

Bei dem sogenannten Fällverfahren wird Wasserglas durch Ansäuern mit Mineralsäuren (z.B. Schwefelsäure) zu einer gallertartigen Masse, der Fällungskieselensäure ausgefällt.

Beim Sol-Gel-Verfahren entsteht aus Wasserglas durch Ionenaustausch ein instabiles kolloidales Kieselgel (Hydrosol). Durch eine räumliche Vernetzung über Wasserstoff-Brücken- und Siloxanbindungen entsteht unter Wasserabspaltung ein SiO_2 -Gerüst mit einer gewissen Nahordnung, das sogenannte Hydrogel. Durch entsprechende pH-Wert-Einstellung und die Wahl der Gelierparameter Zeit und Temperatur wird die Textur eingestellt. Entsprechend dem Einsatzzweck können Kieselgele in ihrer Textur von extrem weitporig bis extrem engporig variiert werden.

Durch nachfolgende Trocknungs- und Mahlprozesse werden dann sowohl beim Fällverfahren, als auch beim Sol-Gel-Verfahren die für die spätere Anwendung erforderlichen Parameter Wassergehalt und Kornfeinheit eingestellt. Bei der Trocknung von Hydrogel entsteht im Bereich von 40 – 50 % Wassergehalt das sogenannte Xerogel, welches ein festes Strukturgerüst aufweist und nicht wieder zum Hydrogel umgewandelt werden kann.

Kieselgel (Abbildung 10) wird jedoch nicht nur als Stabilisierungsmittel in der Getränkeindustrie eingesetzt. Es ist gleichzeitig das weit verbreitetste Packungsmaterial für HPLC-Säulen. Die für die chromatographischen Trennungen notwendigen Adsorptionskräfte der Kieselgele sind deshalb weitgehend untersucht und können damit auch erste Anhaltspunkte für das Verständnis der Klärwirkung von Kieselgel geben.

Die wesentlichen Adsorptionsparameter sind:

- die spezifische Oberfläche
- die Größe, Gestalt und Verteilung der Poren und
- die chemische Natur der Oberfläche.

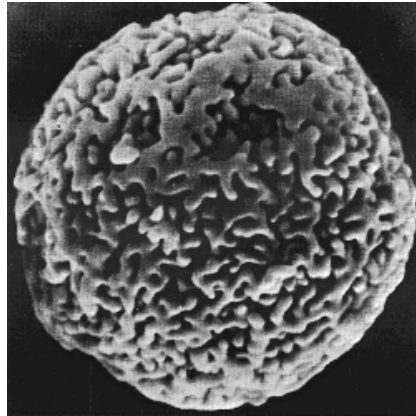


Abbildung 10: Kieselgel mit Makroporen

Die wichtigsten Faktoren für die Adsorption sind dabei die Porengröße und die Porengrößenverteilung.

Die Porengrößen definieren die Fähigkeit eines Moleküls, in das Kieselgelpartikel einzudringen und mit dessen innerer Oberfläche zu reagieren. Dies ist von besonderer Bedeutung, da das Verhältnis von äußerer zu innerer Partikeloberfläche etwa 1 zu 1000 beträgt. Wechselwirkungen mit den zu adsorbierenden Molekülen finden hauptsächlich an der inneren Partikeloberfläche statt.

Zur Gestalt der Poren gibt es keine detaillierten Aussagen, allerdings existieren drei Modelle:

- zylindrische Poren
- Tintenfassporen (schmaler Hals - weiter Körper)
- schlitzförmige Poren mit parallelen Platten.

Entscheidend ist das Vorhandensein von Makroporen. Porengrößen unter 100 \AA (ca. 10 nm) sind für die meisten zu adsorbierenden Moleküle zu klein, um zur inneren Oberfläche des Kieselgels vorzudringen.

Wie stark Moleküle an der inneren Partikeloberfläche festgehalten werden, hängt maßgeblich von der chemischen Struktur der Oberfläche ab. Es gibt fünf

Arten von funktionellen Gruppen an der voll hydroxilierten SiO₂-Oberfläche (Abbildung 11), wobei die schwach sauren Silanolgruppen die wichtigsten sind. Ihre maximale Konzentration an der Oberfläche des porösen SiO₂ beträgt etwa 8 µmol/m².

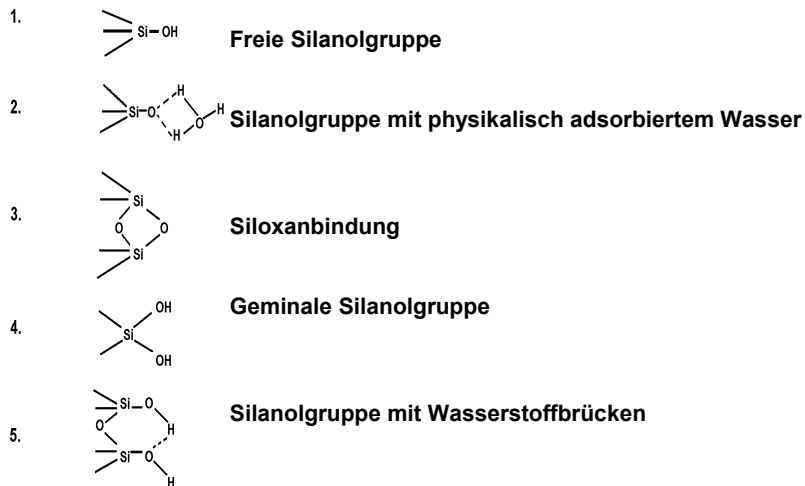


Abbildung 11: Funktionelle Gruppen an der inneren SiO₂-Oberfläche

Die Adsorptionswirkung von Kieselgelen - besonders hinsichtlich feindisperser und kälteinstabiler Trübungsbildner - wird also vor allem durch die Anzahl, Größe und Größenverteilung der Poren sowie durch das Vorhandensein funktioneller Gruppen an der inneren Oberfläche bestimmt.

1.2.2.2 PVPP als gerbstoffseitiges Stabilisierungsmittel

PVPP (Polyvinylpolypyrrolidon) (Abbildung 12) weist eine große Affinität gegenüber Bierpolyphenolen auf.

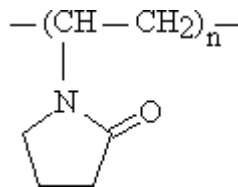


Abbildung 12: PVPP-Segment

Der Grund hierfür ist der chemisch-strukturelle Aufbau von PVPP, der dem des Polyprolins, eines trübungsaktiven Proteins, ähnelt.

Siebert und Lynn (1998) vermuten zwei mögliche Mechanismen bei der PVPP-Stabilisierung:

1. PVPP bindet an denselben Stellen wie trübungsaktive Proteine, wodurch eine hohe Selektivität allein gegenüber den reaktiven, trübungsaktiven Polyphenolen erreicht wird.
2. PVPP bindet an einer anderen Stelle als die trübungsaktiven Proteine und ist damit notwendigerweise nicht spezifisch wirksam gegenüber trübungsaktiven Polyphenolen, sondern entfernt auch die wenig reaktiven Vorstufen, die auf Grund ihrer geschmacklichen und schaumstabilisierenden Wirkung als Wertstoffe im Bier anzusehen sind (Abbildung 13).

Versuche mit Modellsuspensionen (Siebert & Lynn, 1998) favorisieren die zweite Variante und stellen damit die in vielen Brauereien doch eher prophylaktische PVPP-Anwendung in Frage.

Es erscheint in jedem Fall sinnvoll, die PVPP-Dosage an die tatsächliche Belastung mit reaktiven Polyphenolen und an die Reduktionkraft der Biere anzupassen. Analytische Schnelltests sind sowohl mittels Tannometer der Firma PFEUFFER oder PT-Standard der Firma SCHNEIDER möglich.

Tannoide-Gehalte von bis zu 60 mg/l sind durchaus tolerierbar und erfordern keine PVPP-Stabilisierung, wenn in der gesamten technologischen Kette ein Sauerstoffeintrag vermieden wird.

Es ist sinnvoller, durch eine ausreichende Eiweißstabilisierung den Gehalt an empfindlichen Proteinen im Bier deutlich zu reduzieren und damit mögliche Bindungspartner für reaktive Polyphenole aus dem Bier zu entfernen.

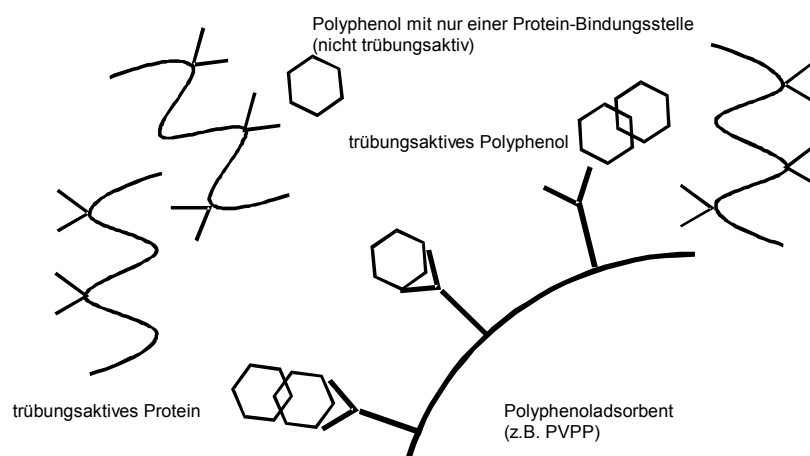


Abbildung 13: Mechanismus der Stabilisierung mit PVPP

1.3 Einsatz von Kieselsole zur Verbesserung der kolloidalen Stabilität sowie der Filtrierbarkeit

1.3.1 Charakterisierung und Wirkungsweise

Kieselsäuresole (Kieselsole, Silica Sole) sind Lösungen von kolloidaler Kieselsäure (zumeist) in Wasser (Kieselsäureaquasole, Kieselsäurehydrosole). Die stabilen (stabilisierten) Kieselsole enthalten sphärische, diskrete Partikel aus amorpher Kieselsäure (Abbildung 14). Diese sind an der Oberfläche hydrolysiert und haben durch ihre Kompaktheit praktisch keine innere Porosität.

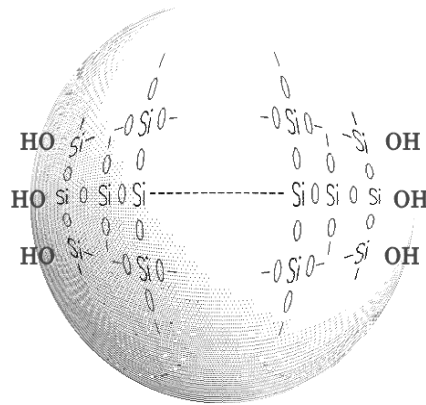


Abbildung 14: Kieselsolepartikel mit freien Silanolgruppen an der Oberfläche

Unter geeigneten pH-Bedingungen und in elektrolythaltigen Medien, wie z. B. Bier, flocken Kieselsole unter Bildung von Agglomeraten aus (Abbildung 15). Dabei werden Trubstoffe in den sich bildenden dreidimensionalen Netzwerken eingeschlossen, teilweise adsorbiert oder denaturiert und bei der Sedimentation mitgerissen (Raible et. al. 1983, 1985; Niemsch 1989).

Die handelsüblichen Kieselsole sind vorzugsweise anionischer Natur und haben in der Regel einen schwach alkalischen pH-Wert von etwa 9 bis 10. Ihre Charakterisierung erfolgt vor allem durch die Strukturparameter "mittlere Teilchengröße" bzw. "spezifische Oberfläche", die im Bereich von etwa 5 bis 10 nm bzw. 50 bis 500 m²/g liegen. Der SiO₂- bzw. Feststoffgehalt der kommerziellen Solqualitäten beträgt in Abhängigkeit von der Teilchengröße etwa 15 bis 50%.

Durch eine geeignete Modifizierung der anionischen Kieselsole sind kationisch reagierende Kieselsole herzustellen. Diese weisen nur im schwach sauren Milieu eine

bestimmte Stabilität auf und werden daher in der Praxis mitunter auch als "saure Kieselsole" bezeichnet.

Die Adsorption von Proteinen und anderen biologischen Polymeren ist extrem komplex und schließt Wasserstoffbrückenbindungen mit OH-, NH- oder CO-Gruppen ebenso ein wie ionische Bindungen durch die quaternären Ammoniumionen, die in manchen Proteinen vorkommen. Auch die hydrophobe Natur einiger Segmente der Proteinketten, in Abhängigkeit der Konformation, spielt eine Rolle (Iler, 1979).

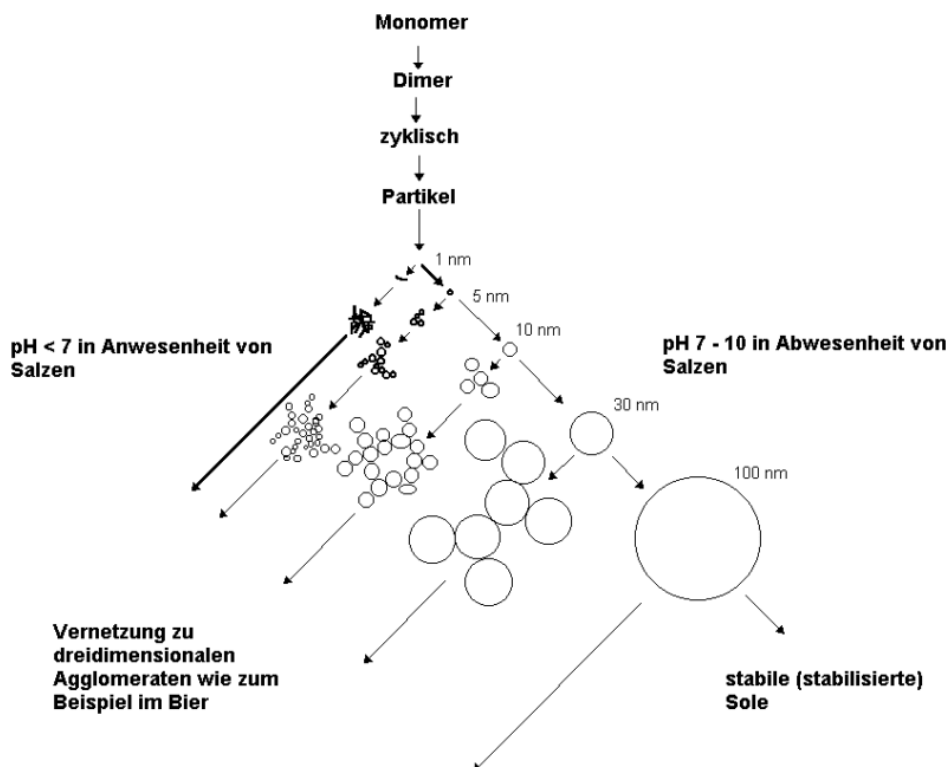


Abbildung 15: Modell der Kieselsoleagglomeratbildung nach Iler

Wenn z.B. eine einfache Gelatineschicht in einer Lösung von Polykieselsäure verdichtet wird, werden die CH_2 -Gruppen der Prolinringe von der Oberfläche abgestoßen. Dadurch werden die Peptidgruppen näher aneinandergerückt und durch die Polykieselsäure vernetzt. Dabei wird der Film starr (Iler, 1979).

Der pH-Wert, bei dem genug Protein adsorbiert wird, um eine Ausflockung zu erreichen, ist von der Salzkonzentration der Lösung abhängig. Er steigt mit wachsender NaCl-Konzentration (Iler 1979).

Es gibt zwei Wege, auf denen Proteine an SiO_2 adsorbiert werden. Einerseits werden kationische Gruppen der Proteine in neutraler Lösung an der negativ geladenen SiO_2 -Oberfläche adsorbiert, andererseits werden Proteine vorwiegend durch Wasserstoffbrückenbindungen an der nichtionisierten SiOH -Oberfläche festgehalten. Folglich ist die Wasserstoffbrückenbindung in einem pH-Bereich von 2-5 die stärkste Form der Bindung. Sie wird mit zunehmendem pH-Wert in dem Maße schwächer, wie die Oberfläche des SiO_2 geladen wird (Iler, 1979).

Die anionischen Bereiche von Aluminiumsilikaten bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen, binden aber organische Verbindungen mit stark kationischen Gruppen.

Aus der Biologie ist bekannt, dass es einige Proteine (z. B. im Blut) gibt, die bei der Adsorption an SiO_2 denaturieren. Untersuchungen zeigten, dass sie einer irreversiblen Strukturumwandlung unterworfen werden. Dieser Effekt nimmt in dem Maße zu, wie Oberfläche, Polymerisationsgrad oder Partikelgröße steigen.

Sind die SiO_2 -Partikel klein und nicht polymerisiert, lagern sie sich in und an den Proteinketten an, ohne diese zu verändern. Wird das Protein dagegen an einem größeren Partikel bzw. an einem kohärenten Aggregat kleinerer Partikel adsorbiert, wird die Proteinkette gestreckt und verschiedene innere Wasserstoffbrückenbindungen, die das Proteinmolekül in einer speziellen Konfiguration halten, werden zerstört (Iler 1979).

Nach Iler (1979) gibt es folgende Mechanismen der Denaturierung von Proteinen durch Kieselsäure (siehe Abbildung 16)

A Kieselsäurepartikel 2-3 nm im Durchmesser sind zu klein, um die Molekularstruktur der Proteine anzugreifen.

B Ein einzelnes kolloidales Partikel (Durchmesser 5-10 nm) verursacht eine begrenzte Schädigung der Proteinkette.

C Ein Kieselsäurepartikel größer als 20-30 nm bewirkt eine Schädigung der Proteinkette, die zum Zerreißen führen kann.

D Ketten von kleinen Kieselgelpartikeln oder Ketten von Aggregaten kleiner Kieselgelpartikel länger als 10 nm können die Proteinkette verzerren und brechen, wenn sich Wasserstoffbrücken entlang der Kette aufbauen.

E Ein Aggregat oder Gel von Partikeln von 5-10 nm im Durchmesser bewirkt durch die geringere spezifische Oberfläche weniger Schädigungen an der Proteinkette.

F Die Kieselsäurepartikel lagern sich wie beim Gerben an die Proteinkette an.

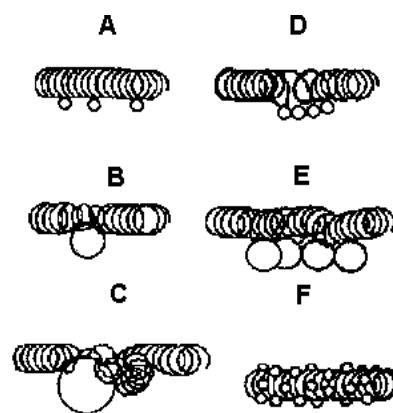


Abbildung 16: Mechanismus der Denaturierung von Proteinen durch Kieselsäure nach einem Modell von ILER, 1979

1.3.2 Modifizierung von Kieselsole

Bei Kieselsole handelt es sich um in wässriger Lösung kolloid dispergierte amorphe Siliciumdioxid-Partikel.

Die kolloiden Dispersionen werden durch bestimmte physikalisch chemische Parameter charakterisiert, die auch eine Unterteilung der Kieselsole in Gruppen zulassen und im nachfolgenden kurz erläutert werden.

1.3.2.1 Anionische Kieselsole

Hierbei handelt es sich um die "normale" Kieselsolequalität, wie sie aus dem technologischen Stabilisierungsprozeß erhalten wird. Die Kieselsolepartikel zeigen anionische Eigenschaften und werden durch Hydroxid-Anionen sowie Natrium-Kationen kolloidal in Lösung gehalten, so dass keine Agglomeration und damit einhergehend

eine Ausfällung des Feststoffes eintritt. Bedingt durch die höhere Konzentration der Hydroxid-Ionen liegt der pH-Wert dieser Kieselsole im schwach alkalischen Bereich.

1.3.2.2 Aluminatmodifizierte Kieselsole

Aluminatmodifizierte Kieselsole werden durch definiertes Versetzen einer Natriumaluminat-Lösung zu einem anionischen Kieselol hergestellt. Die Partikeloberfläche wird durch Reaktion mit dem Aluminat-Ion verstärkt negativ aufgeladen und damit chemisch verändert. Dadurch resultierende Eigenschaftsveränderungen des Soles werden vor allem durch den Einsatz derartiger Sole zur Getränkeklärung genutzt.

1.3.2.3 Deionisierte Kieselsole

Unter dieser Bezeichnung werden anionische Kieselsole geführt, die nach dem Stabilisierungsprozess durch Behandlung mit einem Ionenaustauscher modifiziert werden. Die Deionisation kann sowohl mit einem Kationen- als auch mit einem Anionenaustauscher erfolgen. Für das vorliegende Forschungsvorhaben wurden ausschließlich kationisch deionisierte Kieselsole entwickelt und untersucht.

Bei kationischer Deionisation sinkt der pH-Wert des Kieselsoles aufgrund der Erhöhung der Hydroniumionen-Konzentration, die stabilisierende Wirkung der Hydroxidionen entfällt und das Kieselol wird hinsichtlich des kolloidalen Charakters instabiler.

Vorteile dieser kolloidal instabileren Solqualität sollten bei der Durchführung von Fällungsprozessen erzielt werden.

Abstufungen der Instabilität dürften durch Aluminatmodifizierung des Kieselsoles erreicht werden, da durch die partiell erhöhte negative Ladung der Kolloidpartikel die Lagerfähigkeit dieser Kieselolqualität erhöht werden kann.

1.3.2.4 Kieselsole mit erhöhtem Mikrogelgehalt

Hierbei handelt es sich vorwiegend um sehr kleinteilige Kieselsole, in denen sich aufgrund der damit verbundenen hohen spezifischen Oberfläche der Kolloidpartikel schon während des Herstellungsprozesses netzartige Strukturen ausbilden, d.h. dass es teilweise schon zu Agglomerationen kommt. Die Bestimmung dieser netzartigen Strukturen, die allgemein als Mikrogelgehalt bezeichnet werden, ist mit erheblichem analytischem Aufwand verbunden. Stärker mikrogelhaltige Kieselsole sind nicht sta-

bil, d.h. sie sind gegebenfalls ausreichend gelierstabil, jedoch ist mit strukturellen Veränderungen des Soles in Abhängigkeit von der (Stand-)Zeit zu rechnen.

1.3.2.5 Kationische Kieselsole

Anionische Kieselsole werden durch Versetzen mit einer Aluminium-Lösung im sauren pH-Bereich modifiziert, indem die Partikeloberfläche durch Reaktion mit den Aluminium-Ionen eine Ladungsumkehr erfährt und die Partikeloberfläche demzufolge positiv geladen wird. Diese kationischen Kieselsolequalitäten zeichnen sich durch vollkommen andere chemische Eigenschaften als die anionischen aus.

Ein wichtiges Merkmal der Kieselsole ist die spezifische Oberfläche, die durch eine Titration mit Alkalilauge und anschließender Umrechnung bestimmt werden kann. Sie gibt Aufschluss über die durchschnittliche Partikelgröße der Kolloidteilchen und lässt somit erste Schlussfolgerungen bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften des untersuchten Kieselsoles zu. Ein Kieselsole mit einer hohen Oberfläche und demzufolge kleinen Kolloidpartikeln kann nicht zu einem so hohen Feststoffgehalt aufkonzentriert werden, wie das bei einem Kieselsole bestehend aus größeren Kolloidpartikeln der Fall ist.

1.3.3 Kieselsole im Brauprozess

1.3.3.1 Stand der Technik

In der Getränkeindustrie, vor allem in der Kellereitechnik, wurde Kieselsäuresol erstmals 1940 als Ersatzstoff für Tannin eingesetzt und hat sich mittlerweile durchgesetzt.

In der Regel wird es in der Wein- und Fruchtsaftindustrie in Verbindung mit Gelatine zur Anwendung gebracht. Dabei reagieren die negativ geladenen Kieselsolepartikel mit den positiv geladenen Molekülen der Gelatine. Es kommt zur Vernetzung und Ausflockung. Die absinkenden Kieselsole-Gelatine-Agglomerate reißen Trübungstoffe aus den Getränken mit zu Boden. Durch diese Kombination wird nicht nur eine schönende und geschmacksneutrale Klärung erreicht, sondern auch deutliche Verbesserungen der Filtrierbarkeit bei Weinen und eine Minderung des Leucoanthocyanogehaltes.

Auf die Frage nach möglichen Wechselwirkungen des Kieselols mit den Trubteilchen gibt es noch keine eindeutige Antwort. Dies liegt vor allem daran, dass man über den Ladungsaufbau der Trubpartikel und ihr Verhalten im kolloidalen System nur wenig weiß. Elektrophoretische Untersuchungen lassen vermuten, dass sie in Weinen aus einem positiven Kern und einer negativ geladenen Hülle bestehen.

In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1983 stellen Raible und Mitarbeiter fest, dass es bei Zugabe von Kieselol zu einer stark elektrolythaltigen Flüssigkeit wie dem Bier sehr schnell zu einer irreversiblen Gerinnung zu "Kieselgel" kommt. Die Kieselsäurepartikel vernetzen sich unter Ausbildung von Si-O-Si- Verbindungen und lagern sich so zu "Kieselsäurehydrogel" zusammen. Kälteempfindliche Proteinverbindungen werden in den Zwischenräumen des "Hydrogels" absorbiert und festgehalten.

Die Verbesserung der Filtrierbarkeit und der kolloidalen Stabilität des Bieres erfolgt unter Beachtung des Reinheitsgebotes, da der adsorbierend wirkende Hilfsstoff nach der Klärung bzw. Schönung aus dem Bier auch wieder vollständig ausgeschieden wird.

Der positive Einfluss des Kieselols auf die Filtrationseigenschaften des Bieres soll darauf beruhen, dass bei der "Hydrogelbildung" Stoffe adsorbiert werden, die für das Filtrationsverhalten verantwortlich sind.

Welche Stoffe dabei adsorbiert werden, ist noch nicht vollständig geklärt.

β -Glucane im Bier werden wahrscheinlich nicht adsorbiert, aber aus der Würze scheinen Glucane entfernt zu werden.

Der Einsatz von Kieselolen in der Brauerei kann bei folgenden Produktionsstufen erfolgen:

- zur heißen Ausschlagwürze
- zur Kaltwürzebehandlung
- zur Anstellwürze
- in das vergorene Bier beim Schlauchen oder während der Lagerung im Umdrückenprozess
- in des gelagerte Bier vor der Filtration.

Die Zugabe des Sols zur heißen Ausschlagwürze ist einfach und ohne großen apparativen Aufwand zu bewerkstelligen. Das Sol wird nach Beendigung des Kochvorganges direkt in die Würzefanne dosiert. Der Zusatz kann aber auch in der Würzeleitung oder im Whirlpool erfolgen.

Mengenmäßig kommen zwischen 10 und 20 g SiO_2 /hl zum Einsatz.

Nach der Zugabe bildet sich ein Niederschlag, der ohne zusätzlichen Aufwand mit dem Heißtrub sedimentiert und mit diesem abgetrennt werden kann.

Die behandelte Würze wird dann wie üblich belüftet, flотиert, vergoren und gelagert. Nach Raible et. al. ist das entstehende Bier in seinem Filtrationsverhalten gegenüber dem Vergleichsbier beträchtlich verbessert, was sich durch einen deutlich erhöhten Filterdurchsatz bemerkbar macht. Ebenso erhält man ein wesentlich klareres Filtrat bei einer rascheren Klärung. Ein erhöhter Bierschwand konnte nicht nachgewiesen werden.

Durch eine Zugabe des Kieselols zur Anstellwürze wurde der Verlauf der Gärung beachtlich beschleunigt. Weiterhin wurden aus der Würze filtrationshemmende und kälteinstabile Verbindungen entfernt, die V_{MAX} -Werte nach ESSER konnten bis auf das Sechsfache des Vergleichsbieres erhöht werden. Auch bei Überprüfung der Ergebnisse im großtechnischen Maßstab konnte eine deutliche Verbesserung der Filtrationseigenschaften bei signifikanter Erhöhung der Eiweißstabilität festgestellt werden (Raible, 1985).

Eine Verbesserung der Filtrationseigenschaften und ein deutlich klareres und stabileres Bier wird auch erreicht, indem ca. 50 ml Sol/hl in das endvergorene, auf 0° C gekühlte Bier während des Umdrückens in den Lagertank zudosiert werden. Bei dieser Temperatur ist ein Großteil der Kältetrübung unlöslich geworden und wird durch die entstehende Ausflockung des Kieselols mit erfasst (Niemsch, 1989).

Kieselol kann auch zur Verschärfung der Filtration eingesetzt werden, indem ca. 5 bis 10 ml/hl über ein Dosiergefäß zusammen mit der Kieselgur zugegeben werden. Die sich bildenden Agglomerate führen im Kieselgurfilter zu einem vermehrten Zusetzen der Poren in der Anschwemmschicht. Damit sind Klarheiten von 0,3-0,5 EBC möglich. Der Filterdruck steigt wie üblich um 0,2-0,4 bar/h. Im Vergleich zum Nullbier

zeigte sich, dass schon 2 ml/hl Kieselsole (STABISOL) eine Verringerung der Trübung um 0,3 EBC bewirken (Niemsch, 1989 und Raible, 1985).

1.3.3.2 Abschätzung der durch modifizierte Kieselsole herausnehmbaren Trubstoffe des Bieres

Eigene Untersuchungen (Schnick, Annemüller, Assmann & Hippe, 1998) zeigten, mit welchen Stoffen und Stoffgruppen im Bier Kieselsole reagieren.

Unfiltriertem Bier wurden in 1 l - Bügelverschlussflaschen handelsübliches Kieselsole (30% Feststoff / spezifische Oberfläche 300 m²/g) in einer Dosage von 40 ml/hl zugesetzt. Drei Schichten sowie das Sediment und der nach dem Zentrifugieren des Sedimentes erhaltene Überstand wurden analysiert (Abbildung 17).

Die deutlich höheren Kaltwerte und Tannidgehalte im Sediment (Tabelle 1) sind ein Maß für die Reaktivität des Kieselsoles. Interessant sind auch die etwas höheren Gehalte an α -Glucan im Sediment. Sie sind ein weiterer Hinweis auf den komplexen Charakter der Trübungen im Bier.

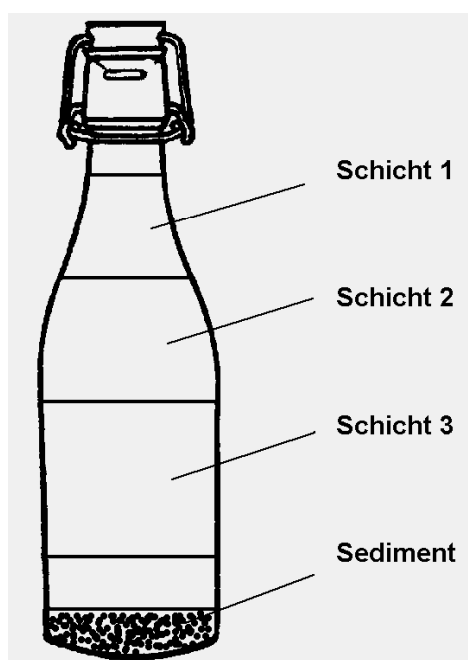


Abbildung 17: Untersuchte Schichten

β -Glucane treten in der Klarphase nach dem Zentrifugieren prozentual geringer auf als in den anderen Schichten, da sie durch das Zentrifugieren mit dem Kieselsole Niederschlag in die feste Phase ausgeschieden werden.

**Tabelle 1: Die durch Kieselsole herausnehmbaren Trubstoffe des Bieres
(handelsübliches anionisches Kieselisol; Dosage: 40 ml/hl; Standzeit bei 0°C: 72 h)**

Schicht	Trübung [EBC]	Kaltwert [EBC]	Tannoide [mg/l]	Ges.N. [mg/l]	β-Gluc. [mg/l]	α-Gluc. D452	α-Gluc D565
1	0,6	50	14	896	182	64	8
2	0,5	35	15	886	184	61	8
3	0,6	55	14	872	188	74	7
Sediment				920			
Klarphase des zentrifugierten Sedimentes		143	53		128	105	8

Dass sich die übrigen Trübungsbildner vom Sediment abzentrifugieren lassen, macht deutlich, wie schwach die Bindung der Trübungsbildner an der Oberfläche der Kieselsole bzw. Kieselisolagglomerate ist. Es scheint sich neben dem einfachen Einschluss der Trubstoffe in die dreidimensionalen Netzwerke der sich bildenden Kieselisolagglomerate größtenteils um hydrophobe Bindungen und um Wasserstoffbrückenbindungen zu handeln, mit denen hauptsächlich Eiweiß-Gerbstoff-Komponenten und assoziierte α -Glucane erfasst werden.

Das oft empfohlene Separieren des Sedimentes zur Wiedergewinnung des Bieres ist nach diesen Resultaten ein technologisch nicht sinnvoller Schritt, von dem abzuraten ist, da die aus dem Bier entfernten Trübungsbildner und filtrationserschwerenden Stoffe damit der nächsten Biercharge wieder zugesetzt werden. Eine mögliche Lösung wird in dem Abziehen des klaren Bieres über dem Sediment bzw. in dem Vorschießenlassen des Sedimentes und der anschließenden Zugabe des Sedimentes zur heißen Ausschlagwürze gesehen.

1.3.3.3 Der Einfluss des Bier-pH-Wertes auf die Wirksamkeit der Kieselisolbehandlung

In einer umfangreichen Voruntersuchung (Schnick, Annemüller, Assmann & Hippe, 1998) konnte als der optimale Bier-pH-Wert für die größte Wirksamkeit der untersuchten unterschiedlich modifizierten Kieselsole der pH-Bereich von 4,3 - 4,4 ermittelt werden. Abbildung 18 zeigt dies an der stärksten Herausnahme von instabilen Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen mit der höchsten Kaltwertabnahme in diesem Bereich.

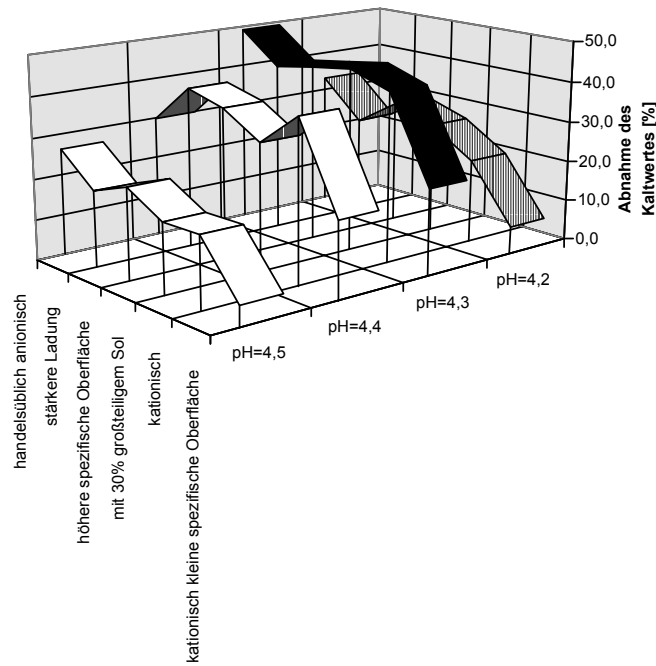


Abbildung 18: Einfluss des Bier-pH auf die Wirksamkeit der Kieselsocklärung (Dosage für alle Kieselsole: 40 ml/hl; Standzeit bei 0°C: 72 h)

Grundsätzlich wird durch den Zusatz von Kieselsohlen zum Lagerbier eine Verbesserung der kolloidalen Stabilität erreicht. Die anhand der Kaltwertabnahme gegenüber dem unbehandelten Bier nachweisbare Klärwirkung nimmt im Allgemeinen mit steigender Dosage und mit größerer spezifischer Oberfläche zu, wobei die Ladungsmodifizierungen keinen deutlichen Vorteil aufweisen (Abbildung 19).

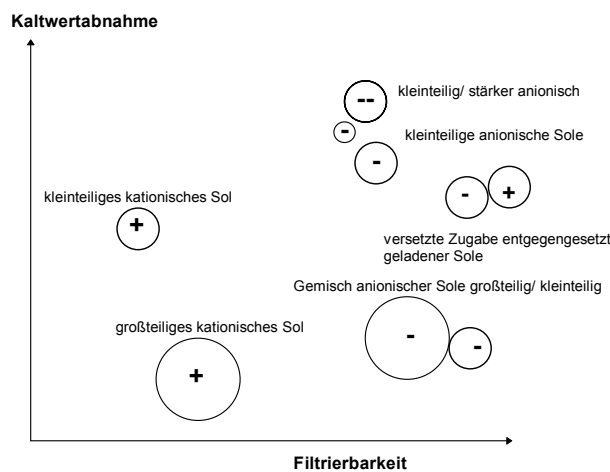


Abbildung 19: Einfluss der Modifizierung auf das Klärergebnis

Kationische Kieselsole scheinen unabhängig von der Dosage eine relativ gleichbleibende Wirkung zu besitzen, haben jedoch im normalen Dosagebereich nicht die höchsten Kaltwertabnahmen zu verzeichnen bzw. verursachen ein technologisch nicht verantwortbares Sedimentvolumen. Mischungen kleinteiliger anionischer Sole mit einem geringen Anteil kleinteiligen kationischen Sols führen in dieser Hinsicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen (Schnick, Annemüller, Assmann & Hippe, 1998).

1.4 Schlussfolgerungen für die eigene Versuchsanstellung

Die unter Punkt 1.3.3.2 und 1.3.3.3 dargestellten Ergebnisse entstanden im Rahmen einer zweijährigen Auftragsforschung für die Chemiewerk Bad Köstritz GmbH zur Wirkungsweise modifizierter Kieselsole und sind in Auszügen in der BRAUWELT veröffentlicht (Schnick, Annemüller, Assmann & Hippe, 1998).

Die beschriebenen Versuche und die ausgewertete Literatur zum Einsatz von Kieselsole zur Bierklärung lassen viele Fragen offen.

Durch die großen Schwankungen der Ergebnisse war es nicht möglich, statistisch abgesicherte Aussagen zu treffen. Die Ursachen bzw. Gründe hierfür sind vielfältig, aber nachvollziehbar.

Es fehlen analytische Methoden, die es erlauben, mittels empirisch ermittelter Richtwerte Aussagen darüber zu machen, ob eine Klärung mit Kieselsole für das betreffende Bier sinnvoll ist.

Dazu muss das Lagerbier vor der Filtration mit geringem zeitlichen und materiellen Aufwand untersucht werden, um festzustellen, ob es sich bei den die Filtrierbarkeit und die kolloidale Stabilität negativ beeinflussenden Trubstoffen wirklich um feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe handelt.

Dies gilt analog für den Nachweis der Wirkung der Kieselsole.

Ein weiteres Problem ist, dass empirische Erkenntnisse bezüglich eines erfolgreichen Kieselsoleinsatzes (Dosage, Kieselsolemodifizierung), die in Brauerei A gewonnen wurden, nicht auf Brauerei B bzw. C und weitere übertragbar sind, da für die positive Wirkung von Kieselsole die kolloidchemische Zusammensetzung des Bieres entscheidend ist, wissenschaftlich fundierte Kenntnisse über die Wirkungsweise der

Kieselsole sowie über mögliche Einflussfaktoren auf das Klärergergebnis aber nur in geringem Umfang vorhanden sind.

So scheiterten auch eigene Anstrengungen, Aussagen zum Einfluss von Kieselsole-modifizierungen, bierseitigen Parametern und der Dosage statistisch abzusichern, immer wieder an der Versuchsmethodik, vor allem aber an der Probenmatrix Bier.

Die kolloidale Zusammensetzung und die Qualität des Bieres schwankt stark in Abhängigkeit der Rohstoffqualität, Rezeptur oder Technologie. Dies betrifft nicht nur unterschiedliche Produktionschargen. Auch innerhalb derselben Probe werden durch verschiedene Einflüsse, wie Luftsauerstoff und Schichtungen im Keg oder Tank, Schwankungen messbar. Alterungs- und sauerstoffbedingte kolloidale Veränderungen schließen reproduzierbare Ergebnisse von Filtrations- bzw. Klärversuchen über einen längeren Zeitraum mit dem gleichen Unfiltrat aus.

Um den Einfluss bierspezifischer Parameter auf das Klärverhalten von Kieselsole zu untersuchen, fehlen eine reproduzierbar herstellbare Modelllösung sowie eine Versuchsanstellung, die vergleichbare Versuchsbedingungen ermöglicht.

Die Erarbeitung standardisierter Methoden zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit von Lagerbieren im Hinblick auf den wirksamen Einsatz von Kieselsolepräparaten als Klär- und Stabilisierungsmittel, die Entwicklung standardisierter Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselsole, die möglichst auch auf andere Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel übertragbar sind sowie die Optimierung der Klärung und Stabilisierung mit Kieselsole unter Berücksichtigung möglicher Einflussfaktoren unter Verwendung der erarbeiteten Methoden sind Gegenstand dieser Arbeit.

2. Analysemethoden und Untersuchungsmaterial

2.1 Versuchsaufbau

2.1.1 Standklärversuche in kühlbaren Laborklärsäulen

Zur praxisnahen Überprüfung der Wirksamkeit von Kieselolpräparaten wurden kühlbare Laborklärsäulen aus Glas eingesetzt. Durch diesen Versuchsaufbau konnte eine konstante Temperatur von 0°C in der Modelllösung bzw. im Lagerbier sichergestellt werden, die eine abnehmende Löslichkeit feindisperser Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen und damit eine optimale Klärung garantiert (Abbildung 20).

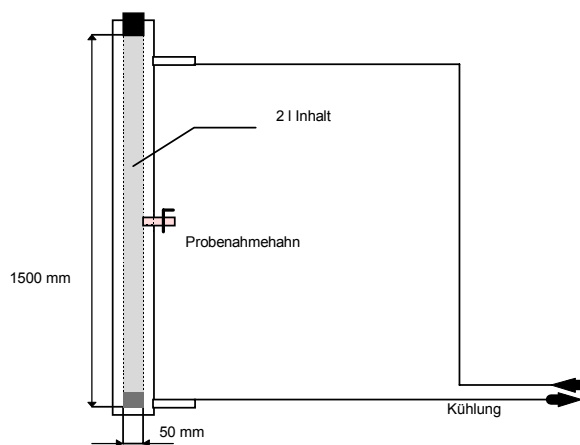


Abbildung 20: Versuchsaufbau - Standklärversuche in kühlbaren Laborklärsäulen

Nach drei Tagen werden die Proben vorsichtig über dem Kieselolsediment abgezogen und folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Laborfiltration
- Alkohol-Kälte-Test mit dem Tannometer der Firma PFEUFFER (Filtrat/Unfiltrat).

2.1.2 Laborfiltration

Technische Voraussetzung ist eine Laborfiltrationsanlage (Abbildung 21), welche eine konstante Temperatur der Modelllösung während der Filtration von 0°C gewährleistet. Die Druckdifferenz beträgt 2 bar.

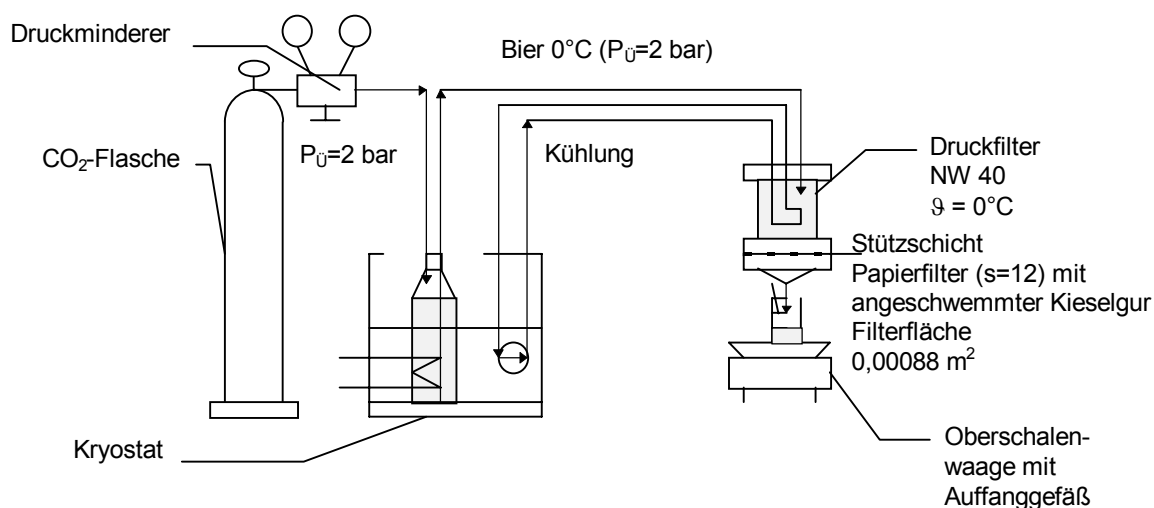


Abbildung 21: Laborfiltrationsanlage

Filtriert wird über eine vorher angeschwemmte Schicht der Kieselgur CELATOM[®] FN1. Als Stützschiicht für die Anschwemmung dient ein Papierfilter weitporig ($s=12$). Die Anschwemmung beträgt 1700 g/m^2 .

Der sonst für die Bestimmung der Filtrierbarkeit genutzte Membranfiltertest erwies sich als ungeeignet, da mit diesem Test in jedem Fall eine Verschlechterung der Filtrationseigenschaften der mit Kieselol geklärten Biere detektiert wurde (Annemüller & Schnick, 1996).

Die Ursache hierfür sind kleine Flocken des Kieselolagglomerates, die sich wie ein Film an Glasoberflächen anlagern. Diese filmartigen Agglomerate werden beim Probeziehen mit dem sinkenden Flüssigkeitsspiegel mitgerissen und lagern sich bei der Filtration auf der Membran ab.

Aus diesem Grunde, und weil in der Praxis nach wie vor die Anschwemmfiltration dominiert, wurde die Filtrationstestanlage so modifiziert, dass eine Laborschwemmtestfiltration zur Bestimmung des Einflusses der Kieselolklärung auf die Filtrationseigenschaften der Biere bzw. der Modelllösungen durchgeführt werden konnte.

Gemessen wird die Filtratmenge nach 5 und 20 min. Der Anstieg der daraus ermittelten Geraden wird als Maß für das Filtrationsverhalten postuliert (je höher der Anstieg, desto besser der Durchfluss).

Für eine hohe Sensivität der Methode wäre eine Filtrationsdauer über 20 min besser. Die Messdauer von 20 min wurde auf Grund des großen Proben- und Versuchsumfanges festgelegt.

2.1.3 Alkohol-Kälte-Test nach CHAPON mittels Tannometer (Firma PFEUFFER)

Der Alkohol-Kälte-Test nach CHAPON erfasst hauptsächlich die instabilen Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen, die sowohl die kolloidale Stabilität als auch die Filtrierbarkeit der Lagerbiere negativ beeinflussen. Gemessen wird die reversible Kälte-trübung der Probe bei einer Temperatur von -8 °C und einer Ethanolzugabe von 6 bis 8 %. Der Zusatz von Ethanol vermindert die Löslichkeit der Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe, beschleunigt die Trübungsbildung und verhindert das Einfrieren. Die prozentuale Abnahme des Kaltwertes der Modellsuspension (des Bieres) durch Behandlung mit Filtrations-, Klär- bzw. Stabilisierungsmitteln ist ein Maß für die Wirksamkeit dieser Maßnahmen.

In den meisten Brauereien ist es nach wie vor üblich, zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität der Biere Forcierteste mit den Temperaturen von $60\text{ °C}/0\text{ °C}$ oder $40\text{ °C}/0\text{ °C}$ im 1/1- oder 6/1-Tagesrhythmus zu nutzen. Dies dauert allerdings einige Tage bis Wochen. Damit liegen die Ergebnisse für angemessen schnelle technologische Maßnahmen viel zu spät vor. Weiterhin ist eine Untersuchung von unfiltrierten Bieren durch die notwendige sauerstoffarme Abfüllung in Flaschen schwierig. Mit dem Alkohol - Kälte - Test nach CHAPON am Tannometer bietet sich hier eine schnelle und zuverlässige Alternative. Die Vorteile dieser Methode liegen in

- ⇒ der einfachen und schnellen Durchführung (ca. 1 h),
- ⇒ der geringen Probemenge (4 ml) sowie
- ⇒ der Korrelation zu den o.g. Forciertesten (z.B. $R = 0,81615^{**}$ zu einem 1/1-Forciertest bei $40\text{ °C}/0\text{ °C}$ in einer süddeutschen Brauerei) (Annemüller & Schnick, 1998)

Noch vorhandene Unzulänglichkeiten des Gerätes bzw. der Analysemethode wie

- ⇒ die Probenahme (Sauerstoffeintrag, Homogenität, Eiweißverluste beim Filtrieren über Faltenfilter)

- ⇒ der Einfluss des Entkohlensäuerns im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Messung (Schütteln, Ultraschall)
- ⇒ das teilweise Einfrieren der Probe
- ⇒ sowie die Wolkenbildung bei der Analyse unfiltrierter Biere

wurden mit dem Hersteller diskutiert und ein neues Gerät entwickelt. Der Prototyp des neuen Gerätes ist derzeit am Fachgebiet Grundlagen der Gärungs- und Getränke-technologie der Fakultät III der TU-Berlin im Testlauf.

2.2 Untersuchungsmaterial

Tabelle 2: Charakterisierung der verwendeten Kieselsole, Chemiewerk Bad Köstritz GmbH

	KS 830 B	KS 410-0	KS K 810
Partikelgröße [nm]	8	4	8
Feststoffgehalt [%]	30	10	10
spez. Oberfläche [m ² /g]	329	648	300
Ladung	aluminat-modifiziert (damit stärker anionisch)	anionisch	kationisch

2.3 Chemikalien und Geräte zur Herstellung der Modelllösung

- Gliadin aus Weizen, 16-18% Stickstoff mit einem Molekulargewicht von ca. 50 kD, Firma Fluka BioChemica, Best.-Nr.: 48960 (ca. 20 % des Gliadins bestehen aus Prolin).
- Tannin gepulvert rein, Firma Merck, Best.-Nr.:773.0250
- Pepsin aus Schweinemägen, spez. Aktivität 280 U/mg, Firma Fluka BioChemika, Best.-Nr.: 77163
- Dextrine, Sperse MD 01318, Firma Cerestar (84 % höhere Saccharide / 9 % Maltotriose / 6 % Maltose / 1 % Dextrose)

- Citronensäure-Phosphatpuffer nach MacIlvain: Citronensäure-Monohydrat, Firma Riedel-de Haen, Best.-Nr.: 33114 und Dinatriumhydrogenphosphat, Firma Aldrich, Best.-Nr.:21,988-6
- Ethanol 96%Vol., unvergällt
- Faltenfilter, Firma Schleicher und Schuell, Typ 598,5, 320mm, Best.-Nr.: 312253
- Ultraschallbad, Firma Bandelin, Typ Sonorex Rk 100 H, Leistung 80/160 W, Frequenz 35 kHz
- Wasserbad, VEB Labortechnik Ilmenau, Leistung 700 W, Inhalt 8 l
- Trockenschrank, Heraeus Instruments Typ T 6060
- Tannometer, Firma Pfeuffer

2.4 Statistische Methoden

2.4.1 Korrelationsanalyse

Die Korrelationsanalyse wurde verwendet, um den Zusammenhang der Ausprägung zweier Merkmale in einer Stichprobe zu ermitteln, wenn beide Variablen in metrisch skalierten Daten vorlagen. Für die Verteilung der Variablen wurde eine Normalverteilung angenommen und zwischen den Variablen ein linearer Zusammenhang vermutet.

2.4.2 Varianzanalyse

Gegeben waren:

- unabhängige Variablen - nominal, gruppenbildend durch ihre Ausprägungen, als Faktoren
- eine abhängige Variable - metrisch.

Folgende im Wesentlichen gleichwertigen Fragestellungen sollen untersucht werden:

Gibt es bezüglich der abhängigen Variablen signifikante, d.h. mehr als zufällige Unterschiede zwischen den durch die Ausprägungen der unabhängigen Variablen bestimmten Gruppen?

Unterscheiden sich die Gruppen-Mittelwerte signifikant?

Kann zumindest ein Teil der Abweichung des Merkmals vom Gesamtmittelwert durch die Gruppenzugehörigkeit erklärt werden?

Die *Nullhypothese* postuliert, dass alle Gruppenmittelwerte gleich sind. Die Wahrscheinlichkeit für die Bestätigung der Nullhypothese ist der p-Wert. Falls die Nullhypothese zutrifft, muss der ermittelte p-Wert also etwa 1 sein. Abweichungen von 1 können zufällig sein (Die Wahrscheinlichkeit dafür ist das Signifikanzniveau α). Größere Abweichungen sind weniger wahrscheinlich, was darauf deutet, dass ein gruppenspezifischer Faktor wirkt, der die Differenzen zwischen den Gruppenmittelwerten erklärt; die Nullhypothese wird abgelehnt.

Als Signifikanzniveau wurde $\alpha = 0,05$ festgelegt. Damit ergeben sich folgende mögliche Ergebnisse der Varianzanalyse (Tabelle 3):

Tabelle 3: Kriterien für die Bestätigung/ Ablehnung der Nullhypothese

		<i>Bestätigung der Nullhypothese</i>	<i>Ablehnung der Nullhypothese</i>
1.	für einen signifikanten Unterschied:	$p > 0,05$	$p \leq 0,05$
2.	für einen Trend bzw. eine Tendenz wurde festgelegt:	$p > 0,1$	$p \leq 0,1$

Zur Nullhypothese "Es besteht kein Unterschied zwischen den Gruppen" gibt es folgende Alternativhypothesen:

- Alle Gruppen sind signifikant verschieden.
- Oder z.B. Gruppe x ist signifikant von y und z verschieden, y und z sind aber voneinander nicht signifikant verschieden (bei drei Gruppen).

Um die Alternativhypothesen zu prüfen, wurde in der vorliegenden Arbeit jede Gruppe gegen jede andere Gruppe einzeln geprüft.

Als Voraussetzung für die Gültigkeit der statistischen Absicherung der Mittelwertunterschiede wurde eine Normalverteilung der abhängigen Variablen in der Grundge-

samtheit sowie die Gleichheit der Varianzen in den einzelnen Gruppen (Varianzhomogenität) angenommen. Die Varianzanalyse ist zudem einigermaßen robust gegen moderate Verletzungen dieser Annahmen, wenn die Gruppen gleich groß sind, was bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen der Fall ist.

3. Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit von Lagerbieren im Hinblick auf den wirksamen Einsatz von Kieselolpräparaten als Klär- und Stabilisierungsmittel

Im Verlauf der Untersuchungen zur Filtrierbarkeit sowie zur kolloidalen Stabilität von unfiltrierten Lagerbieren, insbesondere im Hinblick auf einen wirksamen Einsatz von Klär- und Stabilisierungsmitteln, wurden verschiedene Methoden untersucht. Dabei wurden sowohl herkömmliche Methoden der Brauereianalytik als auch Schnellmethoden getestet.

Es entstand ein Filtrierbarkeits- und Stabilitätsscheck in Form eines Programmablaufplanes, der es ermöglicht, die Ursachen von Filtrations- und Stabilitätsproblemen schnell aufzudecken und ebenso schnell mit geeigneten Maßnahmen reagieren zu können (Annemüller & Schnick, 1998).

Der Check zur Ursachenfindung bei Filtrations- und Stabilitätsproblemen im unfiltrierten Lagerbier besteht aus drei Säulen, welche die Detektierung der bezüglich Filtrierbarkeit und kolloidaler Stabilität wesentlichen Biereigenschaften und Problemgruppen, wie die

- pH -Verhältnisse
- Hefekonzentration
- feindisperse Eiweiß - Gerbstoff - Verbindungen sowie
- hochpolymere Polysaccharide (α - und β - Glucane) beinhalten.

Dabei sind

- die Messung des pH -Wertes,
- die Messung von Trübung und Kältetrübung am Tannometer sowie
- der Membran-Filtrierbarkeitstest nach Esser (1972) mit nachfolgender Bestimmung der α - und β - Glucangehalte die entsprechenden wesentlichen analytischen Methoden (siehe Abbildung 22 und ermittelte Richtwerte in Tabelle 4).

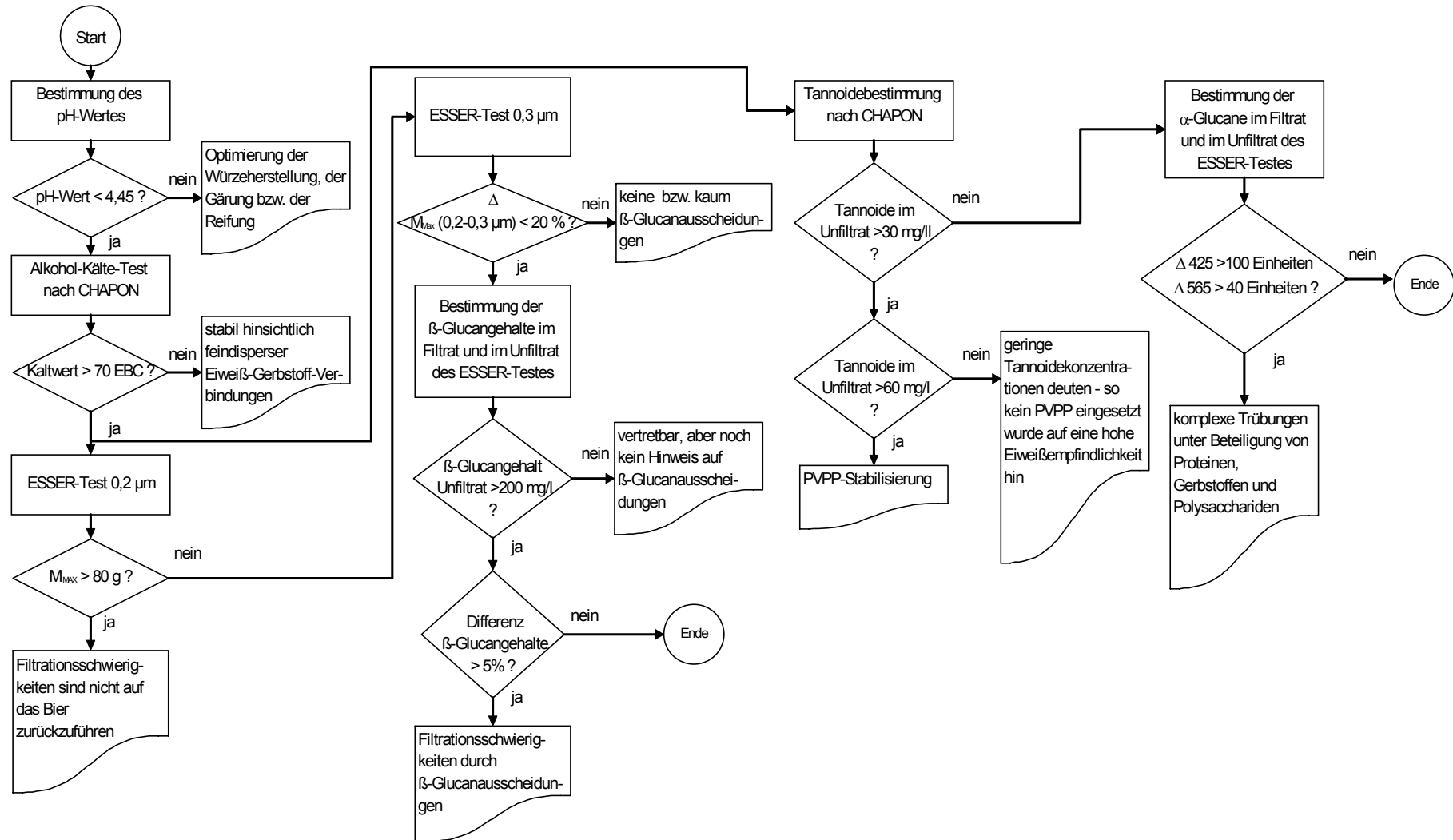


Abbildung 22: Filtrierbarkeits- und Stabilitätscheck im unfiltrierten Lagerbier (Annemüller & Schnick, 1998)

Tabelle 4: Übersicht über die Analysemethoden zum Grundcheck sowie ermittelte Richtwerte für gut filtrierbare stabile unfiltrierte Lagerbiere

Analyse	Einheit	Richtwert	Bemerkungen
pH-Wert		<4,45	Bier pH-Werte zwischen 4,1... < 4,45 fördern in der Kaltlagerphase die Ausscheidung instabiler Eiweiß-Gerbstoffverbindungen. Dabei sollte besonders in der Angärphase in den ersten 24 Stunden durch eine intensive Hauptgärung ein pH-Sturz von > 0,4 pH-Einheiten angestrebt werden. Der pH-Wert von < 4,45 sollte im Lagerbier bereits vor der Abkühlphase und mit Hefekonzentrationen > 5 • 10 ⁶ Zellen/ml erreicht werden, damit ein Teil dieser feindispersen Eiweiß-Gerbstoffverbindungen während der Abkühlung mit Hilfe der sedimentierten Hefe (negativ geladene Hefeoberfläche in Abhängigkeit von den freien Phosphatgruppen der äußeren Hefezellwand) adsorptiv entfernt werden kann.
Trübung	[EBC]	< 10	Trübungswerte des Unfiltrates von > 10 EBC-Einheiten bei guter Hefeklämung (< 2 • 10 ⁶ Zellen/ml) beeinflussen die Filtrierbarkeit sehr, da sie meist durch schwer abzufiltrierende, nichtbiologische Trübstoffe wie hohe Konzentrationen von Eiweißgerbstoff-Trübungssubstanzen verursacht werden.
Kaltwert	[EBC]	< 70	Trübungszunahmen von > 70 EBC - Einheiten weisen <ul style="list-style-type: none"> • auf eine unzureichende Ausscheidung von instabilen Eiweiß-Gerbstoffverbindungen hin und • belasten die Filtration (bei Filtrationstemperaturen < 1 °C), bzw. • verursachen kolloidal instabile Biere (bei Filtrationstemperaturen > 1 °C) und erfordern einen überhöhten Stabilisierungsaufwand.
ESSER-Test: m _{MAX 0,2 µm} m _{MAX 0,3 µm}	[g]	> 80	Der Filtrierbarkeitstest bei 0 °C mit der 0,2 µm-Membran (Standardmethode nach Esser (1972)) weist unter Beachtung des Ortes und Zeitpunktes der Probenahme bei einem m _{MAX} -Wert < 80 g auf eine durch hochmolekulare α- und β-Glucane verursachte Filtrierbarkeitsverschlechterung hin.
Δ m _{MAX 0,3/0,2µm}	[%]	> 20	Ergibt die 0,3 µm-Membran einen um über 20 % größeren Filtrierbarkeitskenn-

			wert als die 0,2 µm-Membran, liegen keine β-Glucanausscheidungen vor. Jede Ausscheidung von hochmolekularem β-Glucan (meist verbunden mit anderen Trübungskomplexen) führt zur Verblockung der 0,2 <u>und</u> 0,3 µm-Membranen und damit bei beiden Membrantypen zu gleich schlechten (m_{MAX} deutlich < 80 g) Filtrierbarkeitswerten.
β-Glucan Unfiltrat	[mg/l]	< 200	Ein steigender, noch gelöster β-Glucangehalt (bis etwa 600 mg/l) führt signifikant linear zur Verschlechterung der Filtrierbarkeit.
β-Glucan Filtrat _{0,2 µm}			In Ergänzung zur Absolutbestimmung des β-Glucangehaltes im Unfiltrat erfasst eine zusätzliche β-Glucanbestimmung im Membranfiltrat (0,2 µm) auch kleinste Mengen an ausfallenden β-Glucankomplexen.
Δ	[%]	< 5	Der β-Glucangehalt im Unfiltrat und im Filtrat sollte sich nur < 5 % unterscheiden ! Größere Differenzen deuten auf instabile, sich aus der Lösung ausscheidende Trübungskomplexe hin.
α-Glucan 565 nm Unfiltrat	Einheiten	< 40	Bei Überschreiten der Richtwerte war aus Sicht der Filtrierbarkeit der Stärkeabbau nicht ausreichend.
α-Glucan 565 nm Filtrat _{0,2 µm}	Einheiten		
Δ	[%]	< 5	Eine Differenzbestimmung im Unfiltrat und im Membranfiltrat (0,2 µm) weist bei einer Abnahme der α-Glucanwerte durch die Membranfiltration von > 5 % auf eine Trübungskomplexbildung hin.
α-Glucan 452 nm Unfiltrat	Einheiten	< 100	Bei Überschreiten der Richtwerte war aus Sicht der Filtrierbarkeit der Stärkeabbau nicht ausreichend.
α-Glucan 452 nm Filtrat _{0,2 µm}	Einheiten		
Δ	[%]	< 5	Eine Differenzbestimmung im Unfiltrat und im Membranfiltrat (0,2 µm) weist bei einer Abnahme der α-Glucanwerte durch die Membranfiltration von > 5 % auf eine Trübungskomplexbildung hin.

4. Entwicklung einer Modelltrübungssuspension als Voraussetzung für standardisierte Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselolen und anderen Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln

Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel werden in der Brauindustrie in großem Umfang und großer Vielfalt eingesetzt. Problematisch ist dabei, dass man über die bisher üblichen Analysen (z. B. Permeabilität, Glühverlust) fast ausschließlich die physikalischen Eigenschaften der Filterhilfs-, Klär – und Stabilisierungsmittel, nicht aber die zu erwartenden Klär- und Stabilisierungswirkungen im Getränk erfassen kann.

Bier scheidet als Untersuchungsmatrix aus, da die kolloidale Zusammensetzung und die Qualität des Bieres in Abhängigkeit der Rohstoffqualität oder Technologie von Charge zu Charge schwankt, aber auch innerhalb derselben Probe durch verschiedene Einflüsse, wie Luftsauerstoff und Schichtungen im Keg oder Tank, Schwankungen auftreten können. Die alterungs- und sauerstoffbedingten kolloidalen Veränderungen machen es unmöglich, über einen längeren Zeitraum mit dem gleichen Unfiltrat reproduzierbare Filtrations- bzw. Klärversuche durchzuführen. So wurden bei Klärversuchen mit Betriebsbieren Variationskoeffizienten beim Alkohol-Kältetest von bis zu 0,21 (21%) ermittelt (Annemüller & Schnick, 1999).

Eine Modellsuspension, die für standardisierte Prüfmethode geeignet ist, sollte:

- Partikel in Molekülgrößen im Schwankungsbereich des Bieres enthalten
- einfach und reproduzierbar aus verfügbaren Laborchemikalien herstellbar sein
- auch hinsichtlich Forciertests (z.B. Alkohol- Kältetest) wie ein Bier reagieren, das heißt eine reversible Kälte-trübung ausbilden.

Erste Versuche, Bier durch eine Modelllösung zu ersetzen, wurden von Lindemann (1991) durchgeführt. Dabei wurde filtriertes Bier gefriergetrocknet, und das rückverdünnte, mit Ethanol versetzte und mit Trubstoffen definiert angereicherte Lyophilisat für Filtrationsversuche verwendet.

Das so hergestellte Trockenbier erlaubte durch die identische Unfiltratzusammensetzung der jeweiligen Proben zur Bestimmung der Filtrierbarkeit sowohl beim Mem-

branfiltertest nach Esser als auch bei der Kieselguranschwemmfiltration nach Raible direkte Vergleiche. Als standardisierte Modelllösung für Klär- und Filtrationsversuche über lange Zeit ist das Lyophilisat jedoch ungeeignet, da sehr große Biervolumina mit hohem Aufwand gefriergetrocknet werden müssen, um ausreichende Mengen für potentielle Anwender, wie Hersteller von Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln und Brauereilaboratorien, über Jahre hinweg z. B. zur Qualitätskontrolle zugänglich zu machen.

Eine zweite von Lindemann (1998) für die Bewertung von Kieselgur als Hilfsmittel zur Bierfiltration eingesetzte Modelllösung, ein Formazin-Trübungsstandard, erfüllt zum Teil die Voraussetzungen für eine Standardlösung und damit für standardisierte Prüfmethode, da der Formazin-Trübungsstandard leicht herzustellen ist und die benötigten Chemikalien billig über Laborlieferanten verfügbar sind.

Nachteilig ist jedoch, dass diese Formazin-Standardlösung zwar Trübungspartikel enthält, die reproduzierbar einzustellen und durch Kieselgur herausfiltrierbar sind, nicht aber vergleichbar auf Kälte und Ethanol reagierende trübungsbildende Problemgruppen wie im Bier. Es ist deshalb nicht möglich, mit Hilfe dieser Formazinlösung Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel hinsichtlich ihrer Adsorptions- und Klärwirkung auf Eiweiß-Gerbstoffverbindungen zu beurteilen.

Neuere Untersuchungen von Siebert und Mitarbeitern (1996) zur Trübungsbildung und zu Einflussfaktoren auf die Trübungsintensität gaben erste Anhaltspunkte zur Herstellung von Standardtrüben sowie für die Erarbeitung standardisierter Prüfmethode zur **kombinierten** Beurteilung von Filtrations-, und Klär- bzw. Stabilisierungswirkung.

Nach umfangreichen Voruntersuchungen wurden Gliadin, das bis zu 20% Prolin enthält, als proteinische Komponente und Tannin als polyphenolische Komponente hinsichtlich der gestellten Forderungen als Bestandteile für die Modelllösung ausgewählt. Nur Peptide, die Prolin enthalten, bilden starke Trübungen aus, und zwar um so stärker, je höher der Anteil an Prolin ist. Peptide, die nur wenig oder kein Prolin enthalten, bilden sehr schwache oder keine Trübungen.

In verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Pufferlösung pH=4,2 und Ethanol 80%-ig) wurde die Löslichkeit von Gliadin untersucht. Dazu wurden zunächst verschiedene

Methoden (Magnetrührer, Ultraschallbad, Ultraschallsonde) getestet. Als Ergebnis wurde das Lösen in Pufferlösung mittels Ultraschallsonde zunächst favorisiert.

Die so hergestellten frischen Lösungen wiesen bei genauer Arbeitsweise fast gleiche Kaltwerte auf. Nachteilig war aber, dass die Lösungen bereits nach kurzer Zeit ausflockten und damit für vergleichende Untersuchungen nicht geeignet waren. Der Versuch, Gliadin durch eiweißabbauende Enzyme zu lösen, erbrachte dagegen die gewünschte Lösung sowie die gewünschte Stabilität der Modelllösung. Dazu wurden die Enzyme Pepsin und Papain getestet, wobei Pepsin deutlich besser wirkte als Papain.

Die bei einer Temperatur von 50°C und einer Pepsindosage von 50 mg/l hergestellten Gliadinlösungen waren stabil und wiesen Kaltwerte im Bereich unfiltrierter und nicht stabilisierter Lagerbiere auf (115 bis 130 EBC).

Ebenso konnten die vier nachfolgend aufgeführten, für Bier relevanten, Stickstofffraktionen in der Modelllösung nachgewiesen werden, wobei durch die Verwendung von Weizengliadin nicht in jedem Fall die Richtwerte für Bier (Annemüller, 1987) erreicht wurden.

Gesamtlöslicher Stickstoff:	220 mg/l	(Richtwert für Bier 700 bis 900 mg/l)
Koagulierbarer Stickstoff:	3,8 mg/l	(Richtwert für Bier < 10 mg/l)
MgSO ₄ -fällbarer Stickstoff:	198 mg/l	(Richtwert für Bier 130 bis 180 mg/l)
Freier Aminostickstoff:	81,7 mg/l	(Richtwert für Bier 100 bis 150 mg/l)

4.1 Herstellung der Modelllösung, Reproduzierbarkeit und Stabilität

4.1.1 Herstellung der Modellsuspension

Die Herstellung von 1 Liter Modelllösung erfolgt in den nachfolgend beschriebenen Schritten:

- Herstellen eines Citronensäure-Phosphatpuffers mit pH 4,2 nach MacIlvain
- Temperierung des Puffers auf 50 °C
- Zugabe von 20 g Maltodextrin Sperse MD 01318 / Lösen des Maltodextrins im Puffer abwarten

- 2 g Gliadin und 50 mg Pepsin einwiegen und in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben geben
- ca. 20 ml temperierten Puffer in den Erlenmeyerkolben geben und vorsichtig mit Gliadin und Pepsin vermischen und auf 300 ml auffüllen
- Kolben bei 50 °C für 90 Minuten in den Trockenschrank stellen und ca. alle 15 Minuten mit dem Glasstab umrühren (Glasstab bleibt im Kolben)
- Probe aus dem Trockenschrank herausnehmen und 50 ml 96 %Vol., unvergällten Ethanol zugeben
- Probe auf 500 ml mit temperiertem Puffer auffüllen und mit Parafilm verschließen, für 30 min bei 50 °C in ein Ultraschallbad stellen und gelegentlich umschwenken
- Probe in eine 1 Liter Bügelverschlußflasche überführen
- mit 80 °C heißem Puffer auf 1 l auffüllen und verschlossene Flasche für 1 h in ein Wasserbad mit 80 °C stellen (Inaktivierung der Enzyme und Stabilisierung der Trübung)
- Zugabe von 20 mg Tannin
- Probe umschwenken und über einen Faltenfilter heiß filtrieren
- Filtrat abkühlen und bei 0 °C im Kühlschrank aufbewahren, bis Trübung konstant ist (zu erkennen an der Klarheit nach ca. 4 Tagen)
- Probe dekantieren.

Die Rezeptur wurde empirisch ermittelt. Ausschlaggebend für die eingestzte Gliadin- bzw. Tanninmenge war das Erreichen eines Kaltwertes von ca. 120 EBC in der stabilen Modelllösung.

4.1.2 Reproduzierbarkeit der Herstellung (in Abhängigkeit des pH-Wertes des Puffers)

Durchführung:

Um Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Herstellung der Modelllösung zu treffen, wurden in Abständen von jeweils einer Woche je 1 l Lösung hergestellt (2 g Gliadin / 20 mg Tannin) und in 1 l - Bügelverschlussflaschen 5 Tage bei 0 °C gelagert. Dabei

wurde der pH-Wert des Puffers variiert (zwei Proben pH 4,2; zwei Proben pH 4,4; zwei Proben pH 4,6). Die Kaltwerte der Unfiltrate, der Anstieg der Filtrationskurven und die Kaltwerte nach der Filtration wurden für alle hergestellten Proben in Doppelbestimmung ermittelt (Tab. 5).

Ergebnisse:

Tabelle 5: Kaltwerte und Filtrierbarkeiten der Modelllösungen

		pH 4,2	pH 4,4	pH 4,6	Gesamt
Kaltwert Unfiltrat [EBC]	Mittelwert	119,3	118	119,3	118,9
	n	4	4	4	12
	Standardabweichung	2,5	5,7	4,6	0,75
	Variationskoeffizient	0,021	0,048	0,039	0,006
Kaltwert Filtrat [EBC]	Mittelwert	77,7	83,1	90,6	83,8
	n	4	4	4	12
	Standardabweichung	3,2	2,5	2,9	6,48
	Variationskoeffizient	0,041	0,030	0,032	0,077
Anstieg der Filtrationskurve	Mittelwert	39	34,3	37,5	36,9
	n	4	4	4	12
	Standardabweichung	1,2	1,5	0,7	2,4
	Variationskoeffizient	0,031	0,044	0,019	0,065

Diskussion:

Der Variationskoeffizient, der für die mit dem Tannometer gemessenen Kaltwerte der Unfiltrate ermittelt wurde, ist mit 0,6 % sehr gering. Das bedeutet, dass selbst bei Variation des Puffer – pH der Gehalt der mit dem Tannometer erfassbaren kälteinstabilen Verbindungen kaum schwankt. Bezüglich dieser Verbindungen ist die Modelllösung deutlich reproduzierbar herzustellen.

In der Laborpraxis ist die Varianz noch geringer, da bei einer Menge von mehr als einem Liter die Lösungen vermischt werden können, was zu einem zusätzlichen Ausgleich von Schwankungen führt.

Die Filtrierbarkeiten der hergestellten Lösungen (gemessen am Anstieg der Filtrationskurve) weisen mit 6,5% einen deutlich größeren Fehler auf, der jedoch akzeptabel ist, wenn man Druckschwankungen bei der Filtration oder Inhomogenitäten in der

Partikelgrößenverteilung der verwendeten Kieselgur als Fehlerursachen zugrunde legt.

Der für die Filtrierbarkeit ermittelte Fehler beeinflusst dabei nachvollziehbar das Ergebnis der Bestimmung der Kaltwerte der Filtrate, da in Abhängigkeit der Filtrations-schärfe die Herausnahme kälteinstabiler Verbindungen Schwankungen unterworfen ist. Der ermittelte Fehler von 7,7% setzt sich demnach aus dem Fehler bei der Bestimmung der Kaltwerte und dem Fehler der Bestimmung der Filtrierbarkeit zusammen.

Die nachgewiesene sehr gute Reproduzierbarkeit der Herstellung der Modelllösung lässt deren Anwendung als Standardtrübungssuspension und damit als Voraussetzung für standardisierte Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselsoleen und anderen Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln zu.

Betrachtet man die Kaltwerte nach der Filtration in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modelllösungen (Tabelle 5), wird erkennbar, dass mit steigendem pH-Wert weniger instabile Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen durch die Filtration entfernt werden:

⇒ 35,3% bei pH 4,2

⇒ 29,6% bei pH 4,4

⇒ 24,0% bei pH 4,6.

Dies ist ein Beweis für die im Grundcheck postulierte Forderung nach Bier-pH-Werten im Bereich 4,2. Hier erfolgt die Ausscheidung instabiler Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen schneller und kompakter, wodurch auch bei der Filtration mehr Anteile dieser Verbindungen zurückgehalten werden.

Untersuchungen von Siebert und Mitarbeitern (1996) bestätigen ein Maximum an Trübungsintensität einer Modelllösung aus Gliadin und Tanninsäure bei einem pH-Wert von 4,2.

4.1.3 Stabilität der Modelllösung

Die Modelllösung bildet an den ersten Tagen nach der Herstellung während der Kaltlagerung Ausfällungen, die sedimentieren. Während dieses Prozesses ist die Modelllösung nicht zur Verwendung als Standardtrübe geeignet, da sich der Kaltwert

und die Filtrierbarkeit durch die sich in Schwebelag befindlichen Trubstoffe verändern und damit die Bestimmung reproduzierbarer Werte zunächst nicht möglich ist.

Die Modelllösung verhält sich hierbei wie ein Bier zu Beginn der Kaltlagerphase, das im Lagertank ebenfalls eine Selbstklärung durch die Sedimentation von Hefen, Kühltrub und Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen erfährt. Dies zeigt, dass eine kalte ($< 0\text{ °C}$) und ausreichend lange Lagerung bereits eine hinreichend gute Klärung hinsichtlich bestimmter Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen bewirkt.

Um festzustellen, wann die Eigenschaften der Lösung sich nicht mehr verändern und wie lange dieser Zustand anhält, das heißt, ab wann und wie lange die Lösung als Standardtrübe verwendbar ist, wurde der nachfolgend beschriebene Versuch durchgeführt.

Durchführung:

Es wurden 12 l Modelllösung mit einem Gliadinegehalt von 2 g/l und einer Tanningabe von 20 mg/l hergestellt und bei 0 °C gelagert. Beginnend mit einem Tag Kaltlagerung wurde in 24 h - Abständen der Kaltwert (Tabelle 6; Abbildung 23) gemessen.

Ergebnisse:

Tabelle 6: Kaltwerte in Abhängigkeit der Lagerdauer

<i>Tage nach der Herstellung</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Kaltwert [EBC]	158	125	117	118	116	119	118	119

Diskussion:

Die Modelllösung muss mindestens für 3 Tage bei einer Temperatur von 0 °C gelagert werden, bis stabile Kaltwerte das Ende der Selbstklärphase anzeigen. Erst dann ist ein Einsatz als Standardtrübungssuspension zur Beurteilung von Klär- und Filterhilfsmitteln möglich.

Die Messungen wurden 8 Tage lang fortgeführt. Da nur Schwankungen innerhalb der Messtoleranz des Tannometers aufgetreten sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Modelllösung im Verlauf der Kaltlagerung keinen weiteren Veränderungen mehr unterliegt. Da die Modellsuspension jederzeit reproduzierbar herzustellen ist, wird jedoch empfohlen, die hergestellte Lösung nicht länger als 5 Tage zu verwenden.

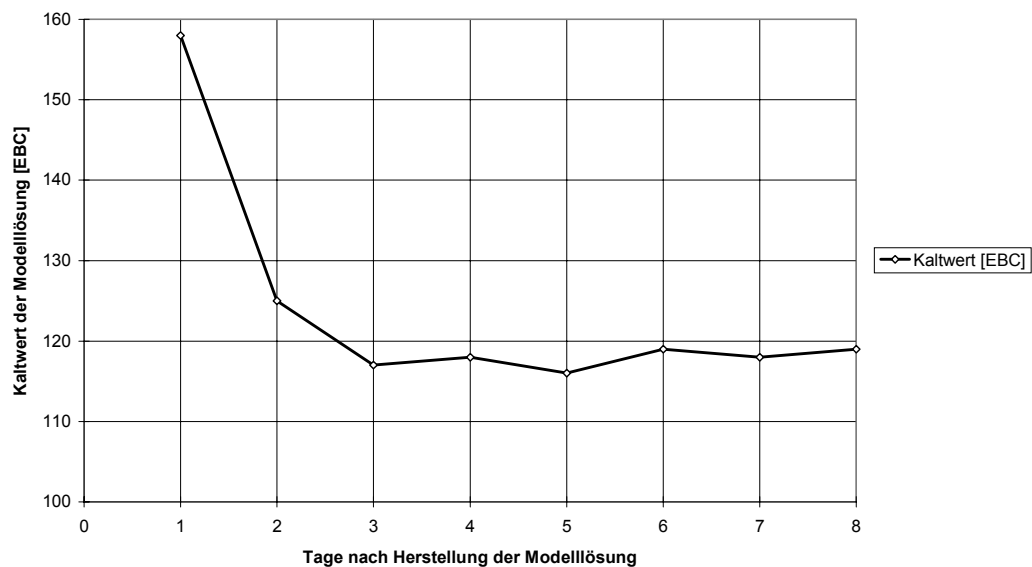


Abbildung 23: Kaltwert der Modelllösung in Abhängigkeit der Lagerdauer

4.2 Versuche zur Einstellung unterschiedlicher Kaltwerte und Filtrierbarkeiten

4.2.1 Variation der Gliadinmenge

Forschungshypothesen:

- Die Kältetrübung und damit der Kaltwert nimmt proportional mit der Erhöhung des Gliadin- und damit des Prolingehalts der Modelllösung zu.
- Je mehr Gliadin die Modelllösung enthält, desto schlechter wird die Filtrierbarkeit.

Durchführung:

Es wurden 4 Modelllösungen (1,0; 1,5; 1,75; 2,0 g/l Gliadin) hergestellt. Nach vier Tagen Lagerung bei 0 °C wurden von den Proben die Kaltwerte bestimmt, nach fünf Tagen wurden die Proben filtriert und die Kaltwerte der Filtrate ermittelt, um die Kaltwertabnahme bzw. das Filtrationsergebnis zu beurteilen (Tabelle 7).

Ergebnisse:

Tabelle 7: Kaltwerte und Filtrierbarkeiten der Modelllösungen mit unterschiedlichen Gliadinmengen (pH 4,2)

Einwaage Gliadin [g/l]	1	1,5	1,75	2
Kaltwert Unfiltrat [EBC]	61	86,3	103	122
Kaltwert Filtrat [EBC]	38,7	54,1	68,6	75
Anstieg der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit	39,5	37,6	41,5	39,5

Diskussion:

Wie die Ergebnisse in Tabelle 7 veranschaulichen, wurde nur die erste der beiden Forschungshypothesen bestätigt.

Die Kaltwerte korrelieren proportional mit der Gliadinmenge (Abbildung 24), dies gilt sowohl für die Unfiltrat- als auch für die Filtratwerte. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass durch die Variation der Gliadinmenge die Kaltwerte beliebig einstellbar sind und so dem Anwendungszweck angepasst werden können.

Die Differenz der Kaltwerte vor und nach der Filtration beträgt 33 bis 38% und bestätigt damit die Ergebnisse aus Tabelle 5 für einen pH-Wert von 4,2.

Die Filtrierbarkeit jedoch ist von der Gliadinmenge und damit vom Proteinanteil unabhängig.

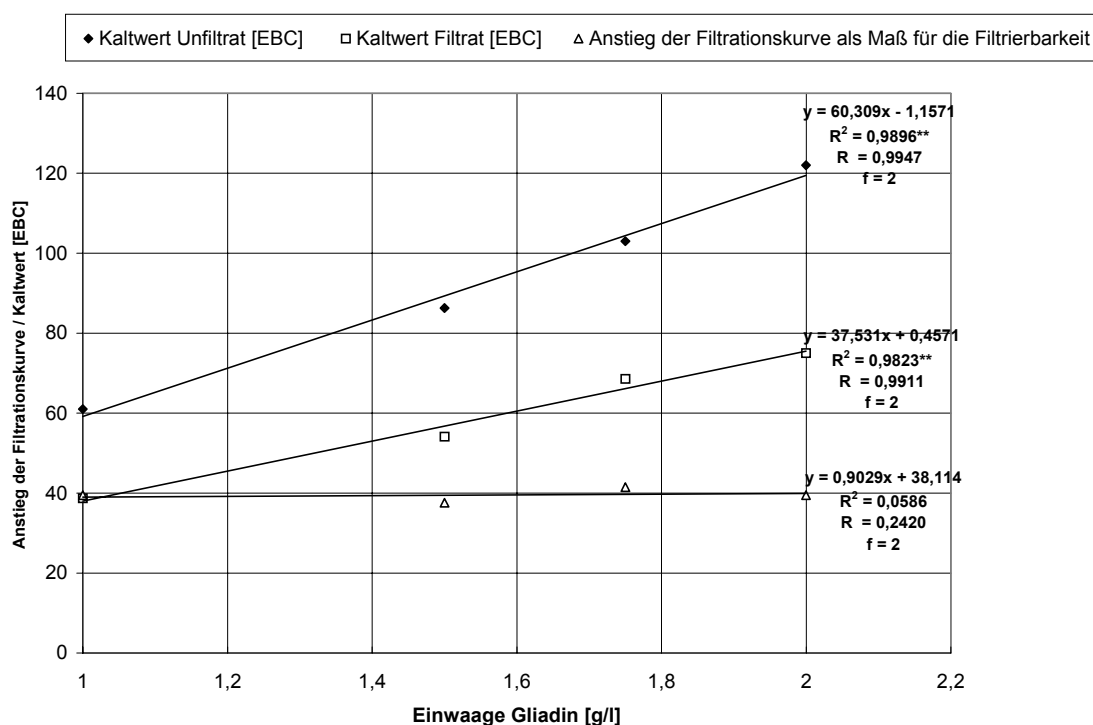


Abbildung 24: Einfluss der Gliadinmenge auf Kaltwerte und Filtrierbarkeit

Mit einem Bestimmtheitsmaß von nur 5% ist keine Beeinflussung des Anstieges der Filtrationskurve durch die unterschiedlichen Gliadinmengen nachweisbar.

Eine mögliche Erklärung findet sich in einer Publikation von Siebert und Mitarbeitern (1999). Darin wird postuliert, dass das Mengenverhältnis von Gliadin zu Tannin maßgeblich für die Größe der daraus entstehenden Trubpartikel ist.

So ergibt eine Menge von 200 mg/l Gliadin mit 60 mg/l Tannin eine Trubpartikelgröße von 2 μm . Dies entspricht einem Gliadin-zu-Tannin-Verhältnis von 3,3 zu 1. Wird die Tanninmenge verringert (20 mg) oder erhöht (100 mg), so ergibt sich eine Partikelgröße von $< 0,2 \mu\text{m}$.

Trubpartikel mit einer Größe von 2 μm werden durch eine Kieselgur-Filtration mit Feingur zurückgehalten, was eine Verringerung der Filtrierbarkeit bewirken würde. Da bei der Modelllösung aber Kaltwerte in der Größenordnung unfiltrierter Betriebsbiere erreicht werden sollten, wurde ein Verhältnis Gliadin zu Tannin von ca. 100 zu 0,6 eingestellt, wenn berücksichtigt wird, dass während der Kaltlagerung der Suspension ca. 50 bis 60% der zugegeben 20 mg Tannin in Form von Eiweiß-Gerbstoff-Komplexen ausgeschieden werden (Begzsuren, 2000).

Demnach liegt die Größe der gebildeten Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe in der Größenordnung von ca. 0,2 μm . Damit sind diese Verbindungen zu klein, um durch die Filtration zurückgehalten zu werden. Dies ist vielfach ein Problem bei der Polierfiltration im Betrieb. Die Mengenleistung stimmt, aber es gibt Probleme mit der Glanzfeinheit der Biere und der kolloidalen Stabilität. Zusätzlich sind Schwierigkeiten bei der Sterilfiltration nicht auszuschließen.

Es stellt sich die Frage, ob feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen überhaupt als Verursacher von Filtrationsproblemen (bei der Anschwemmfiltration) in Frage kommen. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass andere Stoffgruppen oder Komplexe mit Partikelgrößen über 2 μm für Filtrationsprobleme verantwortlich sind. Ein Zusammenwirken dieser Stoffgruppen mit feindispersen Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen ist dagegen wahrscheinlich.

Bestätigt werden die mittels der Modelllösung getroffenen Aussagen durch Untersuchungen zur fraktionierten Membranfiltration von Bier (Tabelle 8).

Tabelle 8: Ergebnisse der fraktionierten Membranfiltration eines Betriebsbieres (nicht stabilisiertes Unfiltrat)

Membran Porendurchmesser [μm]	Unfiltrat	2,5	0,88	0,3	0,1	0,05
Kaltwert des Filtrates [EBC]	100	98	101	96	66	16

Erst bei einem Porendurchmesser von kleiner als 0,3 μm werden kälteinstabile Verbindungen zurückgehalten, wie die ermittelten Kaltwerte zeigen. Dabei erfolgt zwi-

schen einer Porengröße von 0,3 μm und einer Porengröße von 0,1 μm eine Reduzierung kälteinstabiler Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen von ca. 30%. Erst bei Porengrößen unter 0,1 μm bis 0,05 μm ist eine deutliche Abnahme des Kaltwertes erkennbar (Abbildung 25).

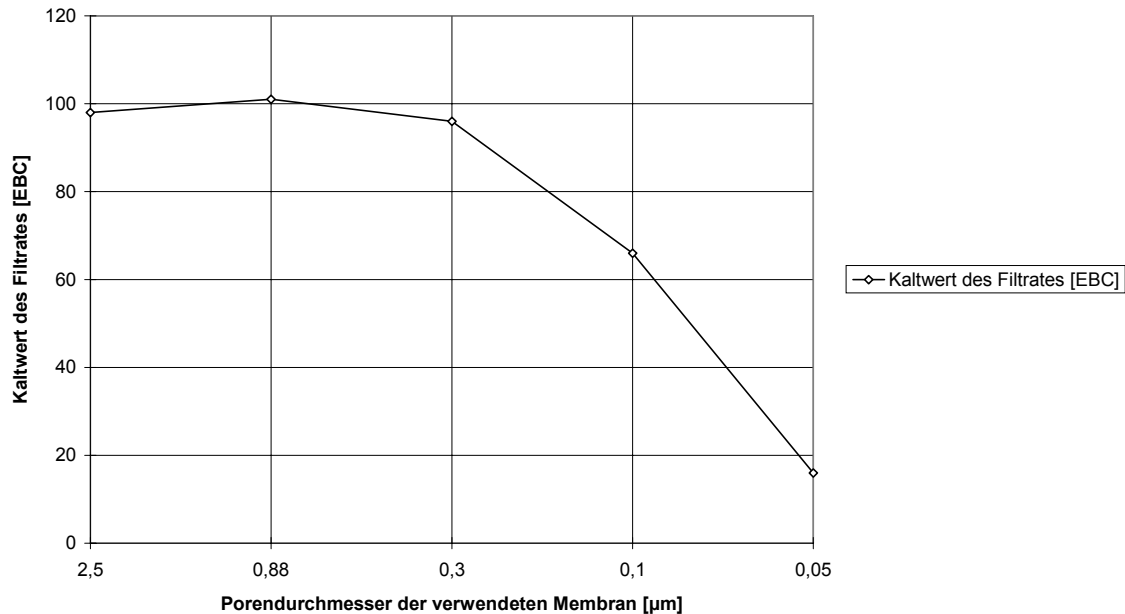


Abbildung 25: Fraktionierte Membranfiltration eines Betriebsbieres (Kältetrübung des Unfiltrates 100 EBC)

4.2.2 Variation der Tanninmenge

Forschungshypothese:

- Je höher die zugegebene Menge an Tannin ist, desto geringer ist der Kaltwert der Modellsuspension, da ein Teil des Tannins empfindliche Proteine ausfällt.
- Eine höhere Tannindosage bewirkt eine proportionale Verschlechterung der Filtrierbarkeit der Modelllösung.

Durchführung:

Es wurden Modelllösungen mit 2,0 g/l Gliadin hergestellt. Eine Lösung wurde als Nullprobe ohne Tannin untersucht, den anderen Lösungen wurde in unterschiedlichen Mengen Tannin zugesetzt. Nach 7 Tagen Lagerung bei 0 °C wurden die Kalt-

werte bestimmt. Einen Tag später wurden die Lösungen filtriert und anschließend vom Filtrat der Kaltwert ermittelt (Tabelle 9; Abbildung 26).

Ergebnisse:

Tabelle 9: Kaltwerte und Filtrierbarkeit einer Modelllösung mit 2 g Gliadin in Abhängigkeit der dosierten Tanninmenge

Tanninzugabe [mg/l]	0	10	20	30	40
Kaltwerte Unfiltrat [EBC]	155	147	119	107	98,5
Kaltwerte Filtrat [EBC]	127	104	84,5	69,5	62,3
Anstieg der Filtrationskurve	41	42,8	39,4	41,5	43,1

Diskussion:

Die Untersuchungsergebnisse (Tabelle 9 und Abbildung 26) zeigen, dass durch Zugabe von Tannin die Kaltwerte der Modelllösungen deutlich beeinflusst werden. Je mehr Tannin zugegeben wird, desto geringer wird der Kaltwert. Damit ist die Forschungshypothese bestätigt.

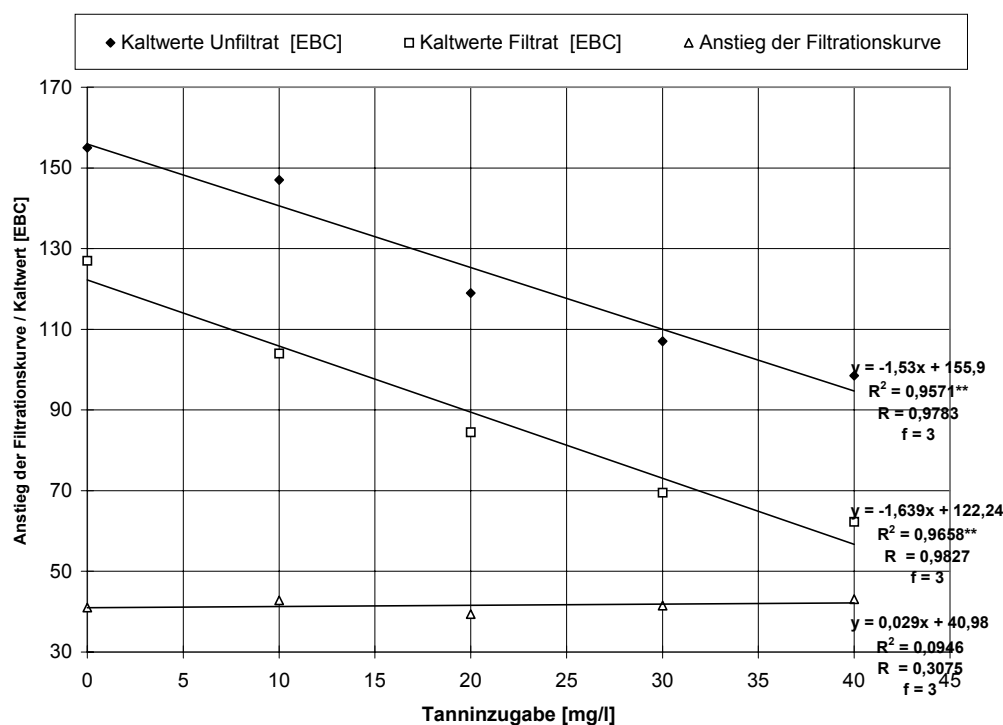


Abbildung 26: Darstellung der Filtrierbarkeiten sowie der Kaltwerte unfiltrierter und filtrierter Modelllösungen in Abhängigkeit des Tanningehaltes

Die Kaltwertabnahme wird dadurch verursacht, dass Tannin (früher auch als Eiweißstabilisierungsmittel eingesetzt) gleich nach der Zugabe in die Lösung einen Teil der

empfindlichen Proteine ausfällt und als Trub bei der Heißfiltration über das Faltenfilter auf dem Filter zurückbleibt bzw. bei der Lagerung ausflockt, während der andere Teil des Tannins in Lösung bleibt bzw. nur schwache Bindungen eingeht und z.B. als "Tannoide" mit dem Tannometer erfassbar ist. Die in der Lösung nachweisbaren Tannoidegehalte sind im Vergleich zu der zugesetzten Tanninmenge relativ gering (50 bis 60%) (Begzsuren, 2000).

Dass zwischen der Tanninmenge und der Filtrierbarkeit eine Abhängigkeit besteht, konnte - wie bereits bei der Variation der Gliadindosage - nicht nachgewiesen werden. Mögliche Ursachen wurden bereits unter Punkt 4.2.1 diskutiert. Auch die Aufteilung der Tannindosage in zwei Gaben zu unterschiedlichen Zeitpunkten und die Variierung der jeweiligen Tanninmenge zeigten keinen nachweisbaren Einfluss auf die Filtrierbarkeit der Modelllösung (Eschenbrenner, 2000). Insgesamt höhere Tanninmengen durch eine zweite Gabe bewirken eine stärkere Ausfällung der empfindlichen Proteine. Die Kaltwerte im Unfiltrat und im Filtrat sind im Vergleich zu einer einmaligen Gabe geringer. Sie korrelieren negativ mit der Gesamtmenge an Tannin.

4.3 Die Modelltrübungssuspension als Voraussetzung für standardisierte Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselolen und anderen Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln

Die entwickelte Modelllösung entspricht generell den eingangs formulierten Anforderungen als Voraussetzung für standardisierte Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselolen und anderen Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln:

- Sie enthält Partikel in Molekülgrößen im Schwankungsbereich des Bieres.
- Sie ist einfach und reproduzierbar aus verfügbaren Laborchemikalien herstellbar.
- Sie reagiert auch hinsichtlich Forciertests (z.B. Alkohol- Kältetest) wie ein Bier.

Allerdings weist die Modelllösung zum aktuellen Stand die Filtrierbarkeit eines gut filtrierbaren Bieres auf. Die enthaltenen Stoffgruppen wirken sich auch bei höheren Dosagen nicht negativ auf das Filtrationsverhalten aus. Auch nach einer Erhöhung des Maltodextringehaltes der Modelllösung, mit dem Ziel der Erhöhung der Viskosität, wurde mit der verwendeten Filtrationsmethode keine Verschlechterung der Filtrierbarkeit detektiert. Mögliche Ursachen wurden unter Punkt 4.2.1 diskutiert.

Für die Beurteilung von Stabilisierungsmaßnahmen mit Kieselolen oder Kieselgelen, aber auch für die Beurteilung der Klärschärfe (und des Adsorptionsvermögens) von Filterhilfsmitteln und Tiefenfilterschichten, speziell wenn es um die Reduzierung der die Verbrauchsfrist der Biere herabsetzenden feindispersen Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen geht, ist die Modellsuspension geeignet.

Erste Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung von unterschiedlichen Kieselguren (Abhängigkeit des Filtrationsergebnisses von der Diatomeenform) und aktivierter Kieselgele im Vergleich zu handelsüblichen Kieselgelen wurden bereits publiziert (Schnick & Annemüller, 2001)

Da die Modelllösung reproduzierbar herstellbar ist, bietet sie darüber hinaus die Möglichkeit, erstmals standardisierbare Prüfmethode für Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel auf der Basis von Schnellmethoden (Forciertests) wie zum Beispiel der Bestimmung des Kaltwertes mit dem Tannometer der Firma PFEUFFER zu entwickeln.

Soll dagegen aber das Filtrationsverhalten von Filterhilfsmitteln oder Tiefenfilterschichten bei schwer filtrierbaren Bieren untersucht werden, so ist die Möglichkeit eines Zusatzes von z.B. Hefen, Kühltrub und/oder β -Glucanen zu untersuchen.

Zusätzlich müssen im Hinblick auf standardisierte Prüfmethode für FHM das Volumen und die Filtrationszeit für die Laboranschwemmfiltration erhöht werden, um genauere Unterschiede detektieren zu können. Damit müsste es möglich sein, einen "normalen" Filtrationsverlauf (Hyperbel) zu simulieren (Abbildung 27).

Damit ergeben sich auch bessere Möglichkeiten der Auswertung. Über Verfahren der Linearisierung z.B. nach EADIE-HOFSTEE (Auftragung Filtratmenge gegen Filtratmenge/Filtrationszeit) oder LINEWEAVER-BURK (Auftragung $1/\text{Filtratmenge}$ gegen $1/\text{Filtrationszeit}$) sind aussagekräftige Filtrationskennwerte (y -Achsenabschnitt = maximale mögliche Filtratmenge bei Auftragung nach EADIE-HOFSTEE bzw. y -Achsenabschnitt = $1/\text{maximale Filtratmenge}$ bei Auftragung nach LINEWEAVER-BURK) möglich (Abbildungen 28 und 29).

Die für die Versuche zur vorliegenden Arbeit gewählte Methode zur Bestimmung der Filtrierbarkeit über den Anstieg der Filtrationskurve bei einer Messdauer von 20 Minuten hat dagegen den Nachteil, dass bei der relativ guten Filtrierbarkeit der Modell-

lösung die ersten 20 Minuten der Filtration in dem Teil der Filtrationskurve liegen, der durch einen fast linearen Anstieg gekennzeichnet ist.

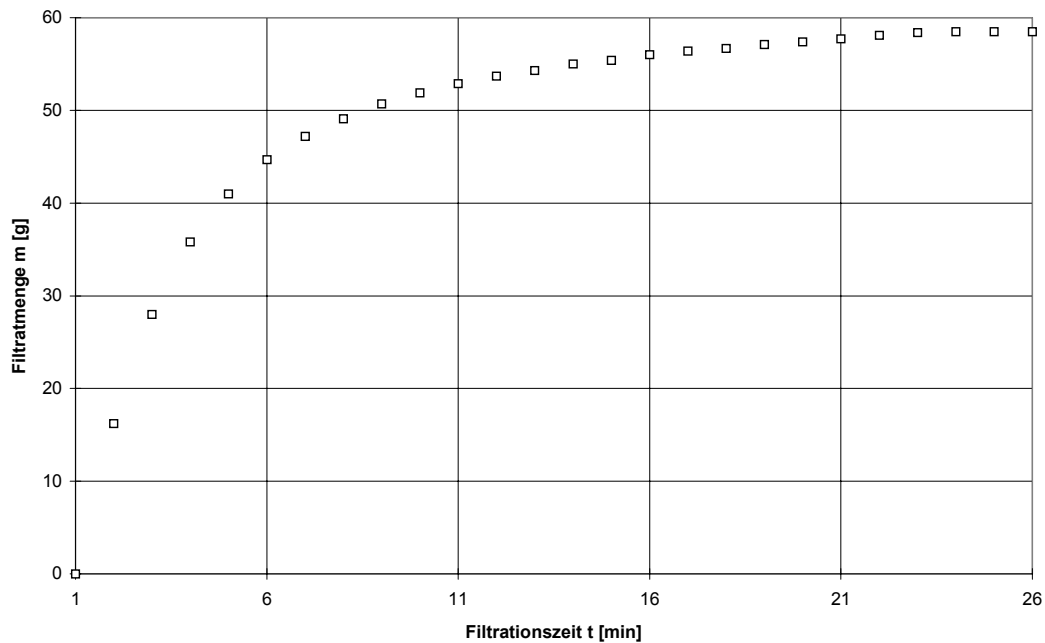


Abbildung 27: Darstellung des Filtrationsverlaufes einer sogenannten "dead end" Filtration (Der Filtrationsverlauf stellt sich als Hyperbel dar.) schwer filtrierbares Betriebsbier mit β -Glucanausscheidungen; Filterfläche: $0,00088 \text{ m}^2$; Anschwemmung Feingur: 1700 g/m^2

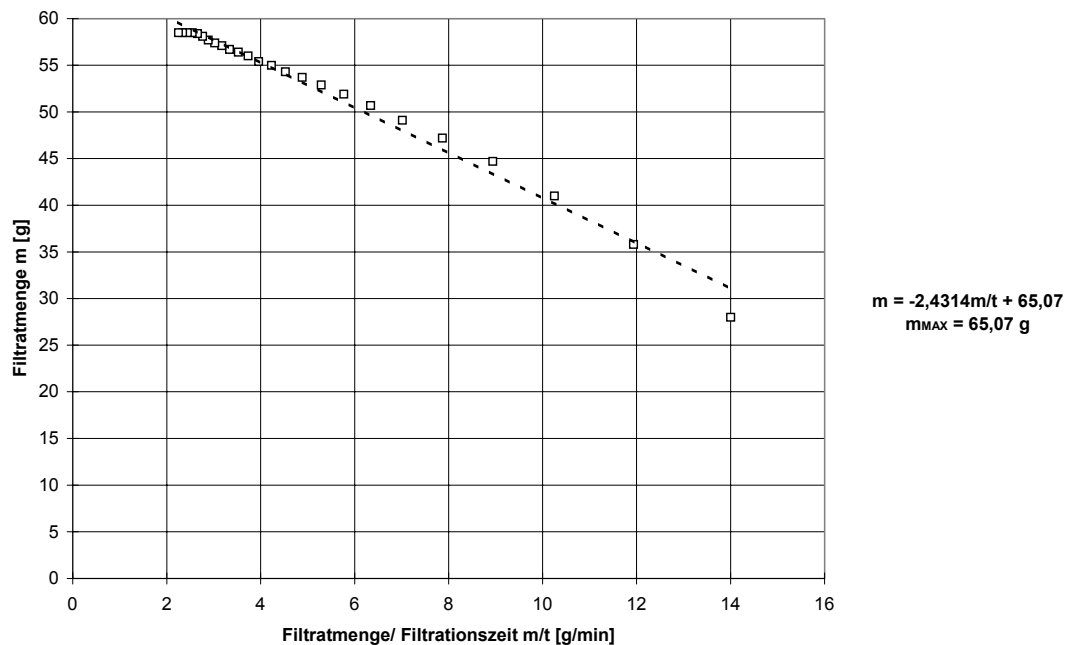


Abbildung 28: Auftragung der Filtrationskurve Abb. 27 nach EADIE-HOFSTEE (Die maximal filtrierbare Menge ergibt sich aus der Geradengleichung – in diesem Fall $65,07 \text{ g}$)

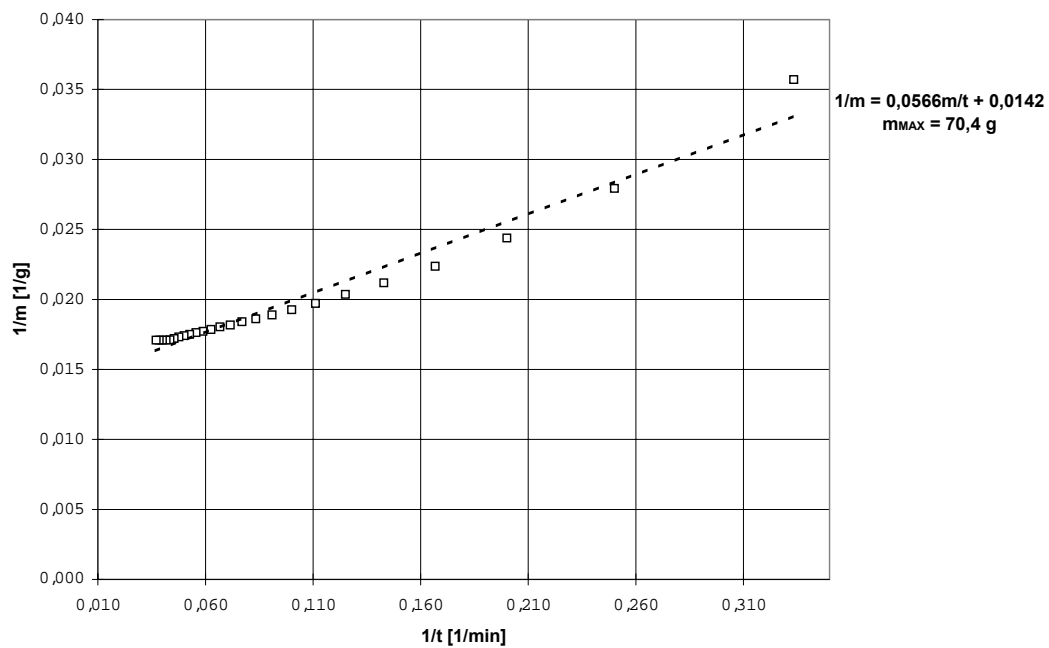


Abbildung 29: Auftragung der Filtrationskurve Abb. 27 nach LINEWEAVER-BURK (Die maximal filtrierbare Menge ergibt sich aus der Geradengleichung – in diesem Fall $1/0,0142 = 70,4$ g)

5. Optimierung der Klärung und Stabilisierung mit Kieselsole unter Berücksichtigung möglicher Einflussfaktoren

5.1 Grundsätzlicher Versuchsaufbau

Bereits in früheren Untersuchungen (Schnick et. al., 1998) wurde das Klärverhalten unterschiedlich modifizierter Kieselsole ausgewertet. Es wurde festgestellt, dass die als Kaltwertabnahme gegenüber dem unbehandelten Bier nachweisbare Klärwirkung im Allgemeinen mit steigender Dosage und mit zunehmender spezifischer Oberfläche zunimmt, wobei Ladungsmodifizierungen des Kieselsoles keinen deutlichen Vorteil aufweisen.

Der Klärerfolg ist entscheidend von einem schnellen und kompakten Ausflocken der Kieselsoleagglomerate abhängig, welches stark durch bierspezifische Parameter, wie zum Beispiel durch den pH-Wert, bestimmt wird.

Die Aussagekraft dieser Ergebnisse wurde jedoch dadurch abgeschwächt, dass die kolloidale Zusammensetzung und die Qualität der für die Untersuchungen verwendeten Betriebsbiere in Abhängigkeit der Rohstoffqualität oder Technologie von Charge zu Charge schwankte und auch innerhalb derselben Probe durch verschiedene Einflüsse wie Luftsauerstoff und Schichtungen im Keg oder Tank Schwankungen auftraten. Alterungs- und sauerstoffbedingte kolloidale Veränderungen machten es unmöglich, über einen längeren Zeitraum reproduzierbare Versuche durchzuführen.

Mit der Entwicklung der unter Punkt 4. beschriebenen Modelllösung sollte nun unter vergleichbaren Versuchsbedingungen der Einfluss bierspezifischer Parameter auf das Klärverhalten von Kieselsole untersucht werden.

Maßgebend für den Versuchsansatz war eine Publikation von Iler (1979). Darin werden vor allem der pH-Wert und die Anwesenheit von gelösten Salzen als Einflussgrößen für die Kieselsoleagglomeratbildung benannt.

Ein weiteres Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen war es, herauszufinden, inwieweit Kieselsole mit sehr hoher spezifischer Oberfläche (kleinteilige Kieselsole) bzw. Mischungen unterschiedlich geladener Kieselsole unabhängig vom pH-Wert und/oder der Konzentration gelöster Salze gleichbleibende Klärergebnisse ermöglichen.

Der grundlegende Versuchsaufbau ist in der nachfolgenden Abbildung (Abbildung 30) dargestellt.

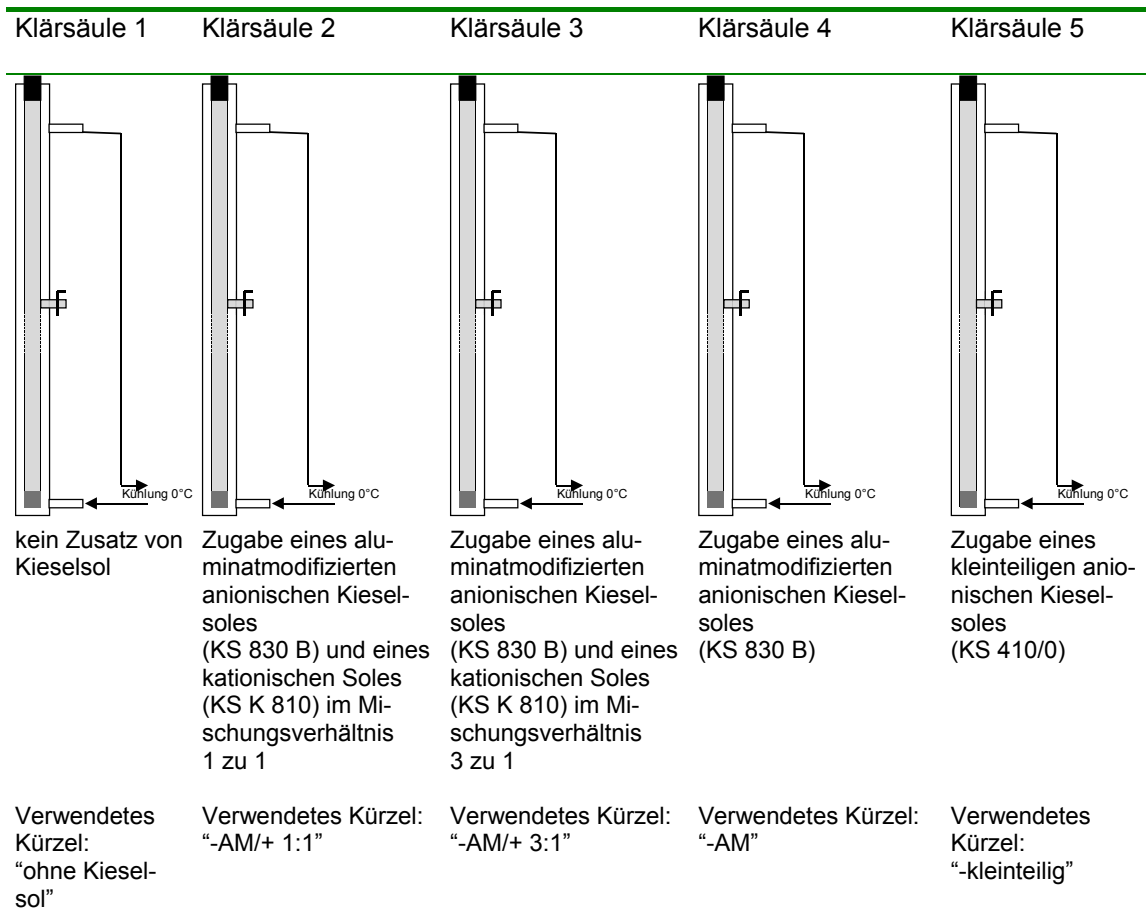


Abbildung 30: Grundsätzlicher Versuchsaufbau

Für die Versuche zu Punkt 5.2 wurde zusätzlich ein kationisches Kieselzol (KS K 810) mit in das Versuchsprogramm aufgenommen (Kürzel "+").

Das Probenvolumen pro Säule betrug 2 Liter Modelllösung. Mit Ausnahme der Untersuchungen zur Verringerung der Kieselsoldosage betrug die Gesamtmenge des zugesetzten Kieselsoles pro Säule 1 ml bezogen auf ein Kieselzol mit 30% Feststoff. Das entspricht einer Dosage von 50 ml/hl.

Die Klärdauer betrug 6 Tage. Danach erfolgte die Ermittlung der Kaltwerte nach der Klärung als Doppelbestimmung. Weitere 24 Stunden später erfolgten die Aufnahme der Filtrationskurven sowie die anschließende Bestimmung der Kaltwerte nach der Filtration ebenfalls als Doppelbestimmung.

Zur statistischen Absicherung wurde jeder Versuchsansatz einmal wiederholt.

Die Überprüfung der Forschungshypothesen erfolgte mittels zweifacher Varianzanalyse mit Messwiederholung. Dafür wurden aus den für jede Säule als Doppelbestimmung ermittelten Werten der Mittelwert gebildet, sodass zur statistischen Hypothesenprüfung zwei Mittelwerte (Versuchsansatz und Wiederholung des Versuchsansatzes) herangezogen wurden.

Zur Prüfung der Alternativhypothesen zur Nullhypothese wurde in der vorliegenden Arbeit jede Gruppe gegen jede andere Gruppe einzeln getestet.

5.2 Klärverhalten modifizierter Kieselsole und Kieselolgemische in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modellsuspension

Forschungshypothesen:

- Das Klärverhalten von Kieselsole wird vom pH-Wert der Modelllösung beeinflusst.
- In Abhängigkeit ihrer Modifizierung (spezifische Oberfläche; Ladung) unterscheiden sich Kieselsole in ihrem Klärverhalten bei unterschiedlichen pH-Werten.

Nullhypothesen:

- Der pH-Wert der Modellsuspension hat als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.
- Die Modifizierung des zugesetzten Kieselols (Ladung bzw. spezifische Oberfläche) hat als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

Durchführung:

Die Versuchsdurchführung folgt dem generellen Versuchsansatz nach Punkt 5.1. Über den Puffer wurden drei unterschiedliche pH-Werte in den Modelllösungen eingestellt (4,2; 4,4; 4,6). Die Messwerte/ Rohdaten finden sich im Anhang der Arbeit.

*Ergebnisse und Diskussion:*Kaltwert nach der Klärung (7 Tage nach Kieselzolzusatz bei 0°C in der kühlbaren Laborklärsäule)**Tabelle 10: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Klärung; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselzolzusatz (p-Werte) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modelllösung und der Modifizierung der Kieselsole**

Faktor pH-Wert

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,046			
-AM	0,135	<i>0,065</i>		
-kleinteilig	0,114	0,001	0,012	
+	0,490	0,007	0,800	0,840

Faktor Ladung/Kieselzol

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,437			
-AM	0,016	0,005		
-kleinteilig	0,002	0,001	<i>0,080</i>	
+	<i>0,099</i>	0,016	0,020	0,001

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: pH-Wert – f=2; Kieselzol/Ladung – f=1)

Faktor pH-Wert:

Mit Ausnahme der Fälle:

- -AM/+ 1 zu 1 gegen -AM
- -AM/+ 1 zu 1 gegen +
- -AM gegen +
- -kleinteilig gegen +

wird die Nullhypothese abgelehnt. Es gilt die Forschungshypothese. Der pH-Wert der Modelllösung hat signifikanten Einfluss auf die Klärwirkung modifizierter Kieselsole.

Für die Betrachtung der Fälle „-AM/+ 1 zu 1 gegen -AM“ und „-AM/+ 1 zu 1 gegen +“ kann der Schluss gezogen werden, dass sich die aus Abbildung 31 erkennbaren gegenläufigen Effekte, dass kationisch modifizierte Kieselsole vor allem im niederen pH-Bereich und anionisch modifizierte Kieselsole vor allem im höheren pH-Bereich ihre beste Klärwirkung zeigen, aufheben, wenn ein kationisches und ein anionisches

Kieselsole im gleichen Mischungsverhältnis zum Einsatz kommen. Gegenläufige Effekte bewirken auch für die Betrachtung der Fälle „-AM gegen +“ und „-kleinteilig gegen +“ eine Aufhebung der Unterschiede im Klärverhalten in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modelllösung.

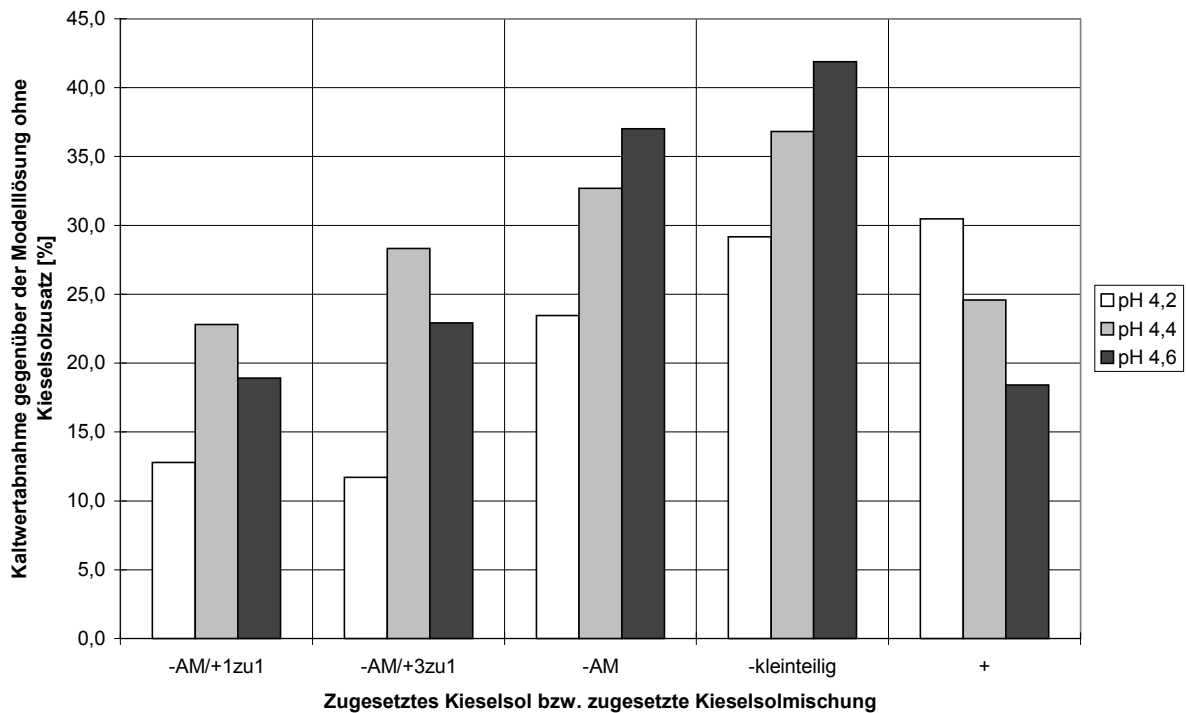


Abbildung 31: Klärwirkung modifizierter Kieselsole gemessen an der prozentualen Kaltwertabnahme gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolezusatz in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modelllösung

Faktor Ladung des Kieselsoles bzw. Modifizierung:

Mit Ausnahme des Falles -AM/+ 1 zu 1 gegen -AM/+ 3 zu 1 wird die Nullhypothese abgelehnt (kein signifikanter Unterschied im Klärverhalten in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses anionisches Kieselsole zu kationischem Kieselsole). Es gilt die Forschungshypothese. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat signifikanten Einfluss auf das Klärverhalten.

Abbildung 31 veranschaulicht, dass kationische Kieselsole bei einem pH-Wert der Modellsuspension von 4,2 die beste Klärwirkung aufweisen. Die Klärwirkung kationischer Kieselsole nimmt dabei mit steigendem pH-Wert ab, während die Klärwirkung anionischer Kieselsole mit steigendem pH-Wert zunimmt, wobei anionische Kieselsole mit größerer spezifischer Oberfläche bessere Klärergebnisse erzielen als alu-

minatmodifizierte Kieselsole (Kieselsole mit verstärkter anionischer Ladung) mit vergleichsweise kleinerer spezifischer Oberfläche.

Mischungen anionischer und kationischer Kieselsole zeigen erwartungsgemäß im mittleren pH-Bereich (4,4) ihre beste Klärwirkung, bleiben aber im Klärergebnis (bezogen auf feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen) im Vergleich zu kationischen Kieselsole (bei pH 4.2) und zu anionischen Kieselsole (pH 4,4 bis pH 4,6) zurück.

Anstieg der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit der Modelllösung

Tabelle 11: Ergebnisse des Hypothesentests für die Anstiege der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolezusatz (p-Werte) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modelllösung und der Modifizierung der Kieselsole

Faktor pH-Wert

	-AM/+1zu	-AM/+3zu	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,004			
-AM	0,367	0,307		
-kleinteilig	0,046	0,018	0,540	
+	0,039	0,028	0,320	0,020

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu	-AM/+3zu	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,719			
-AM	0,780	0,674		
-kleinteilig	0,873	0,570	0,840	
+	0,025	0,010	0,260	0,025

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: pH-Wert – f=2; Kieselsole/Ladung – f=1)

Faktor pH-Wert:

Mit Ausnahme der Fälle:

- -AM gegen -AM/+ 1 zu 1
- -AM gegen -AM/+ 3 zu 1
- -AM gegen -kleinteilig
- -AM gegen +

wird die Nullhypothese abgelehnt. Es gilt die Forschungshypothese. Der pH-Wert der Modelllösung hat signifikanten Einfluß auf die Filtrierbarkeit der Modelllösungen gemessen am Anstieg der Filtrationskurve.

Faktor Ladung des Kieselsoles bzw. Modifizierung:

Mit Ausnahme der Fälle:

- + gegen -AM/+ 1 zu 1
- + gegen -AM/+ 3 zu 1
- + gegen -kleinteilig

muss die Nullhypothese angenommen werden. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat mit Ausnahme der beschriebenen drei Fälle keinen signifikanten Einfluss auf die Filtrierbarkeit der Modelllösungen. Dies wird durch das Balkendiagramm (Abbildung 32) veranschaulicht.

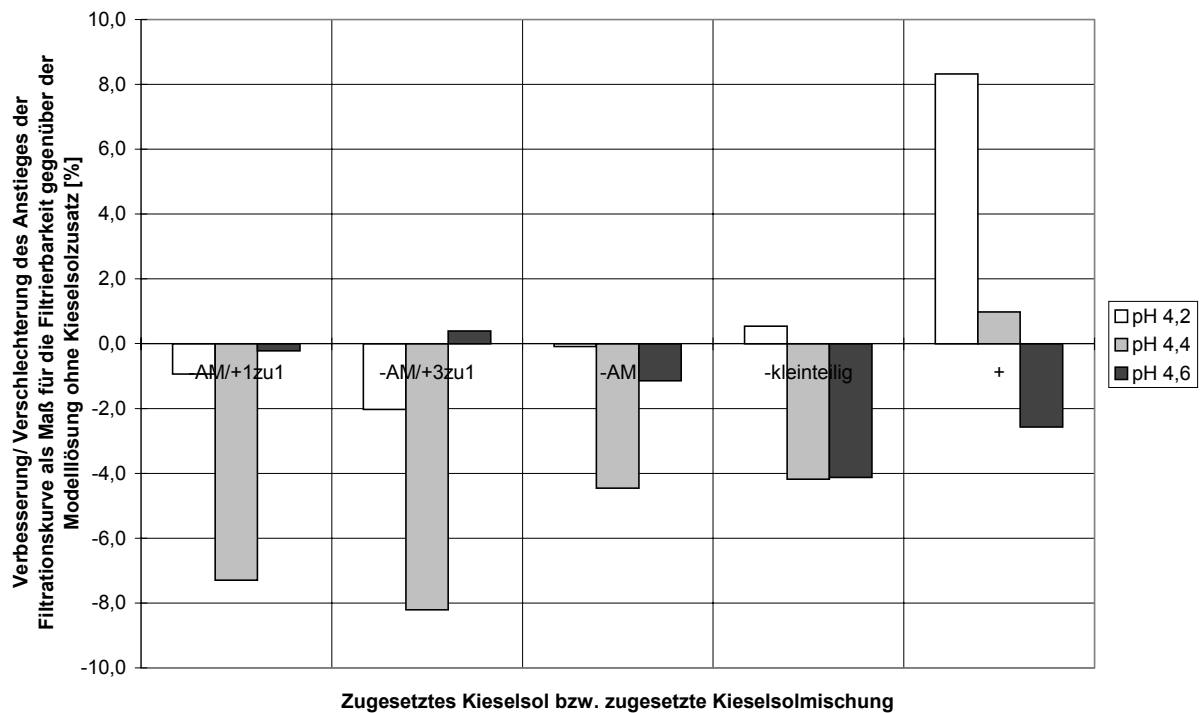


Abbildung 32: Prozentuale Verbesserung/ Verschlechterung des Anstieges der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolezusatz in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modelllösungen und der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole

Folgende Ursachen sind möglich.

1. Die Laboranschwemmfiltration ist bei Aufnahme der Filtrationskurve über einen Zeitraum von 20 Minuten nicht sensitiv genug (siehe dazu auch Punkt 4.2.1 und

- 4.3). Eine Erhöhung der Messzeit war auf Grund des großen Probenumfangs nicht möglich.
- Die in der Modelllösung enthaltenen feindispersen Trubpartikel sind zu klein, um durch den Filterkuchen bei der Filtration zurückgehalten zu werden (siehe Punkt 4.2.1). Dies würde allerdings bedeuten, dass bei einer ausreichend kalten und langen Lagerung Filtrationsprobleme nicht auf feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe zurückzuführen sind.
 - Kleine Flocken des gebildeten Kieselsolagglomerates lagern sich wie ein Film an den Glasoberflächen der Klärsäulen bzw. der Probeflaschen an, werden beim Probeziehen mit dem sinkenden Flüssigkeitsspiegel mitgerissen und verblocken die Anschwemmschicht.

Wahrscheinlich überlagern sich die Effekte. Die zweite Variante wird allerdings durch die nach der Filtration bestimmten Kaltwerte der Modellösungen gestützt.

Während die Korrelationsanalyse keinen signifikanten Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen der Filtrierbarkeit der Modellösungen und dem Kaltwert der Modellösungen nach der Filtration erkennen lässt ($R = 0,1407$; $f = 70$), gibt es signifikante Hinweise ($R = 0,7531$; $f = 70$; $\alpha = 0,1\%$) auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modellsuspension nach der Klärung und nach der Filtration (siehe Abbildungen 33 und 34). Signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modellösungen und ihrer Filtrierbarkeit gibt es dagegen nicht ($R = 0,1260$; $f = 70$).

Kaltwert nach der Filtration (der geklärten Modellösungen)

Tabelle 12: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Filtration; prozentuale Veränderung gegenüber der Modellösung ohne Kieselsolzusatz (p-Werte) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modellösung und der Modifizierung der Kieselsole

Faktor pH-Wert

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,008			
-AM	0,030	0,040		
-kleinteilig	0,001	0,003	0,009	
+	0,007	0,044	0,180	0,010

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,800			
-AM	0,350	0,320		
-kleinteilig	0,001	0,001	0,010	
+	0,070	0,112	0,970	0,001

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: pH-Wert – f=2; Kieselsole/Ladung – f=1)

Faktor pH-Wert:

Mit Ausnahme des Falles + gegen –AM wird die Nullhypothese abgelehnt. Es gilt die Forschungshypothese. Der pH-Wert der Modelllösung hat signifikanten Einfluss auf die Kaltwerte nach der Filtration.

Faktor Ladung des Kieselsoles bzw. Modifizierung:

Mit Ausnahme der Fälle:

- -AM/+ 3 zu 1 gegen -AM/+ 1 zu 1
- -AM gegen -AM/+ 1 zu 1
- -AM gegen -AM/+ 3 zu 1
- -AM gegen +

wird die Forschungshypothese bestätigt und die Nullhypothese abgelehnt. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat mit Ausnahme der genannten Fälle signifikanten Einfluss auf den Kaltwert der Modellösungen nach der Filtration.

Abbildung 33 veranschaulicht sehr gut, dass sich der Trend, der für die Kaltwerte nach der Klärung festgestellt wurde, teilweise fortsetzt.

Weiterhin gibt es signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modellsuspension nach der Klärung und nach der Filtration (Abbildungen 33 und 34).

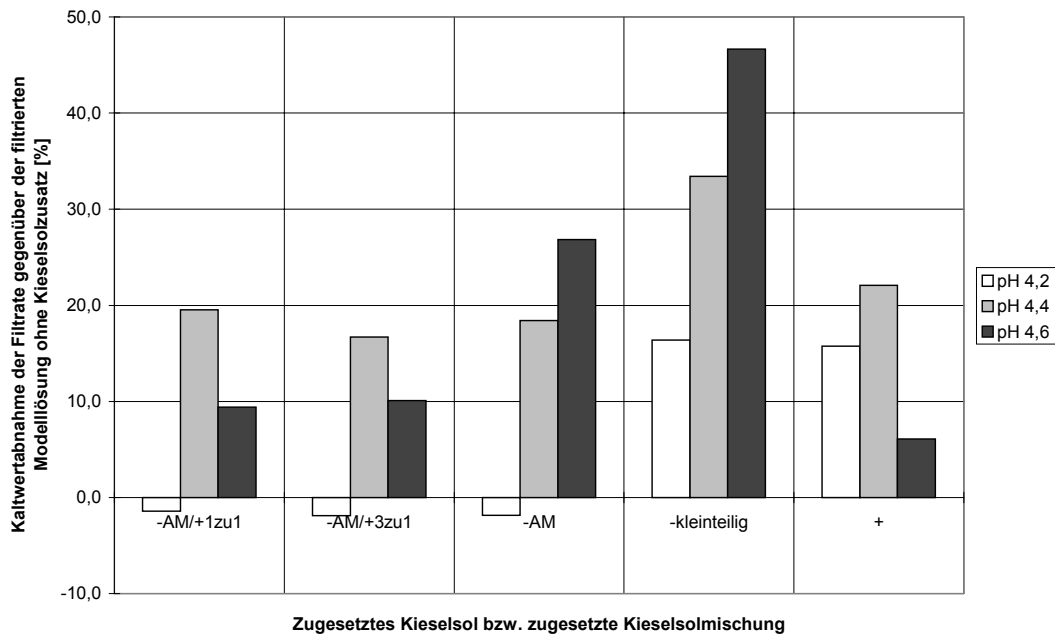


Abbildung 33: Prozentuale Unterschiede zwischen den Kaltwerten der mit Kieselzol geklärten Modellösungen nach der Filtration gegenüber der Modelllösung ohne Kieselzolsatz in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modelllösung und der Modifizierung der Kieselsole

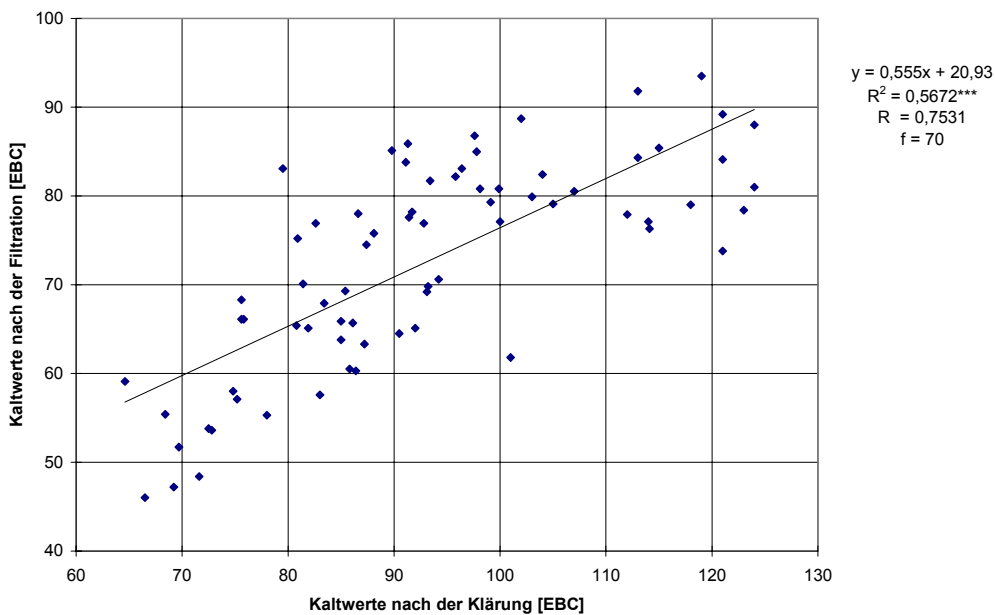


Abbildung 34: Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modellösungen nach der Klärung und nach der Filtration

Zusammenfassung:

Für die Mehrzahl der untersuchten, mit Kieselzol behandelten Modellösungen konnte ein signifikanter Einfluss der beiden unabhängigen Faktoren pH-Wert und Modifizierung des zugesetzten Kieselsoles auf das Klärergebnis, gemessen am Kaltwert nach der Klärung, nachgewiesen werden.

Dabei erzielten kationisch modifizierte Kieselsole bei einem pH-Wert von 4,2 die besten Klärergergebnisse.

Als optimales Wirkungsspektrum für anionische Kieselsole konnten pH-Werte $> 4,2$; vorzugsweise pH-Werte zwischen 4,4 und 4,6 ermittelt werden, wobei der Klärerfolg durch ein schnelles und kompaktes Agglomerieren zu erklären ist.

Iler (1978) beschreibt als den wesentlichen Schritt des Agglomerierens anionischer Kieselsole die Kollision von zwei SiO_2 -Partikeln mit geringer Oberflächenladung, die bei Kontakt Siloxanbindungen bilden, welche die beiden Teilchen irreversibel zusammenhalten. Das Entstehen dieser Bindungen erfordert die katalytische Wirkung von Hydroxylionen. Damit ist die Agglomerationsrate im pH-Bereich 3 bis 5 am höchsten (die Solstabilität am geringsten). Sie steigt mit wachsendem pH-Wert (Abbildung 35) und ist proportional zur Hydroxylionenkonzentration.

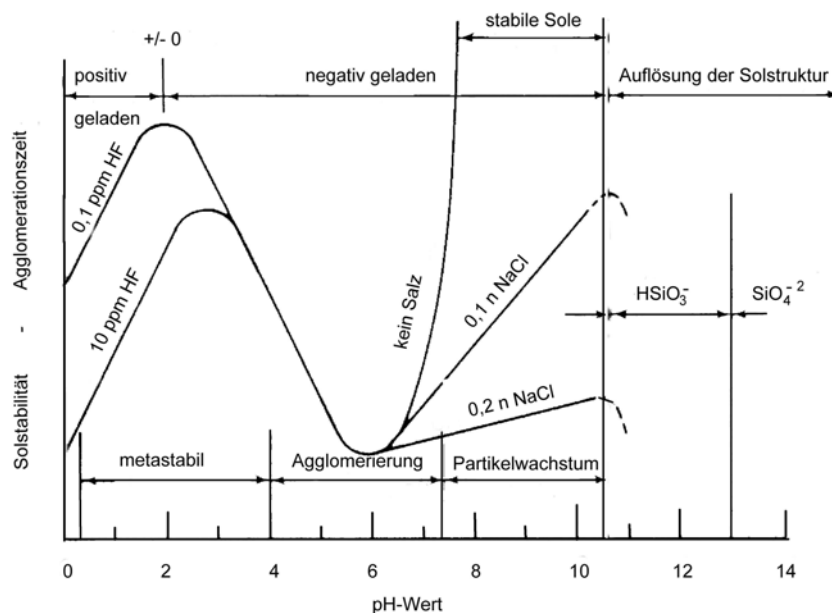


Abbildung 35: Einfluss des pH-Wertes im kolloidalen Kieselzol-Wasser-System (nach Iler, 1978)

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen sind Kieselsole mit größerer spezifischer Oberfläche aluminatmodifizierten Kieselsole mit vergleichsweise kleinerer spezifischer Oberfläche vorzuziehen. Diese Aussage wird durch Erkenntnisse aus der Silikatchemie gestützt. Nach Iler (1978) steigt das Vermögen eines Kieselsoles zu Agglomerieren mit seiner spezifischen Oberfläche pro Volumen.

Die zeitlich kurz versetzte Zugabe anionischen und kationischen Kieselsole kann Anwendern empfohlen werden, bei denen starke Schwankungen im Bier-pH auftreten und die keine Maßnahmen zur Steuerung des pH-Wertes ergreifen. Allerdings sind hierbei vergleichsweise mittelmäßige Klärergebnisse einzukalkulieren.

Die Entwicklung eines kationischen Kieselsole mit großer spezifischer Oberfläche könnte besonders für den Einsatz im pH-Bereich um 4,2 eine Innovation bedeuten.

Die Filtrierbarkeiten der mit Kieselsole geklärten Modelllösungen sind bis auf wenige Ausnahmen signifikant vom pH-Wert abhängig.

Ein statistisch abgesicherter Einfluss der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole auf die Filtrierbarkeit der Modellsuspensionen konnte nicht nachgewiesen werden.

Dagegen gibt es signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten nach der Klärung und den Kaltwerten der filtrierten Modelllösungen.

5.3 Klärverhalten modifizierter Kieselsole und Kieselsolegemische in Abhängigkeit vorhandener Ionen in der Modellsuspension

Forschungshypothesen:

- Das Klärverhalten von Kieselsole wird von der Art und der Menge der in der Modelllösung enthaltenen Ionen beeinflusst.
- In Abhängigkeit ihrer Modifizierung (spezifische Oberfläche; Ladung) unterscheiden sich Kieselsole in ihrem Klärverhalten bei unterschiedlichen Ionengehalten in der Modelllösung.

Nullhypothesen:

- Der Gehalt der Modellsuspension an Ionen hat als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.
- Die Modifizierung des zugesetzten Kieselsole (Ladung bzw. spezifische Oberfläche) hat als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der

Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

Durchführung:

Die Versuchsdurchführung folgt dem generellen Versuchsansatz nach Punkt 5.1. Um unterschiedliche Ionengehalte in den Modelllösungen einzustellen, wurden zur Herstellung des Puffers zwei sich deutlich in ihrem Ionengehalt unterscheidende Mineralwässer verwendet (Tabelle 13).

Fällungsreaktionen bei Herstellung der Puffer mittels der beiden Mineralwässer wurden nicht beobachtet.

Als Kontrollgruppe diente eine Modellsuspension, deren Puffer normal mit destilliertem Wasser hergestellt wurde. Bei allen Modelllösungen wurde ein pH-Wert von 4,2 eingestellt. Die Messwerte/ Rohdaten finden sich im Anhang der Arbeit.

Tabelle 13: Analysenwerte der verwendeten Mineralwässer (Angaben der Hersteller auf dem Etikett)

	<i>Brandenburger</i>	<i>Gerolsteiner</i>
	[mg/l]	[mg/l]
Natrium	4,5	118
Kalium	0,6	11
Magnesium	6,5	108
Calcium	60,9	348
Chlorid	8,5	40
Carbonat	204	1816
Fluorid	0,16	38
Kieselsäure	23,1	

Ergebnisse und Diskussion:

Kaltwert nach der Klärung

Tabelle 14: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Klärung; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolezusatz (p-Werte) in Abhängigkeit des Ionengehaltes der Modelllösung und der Modifizierung der Kieselsole

Faktor Ionen

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,450			
-AM	0,260	0,620		
-kleinteilig	0,490	0,590	0,330	

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,530			
-AM	0,230	0,210		
-kleinteilig	0,540	0,360	0,860	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Ionengehalt – f=2; Kieselsole/Ladung – f=1)

Faktor Ionengehalt der Modelllösung:

Es gilt die Nullhypothese. Der Ionengehalt der Modelllösung hat nach den Ergebnissen der Varianzanalyse (Tabelle 14) keinen signifikanten Einfluss auf die Klärwirkung modifizierter Kieselsole.

Faktor Ladung des Kieselsoles bzw. Modifizierung:

Auch in diesem Fall muss die Nullhypothese angenommen werden. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat keinen signifikanten Einfluss auf das Klärverhalten.

Auch aus Abbildung 36 sind mit Ausnahme des Falles „-AM/+ 1 zu 1“ diesbezüglich keine Tendenzen zu erkennen. Im Hinblick auf die Ergebnisse der Varianzanalyse muss dieser Trend als zufällig betrachtet werden.

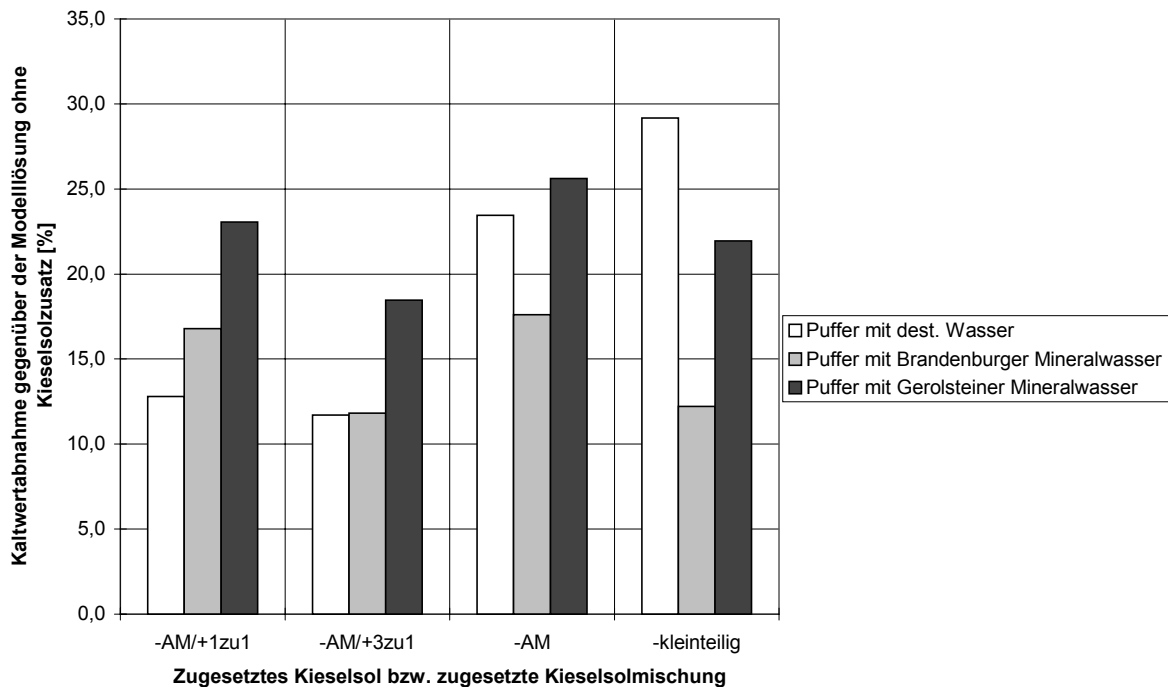


Abbildung 36: Klärwirkung modifizierter Kieselsole gemessen an der prozentualen Kaltwertabnahme gegenüber der Modelllösung ohne Kieselzolzusatz in Abhängigkeit des Ionengehaltes der Modelllösung

Anstieg der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit der Modelllösung

Tabelle 15: Ergebnisse des Hypothesentests für die Anstiege der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselzolzusatz (p -Werte) in Abhängigkeit des Ionengehaltes der Modelllösung und der Modifizierung der Kieselsole

Faktor Ionengehalt

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,080			
-AM	0,040	0,340		
-kleinteilig	0,040	0,160	0,200	

Faktor Ladung/Kieselzol

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,460			
-AM	0,250	0,920		
-kleinteilig	0,580	0,800	0,780	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Ionengehalt – $f=2$; Kieselzol/Ladung – $f=1$)

Faktor Ionengehalt der Modelllösung:

Für den Einfluss des Ionengehaltes auf die Klärwirkung der Kieselsole und Kieselsolegemische bezüglich der Filtrierbarkeit der geklärten Modelllösungen konnte nur für

den Fall „-AM/+ 1 zu 1“ ein signifikanter Unterschied gegenüber den anderen untersuchten Gruppen nachgewiesen werden.

Unter Berücksichtigung der unter Punkt 5.2 vorgestellten Ergebnisse ist dies dadurch erklärbar, das in dieser Kieselsolmischung der Anteil kationischen Kieselsols am größten ist.

Faktor Ladung des Kieselsols bzw. Modifizierung:

Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat in keinem der untersuchten Fälle einen nachweisbaren signifikanten Einfluss auf die Filtrierbarkeit der Modellösungen. Dies wird durch Abbildung 37 bestätigt.

Auffällig ist, dass bei der Modellösung, für deren Herstellung Brandenburger Mineralwasser verwendet wurde, in jedem Fall eine Verschlechterung der Filtrierbarkeit detektiert wurde. Das ionenreichere Gerolsteiner Wasser fördert dagegen scheinbar die Agglomeration der Kieselsole und damit die Ausscheidung von instabilen Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen. Im Ergebnis der Varianzanalyse müssen diese Effekte aber als „zufällig“ eingestuft werden.

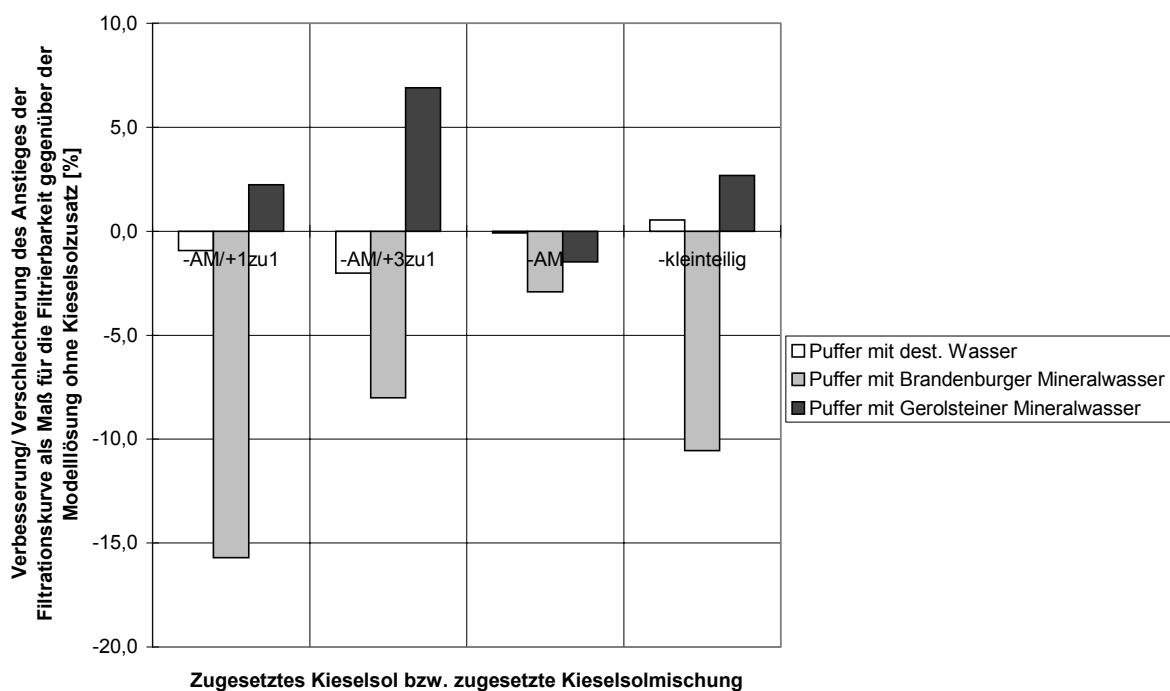


Abbildung 37: Prozentuale Verbesserung/ Verschlechterung des Anstieges der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit gegenüber der Modellösung ohne Kieselsolzusatz in Abhängigkeit des Ionengehaltes der Modellösungen und der Modifizierung der zugesetzten Kieselsol

Kaltwert nach der Filtration

Tabelle 16: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Filtration; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolezusatz (p -Werte) in Abhängigkeit des Ionengehaltes der Modelllösung und der Modifizierung der Kieselsole

Faktor Ionengehalt

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,320			
-AM	0,430	0,025		
-kleinteilig	0,780	0,450	0,400	

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,700			
-AM	0,890	0,660		
-kleinteilig	0,090	0,060	0,050	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Ionengehalt – $f=2$; Kieselsole/Ladung – $f=1$)

Faktor Ionengehalt der Modelllösung:

Mit Ausnahme des Falles „-AM/+ 3 zu1“ gegen „-AM“ wird die Nullhypothese angenommen. Der Ionengehalt der Modelllösung hat keinen signifikanten Einfluß auf die Kaltwerte nach der Filtration.

Faktor Ladung des Kieselsoles bzw. Modifizierung:

Mit Ausnahme der Fälle:

- -kleinteilig gegen -AM/+ 1 zu 1
- -kleinteilig gegen -AM/+ 3 zu 1
- -kleinteilig gegen -AM

wird die Forschungshypothese abgelehnt und die Nullhypothese angenommen. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat keinen signifikanten Einfluss auf den Kaltwert der Modelllösungen nach der Filtration.

Kleinteilige Kieselsole, also Kieselsole mit großer spezifischer Oberfläche bilden hierbei eine Ausnahme. Unabhängig vom Ionengehalt der Modelllösung werden hier mit Abstand die besten Klärergebnisse erreicht (Abbildung 38).

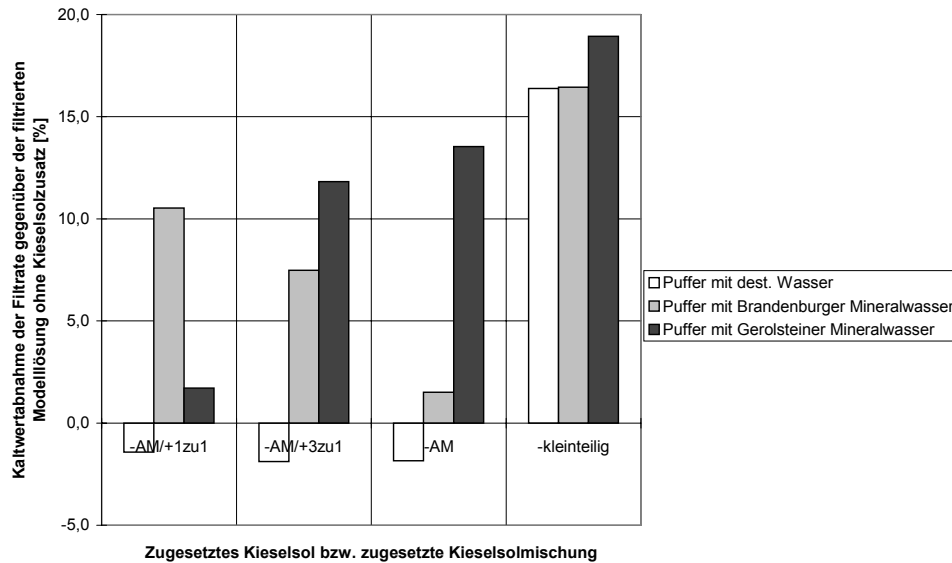


Abbildung 38: Prozentuale Unterschiede zwischen den Kaltwerten der mit Kieselzol geklärten Modelllösungen nach der Filtration gegenüber der Modelllösung ohne Kieselzolzusatz in Abhängigkeit des Ionengehaltes der Modelllösung und der Modifizierung der Kieselsole

Wie unter Punkt 5.2 beschrieben gibt es auch bei dieser Versuchsreihe signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modellsuspension nach der Klärung und nach der Filtration (Abbildung 39).

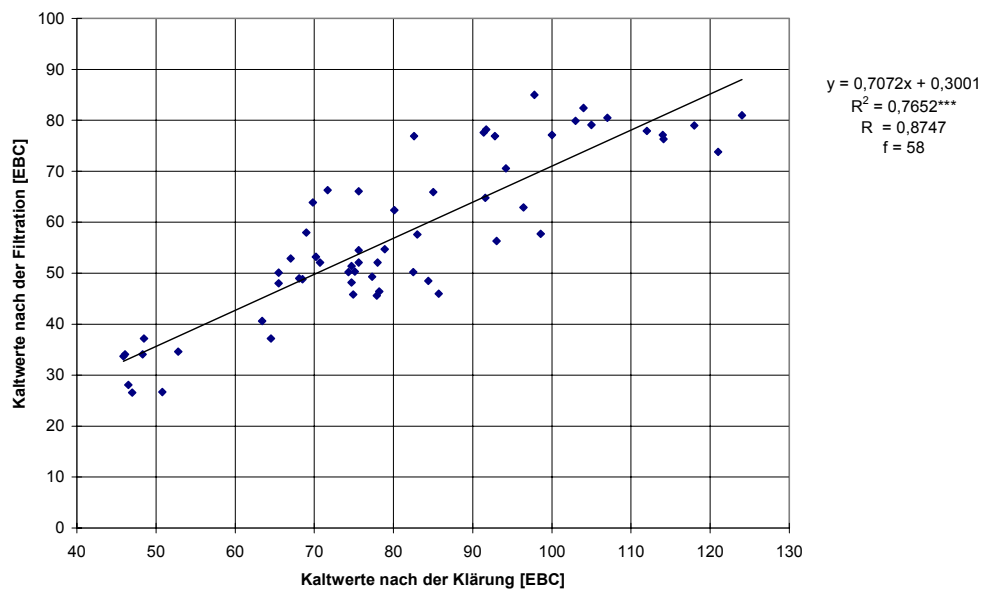


Abbildung 39: Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modelllösungen nach der Klärung und nach der Filtration

Zusammenfassung:

Ein statistisch abgesicherter Nachweis für den Einfluss des Ionengehaltes der Modelllösungen auf das Klärverhalten unterschiedlich modifizierter Kieselsole kann mit der Ausnahme von Kieselsolemischungen mit einem vergleichsweise hohem Gehalt der kationischen Komponente nicht erbracht werden. Im eingestellten pH-Bereich ist wahrscheinlich die Konzentration der Hydroxylionen der Geschwindigkeit der Agglomeration bestimmende Schritt und nicht die Konzentration von anderen Ionen wie z.B. Na^+ (siehe auch Abbildung 35).

Eine deutliche Verbesserung der Filtrierbarkeit durch Zusatz von Kieselsole als Klärhilfe konnte auch in dieser Versuchsreihe nicht erreicht werden.

Mögliche Ursachen wurden bereits unter Punkt 5.2 ausführlich behandelt.

Wird der Kaltwert nach der Filtration als entscheidendes Kriterium für die kolloidale Stabilität betrachtet, so sind nur für kleinteilige Kieselsole sichere positive Klärerfolge zu erwarten.

Betrachtet man den Einfluss des Ionengehaltes der Modelllösungen auf die im Laufe der Kaltlagerung stattfindende Selbstklärung, fällt auf, dass die Modelllösung, bei der Brandenburger Mineralwasser für die Herstellung des Puffers verwendet wurde, nach 7 Tagen kalter Lagerung in der Laborklärsäule deutlich niedrigere Kaltwerte aufweist, als die die Modelllösungen, die nur mit Puffer, bzw. unter Verwendung von Gerolsteiner Mineralwasser hergestellt wurden.

Um zu prüfen, ob es sich hierbei um einen nachweisbaren Einfluss der Ionenkonzentration in der Modelllösung handelt, wurden die entsprechenden Lösungen erneut hergestellt. Die Kaltwerte wurden nach 24 Stunden und nach 7 Tagen bestimmt. Die Klärung erfolgte im Kühlschrank (0°C) in 1 l Bügelverschlussflaschen (Ergebnisse siehe Abbildung 40).

Trotz vergleichbarer Kaltwerte nach 24 Stunden konnte auch hier nach 7 Tagen eine deutlichere Kaltwertabnahme und damit eine bessere Selbstklärung bei der mittels Brandenburger Mineralwasser hergestellten Modelllösung beobachtet werden, die jedoch einer Varianzanalyse nicht standhalten.

Betrachtet man die qualitative und quantitative Zusammensetzung dieser Modelllösung im Vergleich zu den beiden anderen Modelllösungen, könnte es die im Bran-

denburger Mineralwasser ausgewiesene Kieselsäure sein, welche die Selbstklärung teilweise verbessert.

Auf die Aussagen des Versuches zum Einfluss der Ionenkonzentration auf das Klärverhalten von Kieselsole hat dies kaum Auswirkungen, da hierbei die prozentuale Kaltwertabnahme im Vergleich zur Modelllösung ohne Kieselsolezusatz ausgewertet wird.

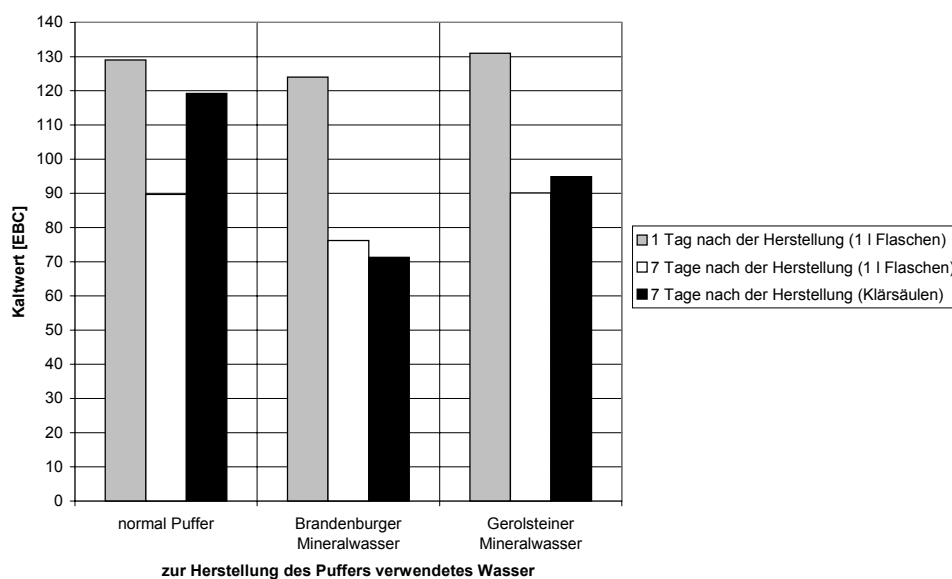


Abbildung 40: Einfluss des Ionengehaltes der Modelllösung auf die Klärung ohne Kieselsole

5.4 Klärverhalten modifizierter Kieselsole und Kieselsolegemische bei Verringerung der praxisüblichen Dosage

Forschungshypothesen:

- Eine Halbierung der praxisüblichen Dosage der Kieselsole bzw. Kieselsolegemische beeinflusst das Klärergebnis deutlich.
- In Abhängigkeit ihrer Modifizierung (spezifische Oberfläche; Ladung) unterscheiden sich Kieselsole in ihrem Klärverhalten auch bei einer Halbierung der praxisüblichen Dosage.

Nullhypothesen:

- Eine Halbierung der praxisüblichen Dosage der Kieselsole bzw. Kieselsolegemische hat als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der

Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

- Die Modifizierung des zugesetzten Kieselsoles (Ladung bzw. spezifische Oberfläche) hat auch bei Halbierung der praxisüblichen Dosage der Kieselsole bzw. Kieselsolegemische als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

Durchführung:

Die Versuchsdurchführung folgt dem generellen Versuchsansatz nach Punkt 5.1. Untersucht wurde die Klärwirkung von Kieselsole und Kieselsolegemischen bei einer Dosage von 50 ml/hl, die im Bereich der vom Hersteller empfohlenen Dosage von 40 ml/hl liegt, und bei einer Dosage von 25 ml/hl. Der pH-Wert der Modellsuspensionen wurde auf 4,2 eingestellt. Die Messwerte/ Rohdaten finden sich im Anhang der Arbeit.

Ergebnisse und Diskussion:

Kaltwert nach der Klärung

Tabelle 17: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Klärung; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolezusatz (p-Werte) in Abhängigkeit der Dosage und der Modifizierung des Kieselsoles

Faktor Dosage

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,860			
-AM	0,740	0,700		
-kleinteilig	0,350	0,370	0,110	

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,850			
-AM	0,170	0,160		
-kleinteilig	0,180	0,160	0,750	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Dosage – f=2; Kieselsole/Ladung – f=1)

Faktor Kieseloldosage:

Die zudosierte Menge der Kieselsole hat in keinem der untersuchten Fälle einen nachweisbaren signifikanten Einfluss auf die Klärwirkung der Kieselsole und Kieselolgemische. Daraus folgt, dass die Forschungshypothese verworfen werden muss. Die Nullhypothese wird angenommen.

Wie Abbildung 41 allerdings veranschaulicht, wird das Ergebnis des Hypothesentests durch zwei gegenläufige Tendenzen beeinflusst.

Mischungen anionisch und kationisch modifizierter Kieselsole weisen unabhängig von der Dosage fast die gleiche Klärwirkung auf, wobei ein leichter Trend zu besseren Ergebnissen bei der halben Dosage erkennbar ist.

Anionische Kieselsole reagieren dagegen mit einer Verschlechterung der Klärwirkung bei Halbierung der Dosage. Bei dem kleinteiligen Sol ist eine Abnahme der Klärwirkung von nahezu 100% bei 50% der Dosage erkennbar.

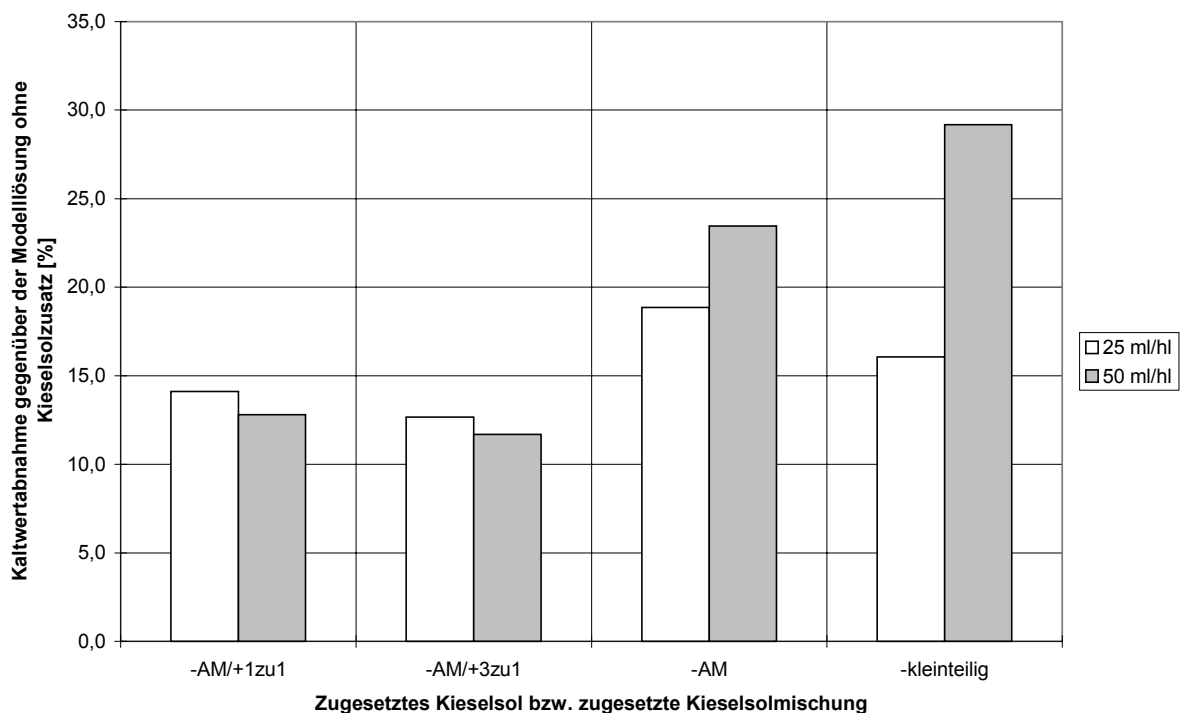


Abbildung 41: Klärwirkung modifizierter Kieselsole gemessen an der prozentualen Kaltwertabnahme gegenüber der Modelllösung ohne Kieseloldzusatz in Abhängigkeit der Kieseloldosage und der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole und Kieselolgemische

Faktor Ladung des Kieselsole bzw. Modifizierung:

Trotz der aus Abbildung 43 erkennbaren Unterschiede im Klärverhalten der untersuchten Kieselsole muss die Forschungshypothese abgelehnt- und die Nullhypothese angenommen werden. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat keinen signifikanten Einfluss auf den Kaltwert der Modelllösungen nach der Klärung.

Tendenziell werden die besten Klärergebnisse durch anionische Kieselsole speziell durch das kleinteilige Sol bewirkt.

Anstieg der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit der Modelllösung

Tabelle 18: Ergebnisse des Hypothesentests für die Anstiege der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolezusatz (p-Werte)) in Abhängigkeit der Dosage und der Modifizierung des Kieselsoles

Faktor Dosage

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,800			
-AM	0,440	0,870		
-kleinteilig	0,890	0,670	0,850	

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,350			
-AM	0,765	0,500		
-kleinteilig	0,650	0,750	0,800	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Dosage – f=2; Kieselsole/Ladung – f=1)

Faktor Kieselsoleddosage:

Ein statistisch abgesicherter Einfluss einer Halbierung der Kieselsoleddosage auf die Klärwirkung der Kieselsole und Kieselsolegemische bezüglich der Filtrierbarkeit der geklärten Modelllösungen konnte nicht nachgewiesen werden.

Auch das Balkendiagramm (Abbildung 42) lässt keinerlei Deutungen diesbezüglich zu.

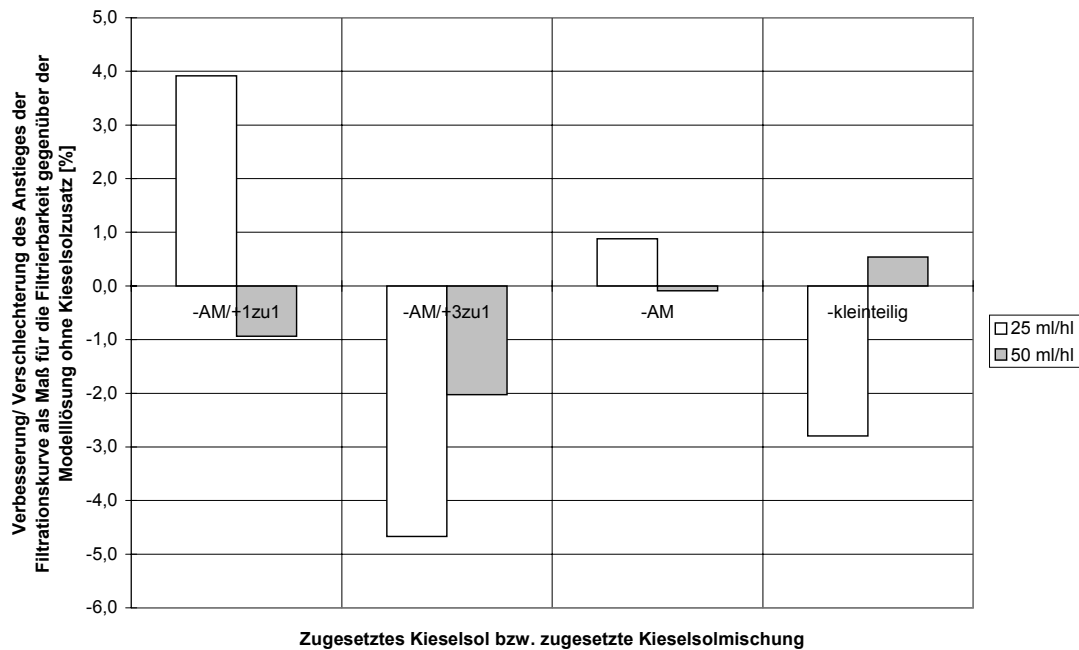


Abbildung 42: Prozentuale Verbesserung/ Verschlechterung des Anstieges der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit gegenüber der Modelllösung ohne Kieselisolzusatz in Abhängigkeit der Dosage und der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole

Faktor Ladung des Kieselols bzw. Modifizierung:

Die Modifizierung der Kieselsole hat in keinem der untersuchten Fälle einen signifikanten Einfluss auf die Filtrierbarkeit der Modelllösungen.

Die Ergebnisse der verwendeten Methode zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselsole und Kieselolgemischen wurde bereits diskutiert (siehe Punkt 5.2.).

Eine abschließende Diskussion erfolgt unter Punkt 6.

Kaltwert nach der Filtration

Tabelle 19: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Filtration; prozentuale Veränderung gegenüber der Modelllösung ohne Kieselisolzusatz (p-Werte) in Abhängigkeit der Dosage und der Modifizierung des Kieselsoles

Faktor Dosage

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,005			
-AM	0,001	0,001		
-kleinteilig	0,260	0,010	0,080	

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,020			
-AM	0,480	0,001		
-kleinteilig	0,015	0,110	0,010	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Dosage – f=2; Kieselsole/Ladung – f=1)

Faktor Kieselsoleddosage:

Mit Ausnahme des Falles -AM gegen -AM/+ 1 zu 1 wird die Nullhypothese abgelehnt. Es gilt die Forschungshypothese. Die Dosage des Kieselsoles bzw. der Kieselsolemischung hat signifikanten Einfluß auf die Kaltwerte nach der Filtration.

Mit Ausnahme der Fälle:

- -AM gegen -AM/+ 1 zu 1
- kleinteilig gegen -AM/+ 3 zu 1

wird die Forschungshypothese bestätigt und die Nullhypothese abgelehnt. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat mit Ausnahme der genannten Fälle deutlichen Einfluss auf den Kaltwert der Modelllösungen nach der Filtration.

Der Kaltwert nach der Filtration ist letztlich die für die kolloidale Stabilität und damit für die Haltbarkeit entscheidende Größe. Wurden bisher nur signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen dem Kaltwert nach der Klärung und dem Kaltwert nach der Filtration gefunden, werden bei dieser Versuchsreihe Hinweise auf Zusammenhänge zwischen allen abhängigen Faktoren untereinander deutlich (siehe Abbildungen 44 bis 46).

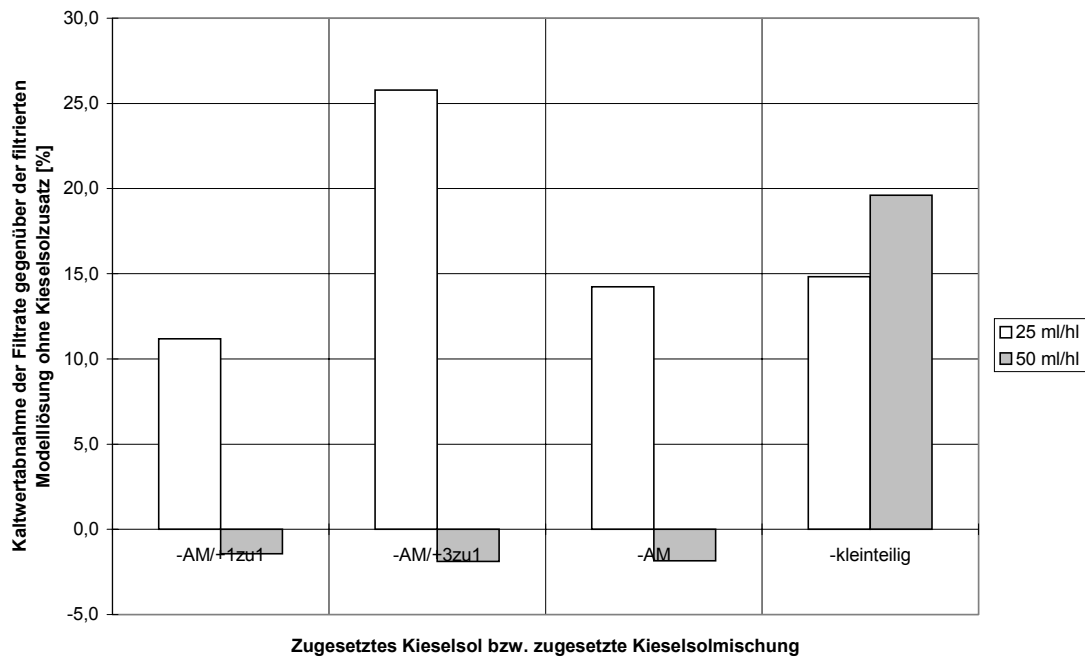


Abbildung 43: Prozentuale Unterschiede zwischen den Kaltwerten der mit Kieselöl geklärten Modelllösungen nach der Filtration gegenüber der Modelllösung ohne Kieselölsatz in Abhängigkeit der Dosage und der Modifizierung der Kieselöle

Interessant ist, dass nur im Fall der Zugabe eines kleinteiligen Kieselöles aus einer höheren Dosage auch ein besseres Klärergebnis resultiert. In den anderen Fällen werden bei Halbierung der Dosage final sogar bessere Ergebnisse erreicht. Dabei wird im Fall der Zugabe der Mischung –AM/+ 3 zu 1 die hohe Kaltwertabnahme gegenüber der unbehandelten Modelllösung durch eine verschärfte Filtration erreicht (siehe Filtrierbarkeit in Abbildung 42).

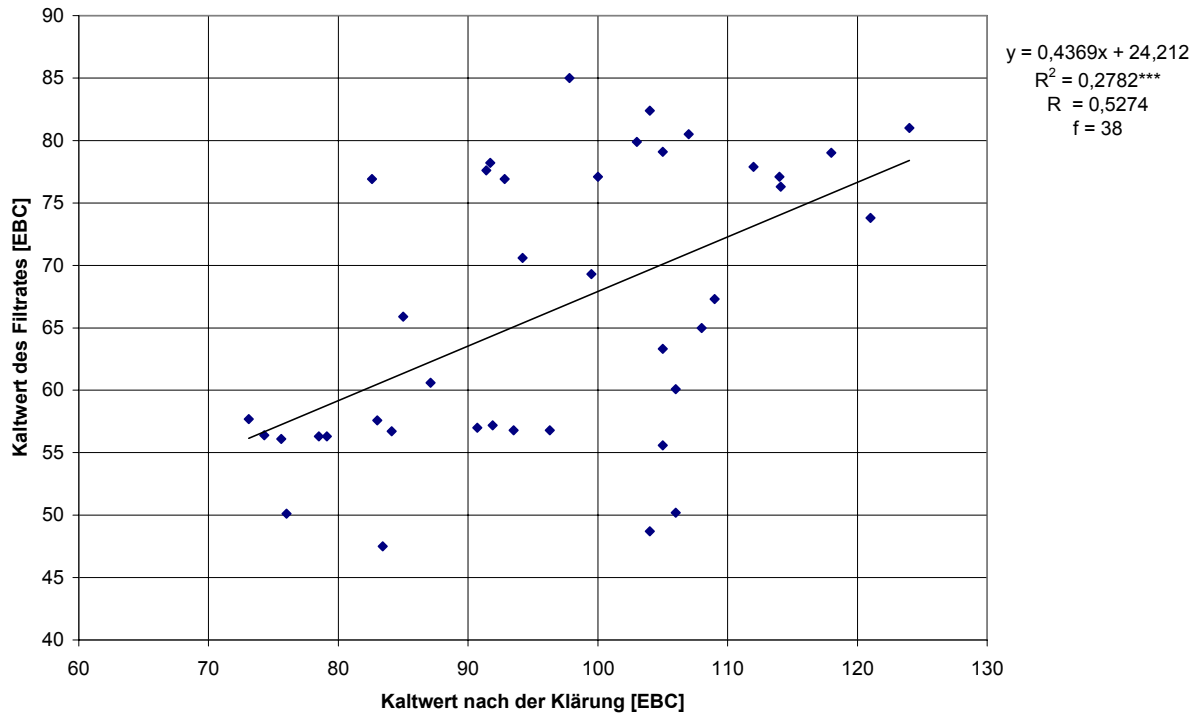


Abbildung 44: Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modelllösungen nach der Klärung und nach der Filtration

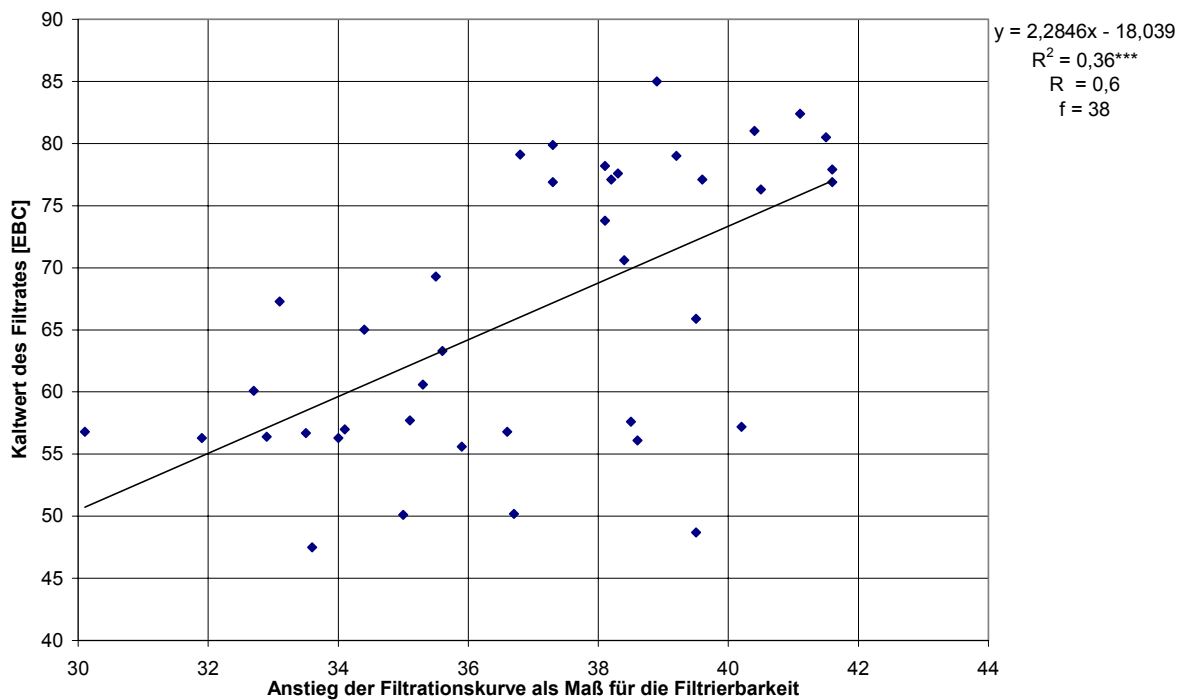


Abbildung 45: Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit und dem Kaltwert nach der Filtration

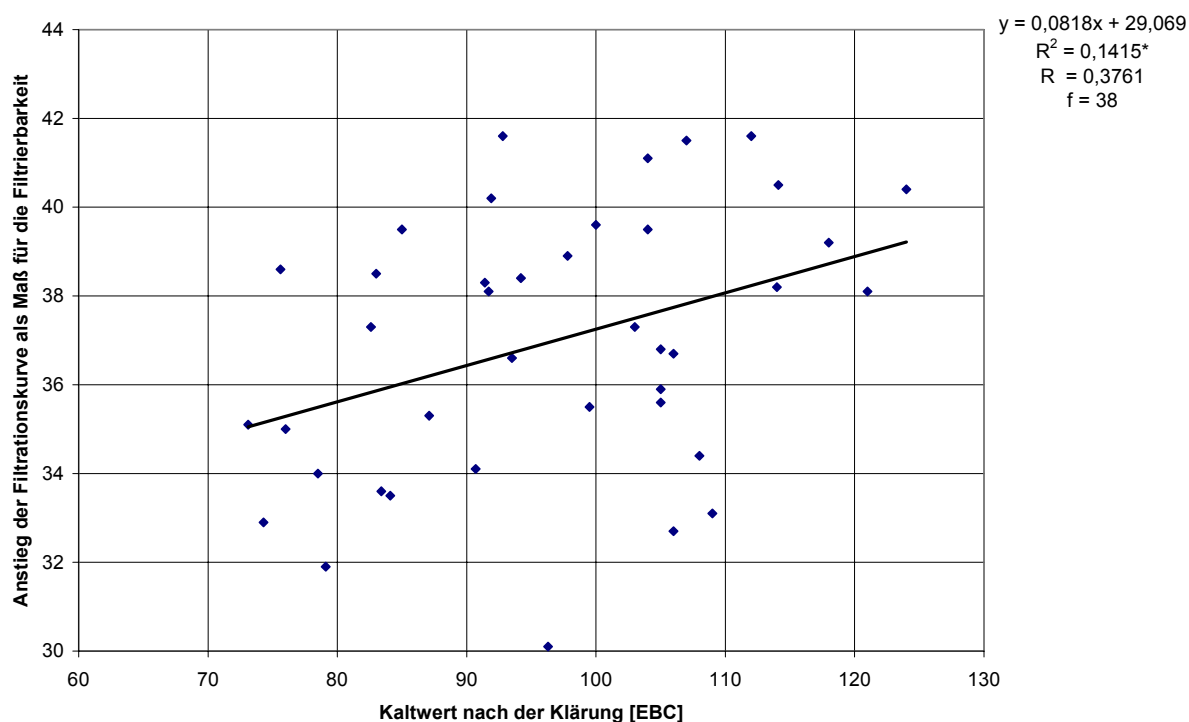


Abbildung 46: Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der Modelllösungen nach der Klärung und dem Anstieg der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit

Zusammenfassung:

Während hinsichtlich des Kaltwertes nach der Klärung und hinsichtlich der Filtrierbarkeit keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kieselsole und Kieselsolemischungen nachgewiesen werden konnten, sind es letztlich wieder kleinteilige Sole, die beeinflusst von Klärung und Filtration (Kaltwert nach der Filtration) die höchsten kolloidalen Stabilitäten bewirken. Dabei ist mit einer höheren Dosage auch eine größere Stabilität verbunden.

Mischungen anionischer und kationischer Kieselsole weisen dagegen Vorteile bei geringeren Dosagen auf, wobei höhere Dosagen vor allem einen negativen Einfluss auf die Filtrierbarkeit haben.

Es wurden bei dieser Versuchsreihe nicht nur signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen dem Kaltwert nach der Klärung und dem Kaltwert nach der Filtration gefunden, sondern auch Hinweise auf Zusammenhänge zwischen allen abhängigen Faktoren untereinander.

5.5 Verifizierung der Untersuchungsergebnisse auf Basis der Modelllösung durch Verwendung von zwei Betriebsbieren

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der mittels der Modelllösung gewonnenen Ergebnisse wurden zwei unfiltrierte Biere aus verschiedenen Brauereien in das Versuchsprogramm einbezogen.

Beide Biere wurden dem Grundcheck nach Annemüller und Schnick (1998) unterzogen (Tabelle 20).

Tabelle 20: Ergebnisse des Grundchecks der beiden Betriebsbiere

Analyse	Einheit	Bier 1	Bier 2	Richtwert
pH-Wert		4,4	4,7	<4,45
Trübung	[EBC]	1,8	0,8	< 10
Kaltwert	[EBC]	117	102	< 70
ESSER-Test:	[g]			
$m_{\text{MAX } 0,2 \mu\text{m}}$		219,5	143,4	> 80
$m_{\text{MAX } 0,3 \mu\text{m}}$		240,6	155,3	
$\Delta m_{\text{MAX } 0,3/0,2 \mu\text{m}}$	[%]	21,1	7,7	> 20
β -Glucan Unfiltrat	[mg/l]	280,7	183,3	< 200
β -Glucan Filtrat _{0,2 μm}		275,4	178,6	
Δ	[%]	5,3	2,56	< 5
α -Glucan 565 nm Unfiltrat	Einheiten	11,7	17,8	< 40
α -Glucan 565 nm Filtrat _{0,2 μm}	Einheiten	6	14,9	
Δ	[%]	5,7	16,29	< 5
α -Glucan 452 nm Unfiltrat	Einheiten	62,1	75	< 100
α -Glucan 452 nm Filtrat _{0,2 μm}	Einheiten	49,9	57,2	
Δ	[%]	12,2	23,6	< 5

Beide untersuchten Biere unterscheiden sich deutlich in ihrem pH-Wert, wobei der für Bier 2 ermittelte pH-Wert über dem empfohlenen Richtwert liegt.

Die Kaltwerte liegen bei beiden Bieren über 100 EBC und damit weit über dem Richtwert. Im Hinblick auf die kolloidale Stabilität ist deshalb für beide Betriebsbiere eine Klärung durch Zusatz von Kieselsol bzw. Kieselsolgemischen notwendig.

Dagegen weisen beide Biere, gemessen am Ergebnis des ESSER-Tests, sehr gute Filtrierbarkeiten auf.

Das Bier mit einem pH-Wert von 4,4 weist einen β -Glucangehalt über dem empfohlenen Richtwert auf, der sich aber nicht in Form von β -Glucanausscheidungen negativ auf die Filtrierbarkeit auswirkt.

Die α -Glucangehalte liegen bei beiden untersuchten Proben unter den Richtwerten. Die ermittelten Differenzen zwischen den Ergebnissen vor und nach der Membranfiltration können somit vernachlässigt werden, bestätigen aber die Assoziierung von α -Glucanen an den Trübungskomplexen.

Forschungshypothesen:

- Die Kieselsole und Kieselsolegemische unterscheiden sich bezüglich ihrer Klärwirkung in Abhängigkeit des zu klärenden Bieres. Dabei ist es vor allem der pH-Wert der Betriebsbiere, der das Klärverhalten beeinflusst.
- In Abhängigkeit ihrer Modifizierung (spezifische Oberfläche; Ladung) unterscheiden sich die Kieselsole und Kieselsolegemische gemessen am Klärergebnis bei Zusatz zu zwei unterschiedlichen Bieren.

Nullhypothesen:

- Die kolloidalen und chemischen Eigenschaften der zu klärenden Biere haben als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.
- Die Modifizierung des zugesetzten Kieselsoles (Ladung bzw. spezifische Oberfläche) hat als unabhängige Variable keinen signifikanten Einfluss auf die jeweils betrachteten abhängigen Variablen (Kaltwert nach der Klärung; Kaltwert nach der Filtration; Anstieg der Filtrationskurve). Die Unterschiede zwischen den betrachteten Gruppen (Messergebnisse für die einzelnen Klärsäulen) sind zufällig. Alle Werte entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

Durchführung:

Die Versuchsdurchführung folgt dem generellen Versuchsansatz nach Punkt 5.1., wobei anstatt der sonst verwendeten Modelllösungen zwei Betriebsbiere, die sich vor allem deutlich in ihrem pH-Wert unterscheiden, untersucht werden. Die Messwerte/Rohdaten finden sich im Anhang der Arbeit.

Ergebnisse und Diskussion:

Kaltwert nach der Klärung

Tabelle 21: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Klärung; prozentuale Veränderung gegenüber den Bieren ohne Kieselsolezusatz (p-Werte)

Faktor Bier

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,040			
-AM	0,190	0,600		
-kleinteilig	0,720	0,400	<i>0,060</i>	

Faktor Ladung/Kieselsole

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	<i>0,060</i>			
-AM	0,160	0,020		
-kleinteilig	0,050	0,010	0,570	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Bier – f=2; Kieselsole/Ladung – f=1)

Faktor Bier:

Signifikante Unterschiede im Klärverhalten in Abhängigkeit des zu klärenden Bieres, besonders unter Berücksichtigung des Bier-pH-Wertes, weisen Mischungen anionischer und kationischer Kieselsole in Abhängigkeit des kationischen Anteils auf. Je höher der kationische Anteil, desto besser ist die Klärwirkung im pH-Bereich 4,4. Analogien zu den Ergebnissen Punkt 5.2. werden sichtbar.

Statistisch gesicherte Unterschiede im Klärverhalten gibt es auch zwischen anionischen Kieselsole mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche. Vor allem bei dem Bier mit hohem pH-Wert (4,7) bewirken anionische Kieselsole höhere prozentuale Kaltwertabnahmen, wobei kleinteilige Kieselsole bei einem Bier-pH-Wert von 4,7 Vorteile gegenüber aluminatmodifizierten Kieselsole mit vergleichsweise geringerer spezifischer Oberfläche haben, die relativ unabhängig vom pH-Wert der hier untersuchten Biere gute Klärerergebnisse erzielen (Abbildung 47).

Aussagen, die unter Punkt 5.2 für die pH-Abhängigkeit der Klärwirkung von Kieselsole (bei Zusatz zu Modellsuspensionen) getroffen wurden, werden durch Klärversuche mit Betriebsbieren bestätigt.

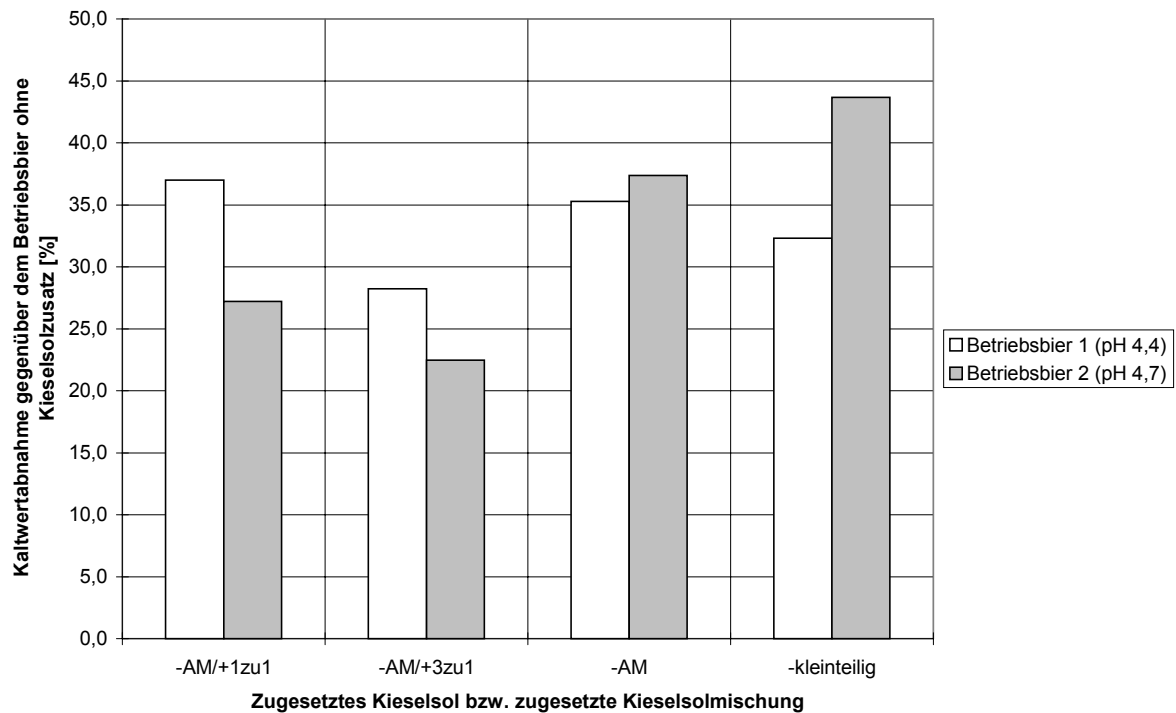


Abbildung 47: Klärwirkung modifizierter Kieselsole gemessen an der prozentualen Kaltwertabnahme gegenüber den Vergleichsbieren ohne Kieselsolezusatz in Abhängigkeit des für die Untersuchungen verwendeten Betriebsbieres und der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole und Kieselsolegemische

Faktor Ladung des Kieselsoles bzw. Modifizierung:

Mit Ausnahme der Fälle -AM/+ 1 zu 1 gegen -AM und kleinteilig gegen -AM wird die Nullhypothese abgelehnt. Es gilt die Forschungshypothese. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat signifikanten Einfluss auf das Klärverhalten.

Mischungen anionischer und kationischer Kieselsole zeigen analog zu den Ergebnissen unter Punkt 5.2. im mittleren pH-Bereich (4,4) eine befriedigende Klärwirkung, bleiben aber im Klärergebnis (bezogen auf feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen) im Vergleich zu anionischen Kieselsole zurück.

Anstieg der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit der Betriebsbiere

Tabelle 22: Ergebnisse des Hypothesentests für die Anstiege der Filtrationskurve als Maß für die Filtrierbarkeit; prozentuale Veränderung gegenüber den Bieren ohne Kieselsolzusatz (p-Werte)

Faktor Bier

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,390			
-AM	0,780	0,260		
-kleinteilig	0,820	0,500	0,800	

Faktor Ladung/Kieselsol

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,810			
-AM	0,420	0,290		
-kleinteilig	0,550	0,400	0,820	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Bier – f=2; Kieselsol/Ladung – f=1)

Faktor pH-Wert:

In keinem der untersuchten Fälle kann die Nullhypothese abgelehnt werden. Rohstoff- und technologiebedingte Unterschiede zwischen Betriebsbieren haben, gemessen am Anstieg der Filtrationskurve, keinen signifikanten Einfluss auf die durch Kieselsolzusatz erreichbaren Filtrierbarkeiten der Betriebsbiere. Dabei müssen allerdings die guten Grundfiltrierbarkeiten der Biere (siehe Ergebnisse des Membranfiltrationstests Tabelle 20) berücksichtigt werden.

Faktor Ladung des Kieselsols bzw. Modifizierung:

Auch für diese unabhängige Variable muss die Nullhypothese angenommen werden. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat keinen signifikanten Einfluss auf die Filtrierbarkeit der Betriebsbiere. Dies wird durch das Balkendiagramm (Abbildung 48) veranschaulicht.

Analog zu den Versuchen mit Modelllösungen kann eine Verbesserung der Filtrierbarkeit durch eine Klärung mit Kieselsolen nicht nachgewiesen werden.

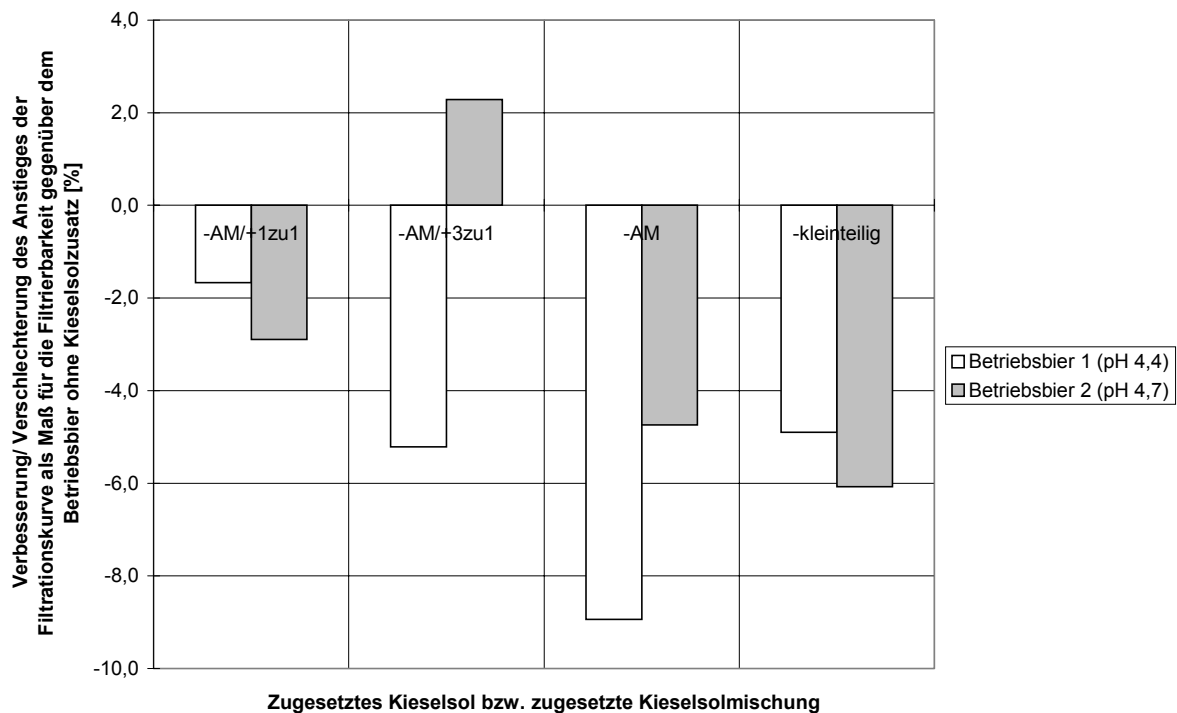


Abbildung 48: Prozentuale Verbesserung/ Verschlechterung des Anstieges der Filtrationskurve als Maß für die Filterbarkeit gegenüber den Betriebsbieren ohne Kieselsolzusatz in Abhängigkeit des zu klärenden Bieres und der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole

Kaltwert nach der Filtration

Tabelle 23: Ergebnisse des Hypothesentests für die Kaltwerte nach der Filtration; prozentuale Veränderung gegenüber den Betriebsbieren ohne Kieselsolzusatz (*p*-Werte)

Faktor Bier

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,210			
-AM	0,160	0,300		
-kleinteilig	0,006	0,010	0,007	

Faktor Ladung/Kieselsol

	-AM/+1zu1	-AM/+3zu1	-AM	-kleinteilig
-AM/+1zu1				
-AM/+3zu1	0,700			
-AM	0,400	0,650		
-kleinteilig	0,010	0,020	0,020	

fett = signifikant mit $\alpha = 0,05$; *kursiv* = Trend bzw. Tendenz mit $\alpha = 0,1$; normal = nicht signifikant – Nullhypothese wird angenommen (Freiheitsgrade: Bier – $f=2$; Kieselsol/Ladung – $f=1$)

Faktor Bier **und** Faktor Ladung des Kieselsocks bzw. Modifizierung:

Mit Ausnahme der Fälle:

- -kleinteilig gegen -AM/+ 1 zu 1
- -kleinteilig gegen -AM/+ 3 zu 1
- -kleinteilig gegen -AM

wird die Forschungshypothese abgelehnt und die Nullhypothese angenommen. Die Modifizierung der Kieselsole (Ladung, spezifische Oberfläche und versetzte Zugabe gegensätzlich geladener Kieselsole) hat, in Abhängigkeit des zu klärenden Bieres, mit Ausnahme der genannten Fälle keinen signifikanten Einfluss auf den Kaltwert der Betriebsbiere nach der Filtration.

Vor allem bei dem Betriebsbier mit einem pH-Wert von 4,7 wird durch Zusatz kleinteiliger anionischer Kieselsole eine hervorragende finale kolloidale Stabilität erreicht (Abbildung 49).

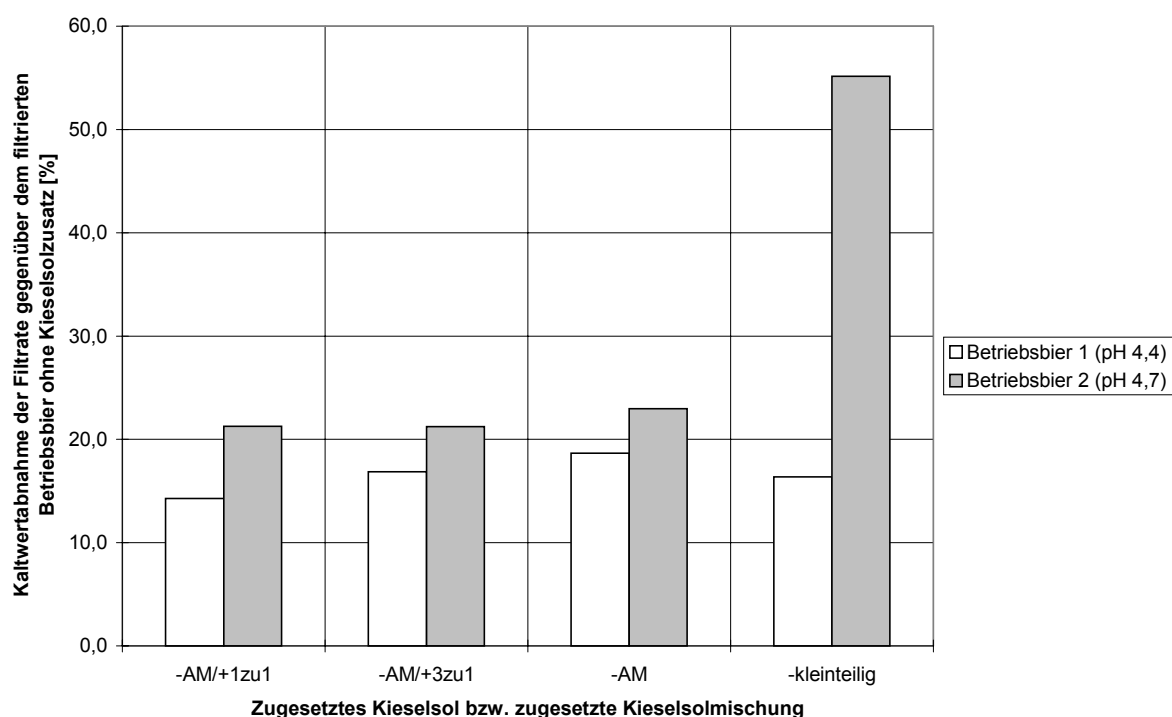


Abbildung 49: Prozentuale Unterschiede zwischen den Kaltwerten der mit Kieselsock geklärten Betriebsbiere nach der Filtration gegenüber den Betriebsbieren ohne Kieselsockzusatz

Analog zu den Versuchen mit Modelllösungen gibt es signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten nach der Klärung und nach der Filtration (Abbildung 50).

Der Anteil der feindispersen Trubstoffe, der durch die Anschwemmfiltration zurückgehalten wird, schwankt zwischen 30 und 70%. Um für das Verkaufsbier eine ausreichende kolloidale Stabilität zu sichern, sollte der Kaltwert nicht über 35 EBC liegen (Annemüller & Schnick, 1998). Das bedeutet, dass der Kaltwert vor der Filtration mindestens 70 EBC betragen muss.

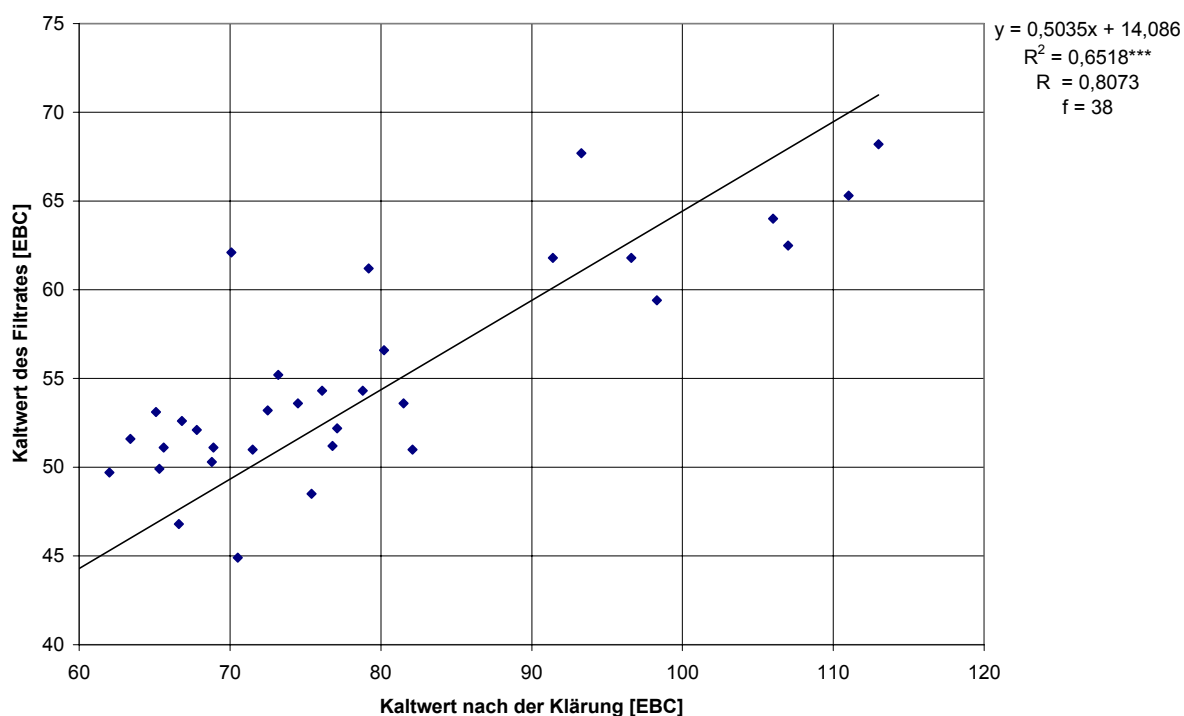


Abbildung 50: Zusammenhang zwischen den Kaltwerten der untersuchten Betriebsbiere nach der Klärung und nach der Filtration

Zusammenfassung:

Für die untersuchten, mit Kieselsol behandelten Betriebsbiere konnte analog zu den Versuchen mit Modelllösungen ein signifikanter Einfluss des Bier-pH-Wertes nachgewiesen werden.

Mischungen mit kationisch modifizierten Kieselsole tendieren vor allem im niederen pH-Bereich zu befriedigenden Ergebnissen, je höher der Anteil kationischen Sols in der Mischung ist.

Als optimales Wirkungsspektrum für anionische Kieselsole konnten Bier-pH-Werte $> 4,4$ bestätigt werden. Hierbei sind nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen Kieselsole mit größerer spezifischer Oberfläche aluminatmodifizierten Kieselsole mit vergleichsweise kleinerer spezifischer Oberfläche im höheren pH-Bereich vorzuziehen.

Die Entwicklung eines kationischen Kieselsoles mit großer spezifischer Oberfläche ist besonders für den Einsatz im pH-Bereich $< 4,4$ zu prüfen

Einen statistisch abgesicherter Einfluss der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole auf die Filtrierbarkeit der Betriebsbiere konnte in Analogie zu den Versuchen mit Modelllösungen nicht festgestellt werden. Damit gibt es immer mehr Hinweise darauf, dass feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen möglicherweise zu klein sind, um Filtrationsprobleme zu verursachen, da ihre Reduzierung ohne messbaren Einfluss auf die Filtration bleibt. Ihre Reduzierung im Vorfeld der Filtration ist deshalb besonders wichtig im Hinblick auf die kolloidale Stabilität und die Klarheit (Glanzfeinheit) des Filtrates.

Durch Agglomerate der Kieselsole wird in vielen Fällen eine leichte Verschlechterung der Filtrierbarkeit erreicht. Dies ist aber bei kleintechnischen Versuchen nicht zu vermeiden.

Es gibt signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten nach der Klärung und den Kaltwerten der filtrierte Biere, das heißt, dass nur eine gute Vorklärung (Kaltwerte < 70 EBC im Unfiltrat) auch blanke und stabile Biere (Kaltwerte < 35 EBC im Filtrat) produziert werden können.

6. Bewertung der Ergebnisse aus wissenschaftlicher und technologischer Sicht

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit waren Untersuchungen zur Klärwirkung modifizierter Kieselsole und Kieselolgemische am Beispiel einer Modelltrübungssuspension.

Durch die Verwendung der Modelllösung als Probenmatrix wurden signifikante Einflüsse des pH-Wertes der Probe sowie der Modifizierung des Kieselols vor allem im Hinblick auf die kolloidale Stabilität nachgewiesen.

Die bisher nur vermutete Abhängigkeit der Klärwirkung von Kieselolen von den kolloidalen und chemischen Eigenschaften der zu klärenden Biere, insbesondere vom pH-Wert, wurde bewiesen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ermöglichen den gezielten Einsatz bestimmter Kieselolmodifizierungen in Abhängigkeit des pH-Wertes der unfiltrierten Lagerbiere mit sicherem Klärergebnis.

Ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Grundchecks zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit unfiltrierter Lagerbiere.

Dieser in Form eines Programmablaufplanes gestaltete Check verbindet erstmals einfache, schnell durchführbare Analysenmethoden mit Richtwerten und technologischen Vorgaben. Damit ist eine wesentliche Zielstellung der Arbeit erreicht.

Der Grundcheck, wichtige Voraussetzung für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen, ist mittlerweile ein wesentlicher, integraler Bestandteil der Standardanalytik des Fachgebietes Grundlagen der Gärungs- und Getränketechnologie der Fakultät III der Technischen Universität Berlin. Vielen Brauereien mit Stabilitäts- bzw. Filtrationsproblemen konnten mittels der Ergebnisse des Grundchecks schnell die Ursachen der genannten Probleme sowie technologische Maßnahmen zur Abstellung dieser aufgezeigt werden.

Im Hinblick auf die Optimierung des Einsatzes von Kieselolen zur Bierklärung ist der Grundcheck unverzichtbar, da der Zusatz eines Kieselols nur dann sinnvoll und er-

folgreich ist, wenn durch den Check instabile, feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen als Problemverursacher detektiert wurden.

Mit der Entwicklung einer Modelltrübungssuspension, die erstmals reproduzierbare Untersuchungen und damit auch statistisch abgesicherte Ergebnisse zum Klärverhalten modifizierter Kieselsole ermöglichte, wurde eine weitere, wesentliche Zielstellung der Arbeit erreicht.

Die entwickelte Standardtrübe bietet zudem optimale Voraussetzungen für die Entwicklung neuer, standardisierbarer Prüfmethode zur Untersuchung weiterer Klärmittel wie z.B. Kieselgelen, aber auch zur Untersuchung und Bewertung von Filterhilfsmitteln und Tiefenfilterschichten.

Durch Variation der gelösten Proteinmenge, aber auch durch Zugabe unterschiedlicher Anteile der polyphenolischen Komponente lassen sich entsprechend der Einsatzspektren der zu testenden Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel reproduzierbar beliebige Trübungen (Kaltwerte) einstellen.

Es ist somit möglich, Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln für den gesamten Verfahrensablauf von der Lagerung bis zur Polierfiltration mittels unterschiedlich eingestellter Modellsuspensionen zu testen.

Damit ist erstmals die Basis für standardisierte Prüfmethode geschaffen, um die Filtrations- und Klärwirkung von Filter- und Filterhilfsmitteln in ihrem Zusammenwirken - und darüber hinaus auch die Wirkung von Stabilisierungsmitteln - zu beurteilen.

Herstellern und Anwendern wird ein neues Instrument zur Qualitätskontrolle vorgeschlagen, welches in Form standardisierbarer Messmethoden auch neue, aussagekräftigere und vor allem nachvollziehbare Rahmenspezifikationen für Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel erlaubt. Damit sind zukünftig über die Parameter Permeabilität, Nassdichte usw. hinaus Spezifikationen für Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel möglich, die das zu erwartende Filtrations- und Klärverhalten definieren.

Neue Untersuchungen, die nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass es durch Verwendung der Modellsuspension möglich ist, Unterschiede im Klär- und Filtrationsverhalten von Kieselguren reproduzierbar nachzu-

weisen. Bei vergleichbarer Permeabilität haben vor allem die Diatomeenform, mineralische Beimengungen (Naturalgur) sowie der Zerstörungsgrad der Diatomeenkörper Einfluss auf das Filtrationsergebnis.

So konnte bewiesen werden, dass Kieselguren eine von der Filtration (Siebwirkung) unabhängige Klärwirkung aufweisen. Diese wird vor allem durch die vorherrschende Diatomeenart bestimmt.

Die Ergebnisse beweisen, dass die entwickelte Modelllösung ausreichend sensitiv reagiert und auch für die kombinierte Bewertung des Filtrations- und Klärverhaltens von Filterhilfsmitteln und damit für die Entwicklung standardisierbarer neuer Messmethoden geeignet ist. Diese neuen Methoden bieten die Grundlage für neue Rahmenspezifikationen für Filterhilfsmittel, die dem Filtrationspraktiker die Auswahl des für seine Bedürfnisse geeignetsten Filterhilfsmittels ermöglicht.

Die Modelllösung bietet weiterhin die Möglichkeit, durch Variation des Verhältnisses von Proteinen zu Gerbstoffen unterschiedliche Trubpartikelgrößen zu simulieren und den Einfluss dieser auf die Stabilisierungswirkung von Kieselgelen zu untersuchen.

Die daraus resultierenden Ergebnisse werden die Grundlage für die Entwicklung und Herstellung von Kieselgelen sein, die für den speziellen Anwendungsfall "maßgeschneidert" sind, wobei die Modelllösung für die prozessbegleitende Qualitätskontrolle dieser neuen Stabilisierungsmittel eingesetzt werden kann.

7. Zusammenfassung

Am Fachgebiet Grundlagen der Gärungs- und Getränketechnologie der TU Berlin werden im Rahmen einer Auftragsforschung für die Chemiewerk Bad Köstritz GmbH seit Oktober 1994 neuartige modifizierte Kieselsole im Hinblick auf ihre Wirksamkeit bei der Bierklärung bzw. –stabilisierung untersucht und getestet.

Nach ersten, umfangreichen Versuchen im Labormaßstab wurde deutlich, dass herkömmliche Methoden der Brauereianalytik für eine Bewertung der Klärwirkung der Kieselsole im Bier nicht geeignet sind.

Weiterhin fehlten analytische Methoden, die es erlauben, mittels empirisch ermittelter Richtwerte Aussagen darüber zu machen, ob eine Klärung mit Kieselöl für das betreffende Bier überhaupt sinnvoll ist. Dazu muss das Lagerbier vor der Filtration mit geringem zeitlichen und materiellen Aufwand untersucht werden, um festzustellen, ob es sich bei den die Filtrierbarkeit und die kolloidale Stabilität negativ beeinflussenden Trubstoffen wirklich um feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Komplexe handelt.

Hinzu kam, dass sich positive Ergebnisse des Einsatzes definierter Kieselölmodifizierungen im Betriebsmaßstab, aber auch im Labormaßstab, nicht verifizieren ließen.

Wissenschaftlich fundierte Kenntnisse über die Wirkungsweise der Kieselsole sowie über mögliche Einflussfaktoren auf das Klärergebnis waren nur in geringem Umfang vorhanden.

So scheiterten auch eigene Anstrengungen, Aussagen zum Einfluss von Kieselölmodifizierungen, bierseitigen Parametern und der Dosage statistisch abzusichern, immer wieder an der Versuchsmethodik, vor allem aber an der Probenmatrix Bier.

Die kolloidale Zusammensetzung und die Qualität des Bieres schwankt stark in Abhängigkeit der Rohstoffqualität, Rezeptur oder Technologie. Dies betrifft nicht nur unterschiedliche Produktionschargen. Auch innerhalb derselben Probe werden durch verschiedene Einflüsse, wie Luftsauerstoff und Schichtungen im Keg oder Tank, Schwankungen messbar. Alterungs- und sauerstoffbedingte kolloidale Veränderungen schließen reproduzierbare Ergebnisse von Filtrations- bzw. Klärversuchen über einen längeren Zeitraum mit dem gleichen Unfiltrat aus.

Um den Einfluss bierspezifischer Parameter auf das Klärverhalten von Kieselolen zu untersuchen, fehlten eine reproduzierbar herstellbare Modelllösung sowie eine Versuchsanstellung, die vergleichbare Versuchsbedingungen ermöglicht.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen, die die Basis der vorliegenden Arbeit bilden, standen deshalb

- die Erarbeitung standardisierter Methoden zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit von Lagerbieren im Hinblick auf den wirksamen Einsatz von Kieselolpräparaten als Klär- und Stabilisierungsmittel
- die Entwicklung standardisierter Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselolen auf Basis einer Modelltrübungssuspension, die möglichst auch auf andere Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel übertragbar sind sowie
- die Optimierung der Klärung und Stabilisierung mit Kieselolen unter Berücksichtigung möglicher Einflussfaktoren unter Verwendung der erarbeiteten Methoden.

Im Hinblick auf die Erarbeitung standardisierter Methoden zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit von Lagerbieren wurden vor allem analytische Schnellmethoden getestet.

Es entstand ein Filtrierbarkeits- und Stabilitätsscheck in Form eines Programmablaufplanes, der es ermöglicht, die Ursachen von Filtrations- und Stabilitätsproblemen schnell aufzudecken und ebenso schnell mit geeigneten Maßnahmen reagieren zu können. Wesentliche Biereigenschaften und Problemgruppen werden berücksichtigt und entsprechende Richtwerte vorgegeben.

Vor allem bei mittels Tannometer ermittelten Kältetrübungen > 70 EBC ist eine Klärung mit Kieselol vor allem im Hinblick auf die Glanzfeinheit und die kolloidale Stabilität angezeigt.

Im weiteren Verlauf der Forschungsarbeiten gelang es, eine Modelllösung zu entwickeln, die generell den Anforderungen für standardisierte Verfahren zur Beurteilung der Klärwirkung von Kieselolen und anderen Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln gerecht wird. Bier als Probenmatrix konnte durch diese Modelltrübe ersetzt werden, wodurch verifizierbare Untersuchungen über einen längeren Zeitraum möglich wurden.

Diese Modelltrübungssuspension

- enthält feindisperse, kälteinstabile Verbindungen in Molekülgrößen im Schwankungsbereich des Bieres
- ist einfach und reproduzierbar aus verfügbaren Laborchemikalien herstellbar und
- reagiert auch hinsichtlich Forciertests (z.B. Alkohol- Kältetest) wie ein Bier.

Für die Beurteilung von Stabilisierungsmaßnahmen mit Kieselolen oder Kieselgelen, aber auch für die Beurteilung der Klärschärfe (und des Adsorptionsvermögens) von Filterhilfsmitteln und Tiefenfilterschichten, speziell wenn es um die Reduzierung der die Verbrauchsfrist der Biere herabsetzenden feindispersen Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen geht, ist die Modellsuspension geeignet.

Da die Modelllösung reproduzierbar herstellbar ist, bietet sie die Möglichkeit, standardisierbare Prüfmethode für Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmittel auf der Basis von Schnellmethoden (Forciertests) wie zum Beispiel der Bestimmung des Kaltwertes mit dem Tannometer der Firma PFEUFFER zu entwickeln.

Zur Beurteilung des Filtrationsverhaltens von Filterhilfsmitteln oder Tiefenfilterschichten bei schwer filtrierbaren Bieren ist die Möglichkeit eines Zusatzes von z.B. Hefen, Kühltrub und/oder β -Glucanen zu prüfen, da die Modelllösung zum gegenwärtigen Stand die Filtrierbarkeit eines sehr gut filtrierbaren Bieres aufweist.

Zusätzlich sollte im Hinblick auf standardisierte Prüfmethode für Filterhilfsmittel das Volumen und die Filtrationszeit für die Laboranschwemmfiltration erhöht werden, um die Sensivität der Laboranschwemmfiltration weiter zu erhöhen. Über Linearisierungsverfahren sind dann aussagekräftige Werte für die Filtrierbarkeit (m_{MAX}) bestimmbar.

Die in der Modelllösung enthaltenen feindispersen Trubpartikel sind zu klein, um durch den Filterkuchen bei der Filtration zurückgehalten zu werden. Dies bedeutet, dass bei einer ausreichend kalten und langen Lagerung Filtrationsprobleme nicht auf **feindisperse** Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen bzw. empfindliche Proteine zurückzuführen sind, denn die Herausnahme dieser Stoffgruppen durch eine Klärung mit Kieselol bewirkt keine signifikante Verbesserung der Filtrierbarkeit. Die genannten Ver-

bindungen können jedoch an komplexen Trübungsverbindungen beteiligt sein, die unter Umständen die Filtrationseigenschaften negativ beeinflussen können.

Mehrfach wurde nach Zusatz von Kieselsole und Kieselsolegemischen eine Verschlechterung der Filtrierbarkeit nachgewiesen. Ursache hierfür sind kleine Flocken des gebildeten Kieselsoleagglomerates, die sich wie ein Film an den Glasoberflächen der Klärsäulen bzw. der Probeflaschen anlagern, beim Probeziehen mit dem sinkenden Flüssigkeitsspiegel mitgerissen werden und die Anschwemmschicht verblocken. Diese, durch den labortechnischen Aufbau bedingten Probleme waren nicht zu vermeiden, sind aber unter großtechnischen Bedingungen zu vernachlässigen.

Es gibt signifikante Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den Kaltwerten nach der Klärung und den Kaltwerten der filtrierten Modelllösungen. Daraus folgt, dass der Zusatz von Kieselsole durch die signifikante Reduzierung feindisperser Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen zu einer Beschleunigung und Verbesserung der Vorklärung des Unfiltrats führt, wodurch auch im Filtrat deutlich bessere kolloidale Stabilitäten erreicht werden können und die Mindesthaltbarkeit erhöht wird. Um den geforderten Richtwert von < 35 EBC (Annemüller & Schnick, 1998) im Filtrat zu erreichen, darf nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen der Kaltwert im Unfiltrat maximal 70 bis 75 EBC betragen.

Für die Mehrzahl der untersuchten, mit Kieselsole behandelten Modelllösungen konnte ein signifikanter Einfluss der beiden unabhängigen Faktoren pH-Wert und Modifizierung des zugesetzten Kieselsoles auf das Klärerergebnis, gemessen am Kaltwert nach der Klärung, nachgewiesen werden.

Dabei erzielten kationisch modifizierte Kieselsole bei pH-Werten $\leq 4,2$ die besten Klärerergebnisse.

Als optimales Wirkungsspektrum für anionische Kieselsole konnten pH-Werte $> 4,2$; vorzugsweise pH-Werte zwischen 4,4 und 4,6 ermittelt werden.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen sind Kieselsole mit größerer spezifischer Oberfläche aluminatmodifizierten Kieselsole mit vergleichsweise kleinerer spezifischer Oberfläche vorzuziehen.

Die zeitlich kurz versetzte Zugabe anionischen und kationischen Kieselsoles kann Anwendern empfohlen werden, bei denen starke Schwankungen im Bier-pH auftre-

ten und die keine Maßnahmen zur Steuerung des pH-Wertes ergreifen. Allerdings sind hierbei vergleichsweise mittelmäßige Klärergebnisse einzukalkulieren.

Die Entwicklung eines kationischen Kiesel sols mit großer spezifischer Oberfläche könnte besonders für den Einsatz im pH-Bereich um 4,2 eine Innovation bedeuten.

Ein statistisch abgesicherter Nachweis für den Einfluss des Ionengehaltes der Modelllösungen auf das Klärverhalten unterschiedlich modifizierter Kieselsole kann mit der Ausnahme von Kiesel solmischungen mit einem vergleichsweise hohem Gehalt der kationischen Komponente nicht erbracht werden.

Eine deutliche Verbesserung der Filtrierbarkeit durch Zusatz von Kiesel solen als Klärhilfe konnte auch in dieser Versuchsreihe nicht erreicht werden.

Wird der Kaltwert nach der Filtration als entscheidendes Kriterium für die kolloidale Stabilität betrachtet, so sind nur für kleinteilige Kiesel sole sicher positive Klärerfolge zu erwarten.

Während hinsichtlich des Kaltwertes nach der Klärung und hinsichtlich der Filtrierbarkeit keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kiesel solen und Kiesel solmischungen nachgewiesen werden konnten, sind es letztlich wieder kleinteilige Sole, die beeinflusst von Klärung und Filtration (Kaltwert nach der Filtration) die höchsten kolloidalen Stabilitäten bewirken. Dabei ist mit einer höheren Dosage auch eine größere Stabilität verbunden.

Mischungen anionischer und kationischer Kiesel sole weisen dagegen Vorteile bei geringeren Dosagen auf, wobei höhere Dosagen vor allem unter Laborbedingungen einen negativen Einfluss auf die Filtrierbarkeit haben.

Für die untersuchten, mit Kiesel sol behandelten Betriebsbiere konnte analog zu den Versuchen mit Modelllösungen ein signifikanter Einfluss des Bier-pH-Wertes nachgewiesen werden.

Mischungen mit kationisch modifizierten Kiesel sole tendieren vor allem im niederen pH-Bereich zu befriedigenden Ergebnissen, je höher der Anteil kationischen Sols in der Mischung ist.

Als optimales Wirkungsspektrum für anionische Kiesel sole konnten Bier-pH-Werte > 4,4 bestätigt werden. Hierbei sind nach den vorliegenden Untersuchungsergebnis-

sen Kieselsole mit größerer spezifischer Oberfläche aluminatmodifizierten Kieselsole mit vergleichsweise kleinerer spezifischer Oberfläche im höheren pH-Bereich vorzuziehen.

Die Entwicklung eines kationischen Kieselols mit großer spezifischer Oberfläche ist besonders für den Einsatz im pH-Bereich $< 4,4$ zu prüfen

Einen statistisch abgesicherter Einfluss der Modifizierung der zugesetzten Kieselsole auf die Filtrierbarkeit der Betriebsbiere konnte in Analogie zu den Versuchen mit Modellösungen nicht festgestellt werden. Damit gibt es immer mehr Hinweise darauf, dass feindisperse Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen möglicherweise zu klein sind, um Filtrationsprobleme zu verursachen, da ihre Reduzierung ohne messbaren Einfluss auf die Filtration bleibt. Durch Agglomerate der Kieselsole wird unter Laborbedingungen in vielen Fällen eher eine Verschlechterung der Filtrierbarkeit erreicht.

Generell kann gefolgert werden, dass sich die Zugabe von Kieselol positiv auf die kolloidale Stabilität auswirkt, auf die Filtrierbarkeit (unter Laborbedingungen) jedoch nicht.

Vor allem bei Unfiltraten mit Kaltwerten > 70 EBC ist entsprechend des gemessenen pH-Wertes eine Klärung mit modifizierten Kieselolen angezeigt.

Es wird empfohlen, auf Basis der Modellösung zu prüfen, welchen Einfluss die Zugabe von Kieselol auf andere, in Abhängigkeit von Rohstoffen und Technologie variierende, Faktoren, vor allem auf Heißtrub- und Kühltrubpartikel wirkt.

Verbesserungen der Filtrierbarkeit durch Zusatz von Kieselolen, wie sie aus einigen Brauereien berichtet werden, sind möglicherweise auf die Reduzierung der oben genannten Verbindungen zurückzuführen.

8. Literaturverzeichnis

Anger, M. (1983). Dissertationsschrift, TU-Berlin, Fachbereich 115.

Annemüller, G. (1987). Prozess- und Qualitätskontrolle für Gärungstechnologen. Malz- und Brauindustrie Teil III. 35-54.

Annemüller, G. (1991). Über die Filtrierbarkeit des Bieres - Beurteilung und Einfluss der Inhaltsstoffe. Monatsschrift für Brauwissenschaft, 44, 64-72.

Annemüller, G.; Schnick, T. (1996). Kieselsole – Untersuchungen zu ihrer Modifizierung und Wirksamkeit im Bier mit dem Ziel der Verbesserung der Filtrierbarkeit und der kolloidalen Stabilität. Abschlussbericht zum AiF – Projekt mit der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH.

Annemüller, G.; Schnick, T. (1998). Ein Vorschlag für einen Filtrierbarkeits- und Stabilitäts-Check im unfiltrierten Lagerbier. Brauwelt, Nr. 45, 2128-2135.

Annemüller, G.; Schnick, T. (1999). Entwicklung von Kieselsole für die Bierklärung und ihre anwendungsorientierte Applikation. Zwischenbericht zum ProInno - Projekt mit der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH.

Asano, K.; Shinagawa, K.; Hashimoto, N. (1982). Characterization of haze-forming Proteins of Beer and their Roles in Chill Haze Formation. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 40, 147-154.

Batchvarov, V.; Chapon, L. (1985). Vorausbestimmung der kolloidalen Bierhaltbarkeit (Teil 1). Monatsschrift für Brauwissenschaft, 38, 331-342.

Batchvarov, V.; Chapon, L. (1986). Vorausbestimmung der kolloidalen Bierhaltbarkeit (Teil 2 und 3). Monatsschrift für Brauwissenschaft, 39, 143-149 und 188-192.

Begzsuren, E. (2000). Untersuchungen zur Entwicklung einer definierten Standardtrübungssuspension zur Beurteilung des Filtrations-, Klär- und Stabilisierungsverhaltens von Filterhilfs-, Klär- und Stabilisierungsmitteln. Diplomarbeit, TU-Berlin, FB 15, FG 13.

Chapon, L. (1968). Wissenswertes über die Kältetrübung des Bieres. Brauwelt, 108, 1769-1775.

Chapon, L. (1993). Der Begriff Tannoide. Monatschrift für Brauwissenschaft, 46, 263-279.

Chapon, L.; Kretschmer, K. F.; Lie, S.; Kretschmer, H.; Erber, H.-I.; Kretschmann, W. (1994). Entwicklung der Untergärung im Zusammenhang mit dem Tannoide-Problem bei hellen Bieren. Brauwelt, Nr. 44, 2345-2352.

Eschenbrenner, M. (2000). Erarbeitung standardisierbarer Methoden zur Beurteilung der Wirkung von Klär- und Stabilisierungsmitteln. Diplomarbeit, TU-Berlin, FB 15, FG 13.

Esser, K. D. (1972). Zur Messung der Filtrierbarkeit. Monatschrift für Brauerei, 25, 145-151.

Iler, R. K. (1979). The Chemistry of Silica. John Wiley & Sons Inc.

Kretschmer, K. F. (1988). Stiefkind Reduktonkraft. Brauindustrie, Nr.8, 796-800.

Lindemann, B. (1998). Bewertung der Kieselgur als Hilfsmittel zur Bierfiltration. Brauereiforum, Nr. 7, 198-201.

Lindemann, B.; Fontaine, J.; Krüger, E. (1991). Der Einfluss filtrationshemmender Stoffe auf die Vorhersage der Filtrierbarkeit des Bieres. Monatschrift für Brauwissenschaft, 44, 336-340 und 378-381.

McMurrough, I.; Kelly, R.; Byrne, J. (1992). Effect of the Removal of sensitive Proteins and Proanthocyanidins on the colloidal Stability of Lager Beer. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 50, 67-76.

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

Outtrup, H.; Fogh, R.; Schaumburg, K. (1987). The Interaction between Proanthocyanidins and Peptids. Proceedings, EBC 21st Congress, Madrid 1987, 583-590.

Pfenninger, H. (1987). Die kolloidale Stabilität - ein wichtiges Kriterium von Bier. Brauerei-Rundschau, 98, 129-152.

Raible, K.; Heinrich, T.; Birk, W. (1985). Behandlung der heißen Ausschlagwürze mit Kieselsol. Brauwelt, Nr. 13, 540-546.

Raible, K.; Mohr, U.-H.; Bantleon, H.; Heinrich, T. (1983). Kiesel säuresol - ein Bierstabilisierungsmittel zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften von Bier. Monatschrift für Brauwissenschaft, 36, 76-82 und 113-119.

Schnick, T; Annemüller, G. (2001). Entwicklung einer Modelltrübungssuspension. Brauwelt, Nr. 15/16, 564-569.

Schnick, T; Annemüller, G.; Assmann, E.; Hippe, L. (1998). Kieselsole als Klär- und Stabilisierungsmittel bei der Bierherstellung. Brauwelt, Nr. 10/11, 390-396.

Schur, F. (1987). Rolle der Polyphenole beim Brauen. Brauerei-Rundschau, 98, 37-60.

Siebert, K. J.; Carrasco, A.; Lynn, P. Y. (1996*). Formation of Polyphenol-Protein Interactions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 1997-2005.

Siebert, K. J.; Lynn, P. Y. (1997). Mechanisms of Beer Colloidal Stabilization. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 55, 73-78.

Siebert, K. J.; Lynn, P. Y. (1997*). Mechanisms of Adsorbent Action in Beverage Stabilization. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 4275-4280.

Siebert, K. J.; Lynn, P. Y. (1998). Comparison of Polyphenol Interactions with Polyvinylpolypyrrolidone and Haze-Active Protein. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 56, 24-31.

Siebert, K. J.; Lynn, P. Y. (1999). The Effect of Protein and Polyphenol Concentrations on Haze Particle Size. <http://www.confex2.com/ift/99annual/abstracts/4146.htm>.

Siebert, K. J.; Troukhanova, N. V.; Lynn, P. Y. (1996). Nature of Polyphenol-Protein Interactions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 80-85.

Siebert, K. J. (1999). Effects of Protein-Polyphenol Interactions on Beverage Haze, Stabilization and Analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47, 353-362.

9. Anlagen

9.1 Klärverhalten modifizierter Kieselsole und Kieselolgemische in Abhängigkeit des pH-Wertes der Modellsuspension

9.1.1 Rohdaten: Kaltwerte [EBC]

	pH 4,2									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsole	124	118	121,0	4,2	121	114	117,5	4,9	119,3	2,5
-AM/+1zu1	114,1	107	110,6	5,0	91,7	103	97,4	8,0	104,0	9,3
-AM/+3zu1	112	104	108,0	5,7	100	105	102,5	3,5	105,3	3,9
-AM	92,8	97,8	95,3	3,5	82,6	91,4	87,0	6,2	91,2	5,9
-kleinteilig	85	94,2	89,6	6,5	83	75,6	79,3	5,2	84,5	7,3
+	85	85,4	85,2	0,3	85,8	75,6	80,7	7,2	83,0	3,2

	pH 4,4									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsole	113	115	114,0	1,4	121	123	122,0	1,4	118,0	5,7
-AM/+1zu1	101	93,2	97,1	5,5	75,8	93,1	84,5	12,2	90,8	8,9
-AM/+3zu1	86,4	83,4	84,9	2,1	86,6	81,4	84,0	3,7	84,5	0,6
-AM	81,9	75,2	78,6	4,7	79,5	80,8	80,2	0,9	79,4	1,1
-kleinteilig	72,5	72,8	72,7	0,2	78	74,8	76,4	2,3	74,5	2,7
+	86,1	87,2	86,7	0,8	92	90,5	91,3	1,1	89,0	3,3

	pH 4,6									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsole	121	124	122,5	2,1	113	119	116,0	4,2	119,3	4,6
-AM/+1zu1	91,3	99,1	95,2	5,5	99,9	95,8	97,9	2,9	96,5	1,9
-AM/+3zu1	93,4	96,4	94,9	2,1	88,1	89,8	89,0	1,2	91,9	4,2
-AM	80,9	87,4	84,2	4,6	64,6	68,4	66,5	2,7	75,3	12,5
-kleinteilig	69,2	71,6	70,4	1,7	69,7	66,5	68,1	2,3	69,3	1,6
+	102	97,6	99,8	3,1	98,1	91,1	94,6	4,9	97,2	3,7

9.1.2 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolzusatz

	pH 4,2										
	Messung 1				Messung 2				GESAMT		
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	
-AM/+1zu1	8,0	9,3	8,7	0,9	24,2	9,6	16,9	10,3	12,8	5,9	
-AM/+3zu1	9,7	11,9	10,8	1,5	17,4	7,9	12,6	6,7	11,7	1,3	
-AM	25,2	17,1	21,1	5,7	31,7	19,8	25,8	8,4	23,5	3,3	
-kleinteilig	31,5	20,2	25,8	8,0	31,4	33,7	32,5	1,6	29,2	4,8	
+	31,5	27,6	29,5	2,7	29,1	33,7	31,4	3,2	30,5	1,3	

	pH 4,4										
	Messung 1				Messung 2				GESAMT		
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	
-AM/+1zu1	10,6	19,0	14,8	5,9	37,4	24,3	30,8	9,2	22,8	11,3	
-AM/+3zu1	23,5	27,5	25,5	2,8	28,4	33,8	31,1	3,8	28,3	4,0	
-AM	27,5	34,6	31,1	5,0	34,3	34,3	34,3	0,0	32,7	2,3	
-kleinteilig	35,8	36,7	36,3	0,6	35,5	39,2	37,4	2,6	36,8	0,8	
+	23,8	24,2	24,0	0,3	24,0	26,4	25,2	1,7	24,6	0,9	

	pH 4,6										
	Messung 1				Messung 2				GESAMT		
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	
-AM/+1zu1	25	20	22,3	3,2	12	19	15,5	5,6	18,9	4,8	
-AM/+3zu1	23	22	22,5	0,4	22	25	23,3	1,8	22,9	0,5	
-AM	33	30	31,3	2,6	43	43	42,7	0,2	37,0	8,0	
-kleinteilig	43	42	42,5	0,4	38	44	41,2	4,1	41,9	0,9	
+	16	21	18,5	4,0	13	23	18,3	7,3	18,4	0,1	

9.1.3 Rohdaten: Kaltwerte nach der Filtration [EBC]

	pH 4,2									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	81	79	80,0	1,4	73,8	77,1	75,5	2,3	77,7	3,2
-AM/+1zu1	76,3	80,5	78,4	3,0	78,2	79,9	79,1	1,2	78,7	0,5
-AM/+3zu1	77,9	82,4	80,2	3,2	77,1	79,1	78,1	1,4	79,1	1,4
-AM	76,9	85	81,0	5,7	76,9	77,6	77,3	0,5	79,1	2,6
-kleinteilig	65,9	70,6	68,3	3,3	57,6	66,1	61,9	6,0	65,1	4,5
+	63,8	69,3	66,6	3,9	60,5	68,3	64,4	5,5	65,5	1,5

	pH 4,4									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	84,3	85,4	84,9	0,8	84,1	78,4	81,3	4,0	83,1	2,5
-AM/+1zu1	61,8	69,8	65,8	5,7	66,1	69,2	67,7	2,2	66,7	1,3
-AM/+3zu1	60,3	67,9	64,1	5,4	78	70,1	74,1	5,6	69,1	7,0
-AM	65,1	57,1	61,1	5,7	83,1	65,4	74,3	12,5	67,7	9,3
-kleinteilig	53,8	53,6	53,7	0,1	55,3	58	56,7	1,9	55,2	2,1
+	65,7	63,3	64,5	1,7	65,1	64,5	64,8	0,4	64,7	0,2

	pH 4,6									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	89,2	88	88,6	0,8	91,8	93,5	92,7	1,2	90,6	2,9
-AM/+1zu1	85,9	79,3	82,6	4,7	80,8	82,2	81,5	1,0	82,1	0,8
-AM/+3zu1	81,7	83,1	82,4	1,0	75,8	85,1	80,5	6,6	81,4	1,4
-AM	75,2	74,5	74,9	0,5	59,1	55,4	57,3	2,6	66,1	12,4
-kleinteilig	47,2	48,4	47,8	0,8	51,7	46	48,9	4,0	48,3	0,7
+	88,7	86,8	87,8	1,3	80,8	83,8	82,3	2,1	85,0	3,9

9.1.4 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes der mit Kieselol geklärten Modellösungen nach der Filtration gegenüber der Modelllösung ohne Kieselolzusatz nach der Filtration

	pH 4,2									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	5,8	-1,9	2,0	5,4	-6,0	-3,6	-4,8	1,6	-1,4	4,8
-AM/+3zu1	3,8	-4,3	-0,2	5,7	-4,5	-2,6	-3,5	1,3	-1,9	2,3
-AM	5,1	-7,6	-1,3	8,9	-4,2	-0,6	-2,4	2,5	-1,8	0,8
-kleinteilig	18,6	10,6	14,6	5,7	22,0	14,3	18,1	5,4	16,4	2,5
+	21,2	12,3	16,8	6,3	18,0	11,4	14,7	4,7	15,7	1,4

	pH 4,4									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	26,7	18,3	22,5	6,0	21,4	11,7	16,6	6,8	19,5	4,2
-AM/+3zu1	28,5	20,5	24,5	5,6	7,3	10,6	8,9	2,4	16,7	11,0
-AM	22,8	33,1	28,0	7,3	1,2	16,6	8,9	10,9	18,4	13,5
-kleinteilig	36,2	37,2	36,7	0,7	34,2	26,0	30,1	5,8	33,4	4,6
+	22,1	25,9	24,0	2,7	22,6	17,7	20,2	3,4	22,1	2,7

	pH 4,6									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	4	10	6,8	4,4	12	12	12,0	0,1	9,4	3,7
-AM/+3zu1	8	6	7,0	2,0	17	9	13,2	6,0	10,1	4,4
-AM	16	15	15,5	0,3	36	41	38,2	3,6	26,9	16,0
-kleinteilig	47	45	46,0	1,5	44	51	47,2	5,0	46,6	0,8
+	1	1	1,0	0,6	12	10	11,2	1,1	6,1	7,2

9.1.5 Rohdaten: Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit

	pH 4,2									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselöl	40,4	39,2	39,8	0,8	38,1	38,2	38,2	0,1	39,0	1,2
-AM/+1zu1	40,5	41,5	41,0	0,7	38,1	37,3	37,7	0,6	39,4	2,3
-AM/+3zu1	41,6	41,1	41,4	0,4	39,6	36,8	38,2	2,0	39,8	2,2
-AM	41,6	38,9	40,3	1,9	37,3	38,3	37,8	0,7	39,0	1,7
-kleinteilig	39,5	38,4	39,0	0,8	38,5	38,6	38,6	0,1	38,8	0,3
+	34,5	36,1	35,3	1,1	36	36,2	36,1	0,1	35,7	0,6

	pH 4,4									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselöl	33,6	37,2	35,4	2,5	33,4	33,1	33,3	0,2	34,3	1,5
-AM/+1zu1	37	40,5	38,8	2,5	35,9	34	35,0	1,3	36,9	2,7
-AM/+3zu1	35,8	40,7	38,3	3,5	35,7	36,4	36,1	0,5	37,2	1,6
-AM	37,8	37,4	37,6	0,3	34,8	33,3	34,1	1,1	35,8	2,5
-kleinteilig	37,1	38,2	37,7	0,8	34	33,7	33,9	0,2	35,8	2,7
+	31,9	38,3	35,1	4,5	33,2	32,7	33,0	0,4	34,0	1,5

	pH 4,6									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselöl	37,9	36,1	37,0	1,3	38,1	38	38,1	0,1	37,5	0,7
-AM/+1zu1	34,8	38,9	36,9	2,9	38,1	38,5	38,3	0,3	37,6	1,0
-AM/+3zu1	35,6	38,3	37,0	1,9	39	36,5	37,8	1,8	37,4	0,6
-AM	41,1	40,3	40,7	0,6	35	35,2	35,1	0,1	37,9	4,0
-kleinteilig	39,6	37,4	38,5	1,6	39,5	39,8	39,7	0,2	39,1	0,8
+	39,9	38,1	39,0	1,3	38,7	37,2	38,0	1,1	38,5	0,7

9.1.6 Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit – prozentuale Erhöhung des Anstieges gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolzusatz

	pH 4,2									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	-0,2	-5,9	-3,1	4,0	0,0	2,4	1,2	1,7	-0,9	3,0
-AM/+3zu1	-3,0	-4,8	-3,9	1,3	-3,9	3,7	-0,1	5,4	-2,0	2,7
-AM	-3,0	0,8	-1,1	2,6	2,1	-0,3	0,9	1,7	-0,1	1,4
-kleinteilig	2,2	2,0	2,1	0,1	-1,0	-1,0	-1,0	0,0	0,5	2,3
+	14,6	7,9	11,3	4,7	5,5	5,2	5,4	0,2	8,3	4,2

	pH 4,4									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	-10,1	-8,9	-9,5	0,9	-7,5	-2,7	-5,1	3,4	-7,3	3,1
-AM/+3zu1	-6,5	-9,4	-8,0	2,0	-6,9	-10,0	-8,4	2,2	-8,2	0,3
-AM	-12,5	-0,5	-6,5	8,5	-4,2	-0,6	-2,4	2,5	-4,5	2,9
-kleinteilig	-10,4	-2,7	-6,6	5,5	-1,8	-1,8	-1,8	0,0	-4,2	3,4
+	5,1	-3,0	1,1	5,7	0,6	1,2	0,9	0,4	1,0	0,1

	pH 4,6									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	8	-8	0,2	11,3	0	-1	-0,7	0,9	-0,2	0,6
-AM/+3zu1	6	-6	0,0	8,6	-2	4	0,8	4,5	0,4	0,6
-AM	-8	-12	-10,0	2,3	8	7	7,8	0,5	-1,1	12,6
-kleinteilig	-4	-4	-4,0	0,6	-4	-5	-4,2	0,8	-4,1	0,1
+	-5	-6	-5,4	0,2	-2	2	0,3	2,6	-2,6	4,0

9.2 Klärverhalten modifizierter Kieselsole und Kieselolgemische in Abhängigkeit der Ionen-Konzentration der Modellsuspension

9.2.1 Rohdaten: Kaltwerte [EBC]

	Puffer									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselol	124	118	121,0	4,2	121	114	117,5	4,9	119,3	2,5
-AM/+1zu1	114,1	107	110,6	5,0	91,7	103	97,4	8,0	104,0	9,3
-AM/+3zu1	112	104	108,0	5,7	100	105	102,5	3,5	105,3	3,9
-AM	92,8	97,8	95,3	3,5	82,6	91,4	87,0	6,2	91,2	5,9
-kleinteilig	85	94,2	89,6	6,5	83	75,6	79,3	5,2	84,5	7,3

	Brandenburg									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselol	64,5	63,4	64,0	0,8	77,9	78,9	78,4	0,7	71,2	10,2
-AM/+1zu1	52,8	50,8	51,8	1,4	65,5	68,5	67,0	2,1	59,4	10,7
-AM/+3zu1	46,1	48,3	47,2	1,6	75,1	85,7	80,4	7,5	63,8	23,5
-AM	48,5	45,9	47,2	1,8	75,6	67	71,3	6,1	59,3	17,0
-kleinteilig	47	46,5	46,8	0,4	78,2	82,5	80,4	3,0	63,6	23,8

	Gerolstein									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselol	98,6	91,6	95,1	4,9	96,4	93	94,7	2,4	94,9	0,3
-AM/+1zu1	75,6	74,7	75,2	0,6	69,8	71,7	70,8	1,3	73,0	3,1
-AM/+3zu1	84,4	80,1	82,3	3,0	74,3	70,7	72,5	2,5	77,4	6,9
-AM	70,2	74,7	72,5	3,2	69	68,1	68,6	0,6	70,5	2,8
-kleinteilig	65,5	74,9	70,2	6,6	78	77,3	77,7	0,5	73,9	5,3

9.2.2 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolzusatz

	Puffer									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	8,0	9,3	8,7	0,9	24,2	9,6	16,9	10,3	12,8	5,9
-AM/+3zu1	9,7	11,9	10,8	1,5	17,4	7,9	12,6	6,7	11,7	1,3
-AM	25,2	17,1	21,1	5,7	31,7	19,8	25,8	8,4	23,5	3,3
-kleinteilig	31,5	20,2	25,8	8,0	31,4	33,7	32,5	1,6	29,2	4,8

	Brandenburg									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	18,1	19,9	19,0	1,2	15,9	13,2	14,5	1,9	16,8	3,2
-AM/+3zu1	28,5	23,8	26,2	3,3	3,6	-8,6	-2,5	8,6	11,8	20,3
-AM	24,8	27,6	26,2	2,0	3,0	15,1	9,0	8,6	17,6	12,2
-kleinteilig	27,1	26,7	26,9	0,3	-0,4	-4,6	-2,5	3,0	12,2	20,8

	Gerolstein									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	23	18	20,9	3,4	28	23	25,2	3,3	23,1	3,1
-AM/+3zu1	14	13	13,5	1,3	23	24	23,5	0,7	18,5	7,1
-AM	29	18	23,6	7,3	28	27	27,6	1,2	25,6	2,8
-kleinteilig	34	18	25,9	10,8	19	17	18,0	1,6	21,9	5,6

9.2.3 Rohdaten: Kaltwerte nach der Filtration [EBC]

	Puffer									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	81	79	80,0	1,4	73,8	77,1	75,5	2,3	77,7	3,2
-AM/+1zu1	76,3	80,5	78,4	3,0	78,2	79,9	79,1	1,2	78,7	0,5
-AM/+3zu1	77,9	82,4	80,2	3,2	77,1	79,1	78,1	1,4	79,1	1,4
-AM	76,9	85	81,0	5,7	76,9	77,6	77,3	0,5	79,1	2,6
-kleinteilig	65,9	70,6	68,3	3,3	57,6	66,1	61,9	6,0	65,1	4,5

	Brandenburg									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	37,2	40,6	38,9	2,4	45,6	54,7	50,2	6,4	44,5	8,0
-AM/+1zu1	34,6	26,7	30,7	5,6	50,1	48,8	49,5	0,9	40,1	13,3
-AM/+3zu1	34,1	34,1	34,1	0,0	50,3	46	48,2	3,0	41,1	9,9
-AM	37,2	33,7	35,5	2,5	52,1	52,9	52,5	0,6	44,0	12,1
-kleinteilig	26,6	28,1	27,4	1,1	46,4	50,2	48,3	2,7	37,8	14,8

	Gerolstein									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	57,7	64,8	61,3	5,0	62,9	56,3	59,6	4,7	60,4	1,2
-AM/+1zu1	54,5	51,4	53,0	2,2	63,9	66,3	65,1	1,7	59,0	8,6
-AM/+3zu1	48,5	62,4	55,5	9,8	50,2	52,1	51,2	1,3	53,3	3,0
-AM	53,2	48,2	50,7	3,5	58	49	53,5	6,4	52,1	2,0
-kleinteilig	48	45,8	46,9	1,6	52,1	49,3	50,7	2,0	48,8	2,7

9.2.4 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes der mit Kieselol geklärten Modellösungen nach der Filtration gegenüber der Modelllösung ohne Kieselolzusatz nach der Filtration

	Puffer									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	5,8	-1,9	2,0	5,4	-6,0	-3,6	-4,8	1,6	-1,4	4,8
-AM/+3zu1	3,8	-4,3	-0,2	5,7	-4,5	-2,6	-3,5	1,3	-1,9	2,3
-AM	5,1	-7,6	-1,3	8,9	-4,2	-0,6	-2,4	2,5	-1,8	0,8
-kleinteilig	18,6	10,6	14,6	5,7	22,0	14,3	18,1	5,4	16,4	2,5

	Brandenburg									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	7,0	34,2	20,6	19,3	-9,9	10,8	0,5	14,6	10,5	14,3
-AM/+3zu1	8,3	16,0	12,2	5,4	-10,3	15,9	2,8	18,5	7,5	6,6
-AM	0,0	17,0	8,5	12,0	-14,3	3,3	-5,5	12,4	1,5	9,9
-kleinteilig	28,5	30,8	29,6	1,6	-1,8	8,2	3,2	7,1	16,4	18,7

	Gerolstein									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	6	21	13,1	10,7	-2	-18	-9,7	11,4	1,7	16,1
-AM/+3zu1	16	4	9,8	8,7	20	7	13,8	9,0	11,8	2,8
-AM	8	26	16,7	12,6	8	13	10,4	3,7	13,5	4,5
-kleinteilig	17	29	23,1	8,8	17	12	14,8	3,3	18,9	5,8

9.2.5 Rohdaten: Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit

	Puffer									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	40,4	39,2	39,8	0,8	38,1	38,2	38,2	0,1	39,0	1,2
-AM/+1zu1	40,5	41,5	41,0	0,7	38,1	37,3	37,7	0,6	39,4	2,3
-AM/+3zu1	41,6	41,1	41,4	0,4	39,6	36,8	38,2	2,0	39,8	2,2
-AM	41,6	38,9	40,3	1,9	37,3	38,3	37,8	0,7	39,0	1,7
-kleinteilig	39,5	38,4	39,0	0,8	38,5	38,6	38,6	0,1	38,8	0,3

	Brandenburg									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	35,3	31,2	33,3	2,9	38,4	38,6	38,5	0,1	35,9	3,7
-AM/+1zu1	36,5	43,9	40,2	5,2	41,3	42,9	42,1	1,1	41,2	1,3
-AM/+3zu1	34	39,6	36,8	4,0	38,8	41,6	40,2	2,0	38,5	2,4
-AM	31	36,6	33,8	4,0	41,1	38,4	39,8	1,9	36,8	4,2
-kleinteilig	41,3	36,4	38,9	3,5	40,2	40,1	40,2	0,1	39,5	0,9

	Gerolstein									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	43,4	42,4	42,9	0,7	41	41,1	41,1	0,1	42,0	1,3
-AM/+1zu1	39,3	41,8	40,6	1,8	42	40,9	41,5	0,8	41,0	0,6
-AM/+3zu1	35,4	34,6	35,0	0,6	42	43,9	43,0	1,3	39,0	5,6
-AM	42,4	43	42,7	0,4	41,8	43,1	42,5	0,9	42,6	0,2
-kleinteilig	37,3	40,1	38,7	2,0	42,4	43,3	42,9	0,6	40,8	2,9

9.2.6 Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit – prozentuale Erhöhung des Anstieges gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolzusatz

	Puffer									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	-0,2	-5,9	-3,1	4,0	0,0	2,4	1,2	1,7	-0,9	3,0
-AM/+3zu1	-3,0	-4,8	-3,9	1,3	-3,9	3,7	-0,1	5,4	-2,0	2,7
-AM	-3,0	0,8	-1,1	2,6	2,1	-0,3	0,9	1,7	-0,1	1,4
-kleinteilig	2,2	2,0	2,1	0,1	-1,0	-1,0	-1,0	0,0	0,5	2,3

	Brandenburg									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	-3,4	-40,7	-22,1	26,4	-7,6	-11,1	-9,3	2,5	-15,7	9,0
-AM/+3zu1	3,7	-26,9	-11,6	21,6	-1,0	-7,8	-4,4	4,8	-8,0	5,1
-AM	12,2	-17,3	-2,6	20,9	-7,0	0,5	-3,3	5,3	-2,9	0,5
-kleinteilig	-17,0	-16,7	-16,8	0,2	-4,7	-3,9	-4,3	0,6	-10,6	8,9

	Gerolstein									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	9	1	5,4	5,7	-2	0	-1,0	2,1	2,2	4,5
-AM/+3zu1	18	18	18,4	0,0	-2	-7	-4,6	3,1	6,9	16,3
-AM	2	-1	0,4	2,6	-2	-5	-3,4	2,1	-1,5	2,7
-kleinteilig	14	5	9,7	6,1	-3	-5	-4,4	1,4	2,7	10,0

9.3 Klärverhalten modifizierter Kieselsole und Kieselolgemische in Abhängigkeit der Dosage

9.3.1 Rohdaten: Kaltwerte [EBC]

	25 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselol	105	99,5	102,3	3,9	108	109	108,5	0,7	105,4	4,4
-AM/+1zu1	73,1	87,1	80,1	9,9	96,3	106	101,2	6,9	90,6	14,9
-AM/+3zu1	83,4	76	79,7	5,2	104	106	105,0	1,4	92,4	17,9
-AM	84,1	74,3	79,2	6,9	90,7	93,5	92,1	2,0	85,7	9,1
-kleinteilig	79,1	78,5	78,8	0,4	105	91,9	98,5	9,3	88,6	13,9

	50 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselol	124	118	121,0	4,2	121	114	117,5	4,9	119,3	2,5
-AM/+1zu1	114,1	107	110,6	5,0	91,7	103	97,4	8,0	104,0	9,3
-AM/+3zu1	112	104	108,0	5,7	100	105	102,5	3,5	105,3	3,9
-AM	92,8	97,8	95,3	3,5	82,6	91,4	87,0	6,2	91,2	5,9
-kleinteilig	85	94,2	89,6	6,5	83	75,6	79,3	5,2	84,5	7,3

9.3.2 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolzusatz

	25 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	30,4	12,5	21,4	12,7	10,8	2,8	6,8	5,7	14,1	10,3
-AM/+3zu1	20,6	23,6	22,1	2,2	3,7	2,8	3,2	0,7	12,7	13,3
-AM	19,9	25,3	22,6	3,8	16,0	14,2	15,1	1,3	18,9	5,3
-kleinteilig	24,7	21,1	22,9	2,5	2,8	15,7	9,2	9,1	16,1	9,7

	50 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	8,0	9,3	8,7	0,9	24,2	9,6	16,9	10,3	12,8	5,9
-AM/+3zu1	9,7	11,9	10,8	1,5	17,4	7,9	12,6	6,7	11,7	1,3
-AM	25,2	17,1	21,1	5,7	31,7	19,8	25,8	8,4	23,5	3,3
-kleinteilig	31,5	20,2	25,8	8,0	31,4	33,7	32,5	1,6	29,2	4,8

9.3.3 Rohdaten: Kaltwerte nach der Filtration [EBC]

	25 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselso	63,3	69,3	66,3	4,2	65	67,3	66,2	1,6	66,2	0,1
-AM/+1zu1	57,7	60,6	59,2	2,1	56,8	60,1	58,5	2,3	58,8	0,5
-AM/+3zu1	47,5	50,1	48,8	1,8	48,7	50,2	49,5	1,1	49,1	0,5
-AM	56,7	56,4	56,6	0,2	57	56,8	56,9	0,1	56,7	0,2
-kleinteilig	56,3	56,3	56,3	0,0	55,6	57,2	56,4	1,1	56,4	0,1

	50 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselso	81	79	80,0	1,4	73,8	77,1	75,5	2,3	77,7	3,2
-AM/+1zu1	76,3	80,5	78,4	3,0	78,2	79,9	79,1	1,2	78,7	0,5
-AM/+3zu1	77,9	82,4	80,2	3,2	77,1	79,1	78,1	1,4	79,1	1,4
-AM	76,9	85	81,0	5,7	76,9	77,6	77,3	0,5	79,1	2,6
-kleinteilig	65,9	70,6	68,3	3,3	57,6	56,1	56,9	1,1	62,6	8,1

9.3.4 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes der mit Kieselol geklärten Modellösungen nach der Filtration gegenüber der Modellösung ohne Kieselolzusatz nach der Filtration

	25 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	8,8	12,6	10,7	2,6	12,6	10,7	11,7	1,4	11,2	0,7
-AM/+3zu1	25,0	27,7	26,3	1,9	25,1	25,4	25,2	0,2	25,8	0,8
-AM	10,4	18,6	14,5	5,8	12,3	15,6	14,0	2,3	14,2	0,4
-kleinteilig	11,1	18,8	14,9	5,4	14,5	15,0	14,7	0,4	14,8	0,1

	50 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	5,8	-1,9	2,0	5,4	-6,0	-3,6	-4,8	1,6	-1,4	4,8
-AM/+3zu1	3,8	-4,3	-0,2	5,7	-4,5	-2,6	-3,5	1,3	-1,9	2,3
-AM	5,1	-7,6	-1,3	8,9	-4,2	-0,6	-2,4	2,5	-1,8	0,8
-kleinteilig	18,6	10,6	14,6	5,7	22,0	27,2	24,6	3,7	19,6	7,0

9.3.5 Rohdaten: Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit

	25 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselso	35,6	35,5	35,6	0,1	34,4	33,1	33,8	0,9	34,7	1,3
-AM/+1zu1	35,1	35,3	35,2	0,1	30,1	32,7	31,4	1,8	33,3	2,7
-AM/+3zu1	33,6	35	34,3	1,0	39,5	36,7	38,1	2,0	36,2	2,7
-AM	33,5	32,9	33,2	0,4	34,1	36,6	35,4	1,8	34,3	1,5
-kleinteilig	31,9	34	33,0	1,5	35,9	40,2	38,1	3,0	35,5	3,6

	50 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselso	40,4	39,2	39,8	0,8	38,1	38,2	38,2	0,1	39,0	1,2
-AM/+1zu1	40,5	41,5	41,0	0,7	38,1	37,3	37,7	0,6	39,4	2,3
-AM/+3zu1	41,6	41,1	41,4	0,4	39,6	36,8	38,2	2,0	39,8	2,2
-AM	41,6	38,9	40,3	1,9	37,3	38,3	37,8	0,7	39,0	1,7
-kleinteilig	39,5	38,4	39,0	0,8	38,5	38,6	38,6	0,1	38,8	0,3

9.3.6 Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit – prozentuale Erhöhung des Anstieges gegenüber der Modelllösung ohne Kieselsolzusatz

	25 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	1,4	0,6	1,0	0,6	12,5	1,2	6,9	8,0	3,9	4,2
-AM/+3zu1	5,6	1,4	3,5	3,0	-14,8	-10,9	-12,9	2,8	-4,7	11,6
-AM	5,9	7,3	6,6	1,0	0,9	-10,6	-4,9	8,1	0,9	8,1
-kleinteilig	10,4	4,2	7,3	4,4	-4,4	-21,5	-12,9	12,1	-2,8	14,3

	50 ml/hl									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
-AM/+1zu1	-0,2	-5,9	-3,1	4,0	0,0	2,4	1,2	1,7	-0,9	3,0
-AM/+3zu1	-3,0	-4,8	-3,9	1,3	-3,9	3,7	-0,1	5,4	-2,0	2,7
-AM	-3,0	0,8	-1,1	2,6	2,1	-0,3	0,9	1,7	-0,1	1,4
-kleinteilig	2,2	2,0	2,1	0,1	-1,0	-1,0	-1,0	0,0	0,5	2,3

9.4 Verifizierung der Untersuchungsergebnisse auf Basis der Modelllösung durch Verwendung von zwei Betriebsbieren

9.4.1 Rohdaten: Kaltwerte [EBC]

	Bier pH 4,4									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	106	111	108,5	3,5	113	107	110,0	4,2	109,3	1,1
-AM/+1zu1	65,1	66,8	66,0	1,2	70,1	73,2	71,7	2,2	68,8	4,0
-AM/+3zu1	80,2	81,5	80,9	0,9	74,5	77,1	75,8	1,8	78,3	3,6
-AM	67,8	63,4	65,6	3,1	72,5	78,8	75,7	4,5	70,6	7,1
-kleinteilig	71,5	68,9	70,2	1,8	79,2	76,1	77,7	2,2	73,9	5,3

	Bier pH 4,7									
	Messung 1				Messung 2				GESAMT	
	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Wert 1	Wert 2	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
ohne Kieselsol	98,3	96,6	97,5	1,2	93,3	91,4	92,4	1,3	94,9	3,6
-AM/+1zu1	68,8	75,4	72,1	4,7	66,6	65,6	66,1	0,7	69,1	4,2
-AM/+3zu1	82,1	76,8	79,5	3,7	65,3	70,5	67,9	3,7	73,7	8,2
-AM	59,2	62	60,6	2,0	58,4	58	58,2	0,3	59,4	1,7
-kleinteilig	53,6	52,8	53,2	0,6	52,4	54,8	53,6	1,7	53,4	0,3

9.4.2 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes gegenüber den Betriebsbieren ohne Kieselsolzusatz

	Bier pH 4,4									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	38,6	39,8	39,2	0,9	38,0	31,6	34,8	4,5	37,0	3,1
-AM/+3zu1	24,3	26,6	25,5	1,6	34,1	27,9	31,0	4,3	28,2	3,9
-AM	36,0	42,9	39,5	4,8	35,8	26,4	31,1	6,7	35,3	5,9
-kleinteilig	32,5	37,9	35,2	3,8	29,9	28,9	29,4	0,7	32,3	4,1

	Bier pH 4,7									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
-AM/+1zu1	30,0	21,9	26,0	5,7	28,6	28,2	28,4	0,3	27,2	1,7
-AM/+3zu1	16,5	20,5	18,5	2,8	30,0	22,9	26,4	5,1	22,5	5,6
-AM	39,8	35,8	37,8	2,8	37,4	36,5	37,0	0,6	37,4	0,6
-kleinteilig	45,5	45,3	45,4	0,1	43,8	40,0	41,9	2,7	43,7	2,5

9.4.3 Rohdaten: Kaltwerte nach der Filtration [EBC]

	Bier pH 4,4									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
ohne Kieselso	64	65,3	64,7	0,9	68,2	62,5	65,4	4,0	65,0	0,5
-AM/+1zu1	53,1	52,6	52,9	0,4	62,1	55,2	58,7	4,9	55,8	4,1
-AM/+3zu1	56,6	53,6	55,1	2,1	53,6	52,2	52,9	1,0	54,0	1,6
-AM	52,1	51,6	51,9	0,4	53,2	54,3	53,8	0,8	52,8	1,3
-kleinteilig	51	51,1	51,1	0,1	61,2	54,3	57,8	4,9	54,4	4,7

	Bier pH 4,7									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
ohne Kieselso	59,4	61,8	60,6	1,7	67,7	61,8	64,8	4,2	62,7	2,9
-AM/+1zu1	50,3	48,5	49,4	1,3	46,8	51,1	49,0	3,0	49,2	0,3
-AM/+3zu1	51	51,2	51,1	0,1	49,9	44,9	47,4	3,5	49,3	2,6
-AM	48,8	49,7	49,3	0,6	46,8	47,2	47,0	0,3	48,1	1,6
-kleinteilig	30,9	30,2	30,6	0,5	26	24,8	25,4	0,8	28,0	3,6

9.4.4 Prozentuale Abnahme des Kaltwertes der mit Kieselol geklärten Betriebsbiere nach der Filtration gegenüber der Modelllösung ohne Kieselolzusatz nach der Filtration

Bier pH 4,4											
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT		
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	
-AM/+1zu1	17,0	19,4	18,2	1,7	8,9	11,7	10,3	1,9	14,3	5,6	
-AM/+3zu1	11,6	17,9	14,7	4,5	21,4	16,5	18,9	3,5	16,8	3,0	
-AM	18,6	21,0	19,8	1,7	22,0	13,1	17,6	6,3	18,7	1,6	
-kleinteilig	20,3	21,7	21,0	1,0	10,3	13,1	11,7	2,0	16,4	6,6	

Bier pH 4,7											
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT		
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	
-AM/+1zu1	15,3	21,5	18,4	4,4	30,9	17,3	24,1	9,6	21,3	4,0	
-AM/+3zu1	14,1	17,2	15,6	2,1	26,3	27,3	26,8	0,7	21,2	7,9	
-AM	17,8	19,6	18,7	1,2	30,9	23,6	27,2	5,1	23,0	6,0	
-kleinteilig	48,0	51,1	49,6	2,2	61,6	59,9	60,7	1,2	55,1	7,9	

9.4.5 Rohdaten: Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit

	Bier pH 4,4									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
ohne Kieselso	19,3	19	19,2	0,2	19,4	19,3	19,4	0,1	19,3	0,1
-AM/+1zu1	17,4	19,3	18,4	1,3	22,1	19,5	20,8	1,8	19,6	1,7
-AM/+3zu1	19,4	20,8	20,1	1,0	20,6	20,2	20,4	0,3	20,3	0,2
-AM	19,6	20,6	20,1	0,7	24,3	19,4	21,9	3,5	21,0	1,2
-kleinteilig	18,5	18,8	18,7	0,2	22,3	21,2	21,8	0,8	20,2	2,2

	Bier pH 4,7									
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT	
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>
ohne Kieselso	16,5	16,3	16,4	0,1	18,1	17,3	17,7	0,6	17,1	0,9
-AM/+1zu1	18,8	15,2	17,0	2,5	19	17,2	18,1	1,3	17,6	0,8
-AM/+3zu1	16,2	16,8	16,5	0,4	18	15,6	16,8	1,7	16,7	0,2
-AM	17,6	19,2	18,4	1,1	17	17,4	17,2	0,3	17,8	0,8
-kleinteilig	17,2	18,6	17,9	1,0	17,5	18,9	18,2	1,0	18,1	0,2

9.4.6 Anstiege der Filtrationskurven als Maß für die Filtrierbarkeit – prozentuale Erhöhung des Anstieges gegenüber den Betriebsbieren ohne Kieselsolzusatz

Bier pH 4,4											
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT		
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	
-AM/+1zu1	9,8	-1,6	4,1	8,1	-13,9	-1,0	-7,5	9,1	-1,7	8,2	
-AM/+3zu1	-0,5	-9,5	-5,0	6,3	-6,2	-4,7	-5,4	1,1	-5,2	0,3	
-AM	-1,6	-8,4	-5,0	4,9	-25,3	-0,5	-12,9	17,5	-8,9	5,6	
-kleinteilig	4,1	1,1	2,6	2,2	-14,9	-9,8	-12,4	3,6	-4,9	10,6	

Bier pH 4,7											
	<i>Messung 1</i>				<i>Messung 2</i>				GESAMT		
	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Wert 1</i>	<i>Wert 2</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Standardabw.</i>	
-AM/+1zu1	-13,9	6,7	-3,6	14,6	-5,0	0,6	-2,2	3,9	-2,9	1,0	
-AM/+3zu1	1,8	-3,1	-0,6	3,5	0,6	9,8	5,2	6,6	2,3	4,1	
-AM	-6,7	-17,8	-12,2	7,9	6,1	-0,6	2,7	4,7	-4,7	10,6	
-kleinteilig	-4,2	-14,1	-9,2	7,0	3,3	-9,2	-3,0	8,9	-6,1	4,4	

Lebenslauf

Name: Alexander Thomas Schnick

Anschrift: Kopernikusstraße 19, 10245 Berlin

Geburtsdatum: 03.05.1967

Geburtsort: Döbeln

Familienstand: ledig

1973 bis 1983 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule
Hermsdorf/Thür.

1983 bis 1985 Erweiterte Oberschule (Abitur) Stadtroda/Thür.

1985 bis 1988 Wehrdienst

1988 bis 1993 Studium der Lebensmitteltechnologie Humboldt –
Universität zu Berlin
Vertiefung Gärungs- und Getränketechnologie /
Biotechnologie

1992 und 1993 Tutoriat chemisch – technische Analyse an der TU
Berlin

1994 bis 1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Berlin /
Fachgebiet Grundlagen der Gärungs- und
Getränketechnologie

1996 bis 1999 Innovationsassistent GERCID GmbH Berlin

1999 bis 2001 Doktorand an der TU Berlin / Fachgebiet
Grundlagen der Gärungs- und Getränketechnologie

seit 1999 Leiter Forschung und Entwicklung GERCID GmbH
Berlin