(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 29 047 A1** 2004.01.29

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 29 047.4**
(22) Anmeldetag: **28.06.2002**
(43) Offenlegungstag: **29.01.2004**

(51) Int Cl.[7]: **A23L 2/80**
C12H 1/048

(71) Anmelder:
Clariant International Limited, Muttenz, CH

(74) Vertreter:
Güthlein, P., Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 65197 Wiesbaden

(72) Erfinder:
Falk, Uwe, Dr., 63486 Bruchköbel, DE; Jacquinot, Eric, Trosly Breuil, FR; Perard, Marie Laure, Compiegne, FR

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verwendung kolloidaler anionischer Kieselsole als Klärungsmittel**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem pH von 1 bis 5,5, einem Teilchendurchmesser von 4 bis 150 nm und einer Oberfläche von 20 bis 700 m^2/g zur Klärung von flüssigen Lebensmitteln.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit saurem pH zur Klärung flüssiger Lebensmittel.
[0002] Flüssige Lebensmittel wie Fruchtsäfte, Biere und Weine fallen in der Regel bei ihrer Herstellung in trüber Form an. Die Trübung besteht aus den durch Filtration nicht entfernten Bestandteilen der Pflanzen, aus denen die Lebensmittel gewonnen wurden, oder, wie im Fall von Bier, aus Hefe.
[0003] Der Verbraucher schätzt diese Trübung nur in Ausnahmefällen. Im allgemeinen wünscht er ein klares Produkt. Besonders problematisch ist die Erzeugung eines klaren Bieres. Bier kann, selbst wenn es klar hergestellt wurde, bei der Lagerung eintrüben.

Stand der Technik

[0004] DE-A-16 42 769 offenbart, dass feinteilige, gefällte Kieselsole im Bier eine stabilisierende Wirkung ausübt, die im wesentlichen durch eine selektive Adsorption von hochmolekularen Eiweißstoffen, die für die Trübungsbildung mit verantwortlich sind, erklärt werden kann. Weiter ist bekannt, Polyvinylpyrrolidon zur Bier-Stabilisierung zu verwenden, wobei die Wirkung durch Adsorption von polyphenolischen Komponenten (Tannin und Anthocyanogen) erfolgt.
[0005] DE-A-16 42 769 offenbart ein Mittel zur Bierklärung; das aus einer polymerorganisch modifizierten mit Säuren in Gegenwart wasserlöslichen Polyvinylpyrrolidons oder dessen Derivate oder Mischpolymeren aus Silikatlösungen gefällten Kieselsole besteht. Als polymerorganische Komponente eignen sich außer dem obengenannten Polyvinylpyrrolidon z.B. Polyvinyl-3-methylpyrrolidon und die entsprechenden Mischpolymeren mit Vinylacetat.
[0006] US-3 617 301 offenbart ein Verfahren zur Klärung von Bier, welches die Zugabe von Hydrogelen mit einer Oberfläche von mindestens 700 m^2/g und einem mittleren Porendurchmesser von 3 bis 12 nm zum Bier, und deren anschließende Abtrennung umfaßt.
[0007] US-3 878 300 offenbart ein Verfahren zur Klärung von Bier, welches die Zugabe von 50 bis 500 ppm eines Kieselsäure-Hydrosols umfaßt. Das Hydrosol wird durch Alterung und Ionenaustausch erzeugt.

Aufgabenstellung

[0008] Ausgehend vom Stand der Technik bestand die Aufgabe vorliegender Erfindung darin, die bekannten Verfahren zur Klärung und Stabilisierung flüssiger Lebensmittel zu verbessern. Ferner sollte das zur Klärung verwendete Produkt leicht handhabbar sein.
[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass kolloidale, anionische Kieselsole mit saurem pH ein ausgezeichnetes Mittel zur Klärung und Stabilisierung flüssiger Lebensmittel ist.
[0010] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem pH von 1 bis 5,5, einem Teilchendurchmesser von 4 bis 150 nm und einer Oberfläche von 20 bis 700 m^2/g zur Klärung von flüssigen Lebensmitteln.
[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Klärung flüssiger Lebensmittel, indem man dem getrübten oder zur Eintrübung neigenden flüssigen Lebensmittel eine zur Klärung ausreichende Menge einer wie vorstehend definierten Kieselsole zusetzt, und diese nach der Klärung wieder abtrennt.
[0012] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise wäßrige Suspensionen kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem Kieselsolegehalt von mehr als 5 Gew.-%, insbesondere 10 % verwendet.
[0013] Bevorzugte Teilchendurchmesser der Kieselsole liegen zwischen 6 und 50 nm, insbesondere 8 bis 35 nm.
[0014] Der pH der kolloidalen anionischen Kieselsole liegt vorzugsweise zwischen 2 und 5, insbesondere 2 bis 4.
[0015] Die Teilchen der Suspensionen von kolloidaler anionischen Kieselsole mit saurem pH-Wert sind vorzugsweise individualisierte Teilchen von kolloidaler Kieselsole, die nicht durch Siloxanbindungen aneinander gebunden sind. Unter Siloxanbindungen werden hier Si-O-Si-Bindungen verstanden.
[0016] Die Oberfläche der kolloidalen anionischen Kieselsole liegt vorzugsweise zwischen 60 und 500 m^2/g.
[0017] Die kolloidale anionische Kieselsole mit saurem pH kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man eine entsprechende Kieselsole mit einem basischen pH über einem Kationenaustauscherharz von Kationen befreit. Man erhält dann sofort eine kolloidale anionische saure Kieselsole.
[0018] Bei den flüssigen Lebensmitteln, die erfindungsgemäß geklärt werden können, handelt es sich beispielsweise um Fruchtsaft, Bier oder Wein.
[0019] Die vorliegende Erfindung betrifft ganz besonders bevorzugt ein Verfahren zur Klärung des gegärten und nicht filtrierten Bieres, wobei man einem gegärten und nicht filtrierten Bier eine wässrige Suspension von kolloidaler Kieselsole mit einem sauren pH-Wert zugibt, so wie sie oben definiert wurde, und wobei man eine

Flockung erfolgen läßt, und anschließend die gebildete Ablagerung abtrennt, so dass ein klares Bier von guter Stabilität mit einem dem nicht geklärten Bier identischen Natriumgehalt erhalten wird.

[0020] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Klärung von flüssigen Lebensmitteln im erfindungsgemäßen Verfahren dergestalt durchgeführt, dass außer der Kieselsole noch Polyvinylpyrrolidon, vorzugsweise in Pulverform, zugegeben wird. Polyvinylpyrrolidon eignet sich besonders gut zur Abtrennung von Polyphenolen.

[0021] Zur Klärung von flüssigen Lebensmitteln werden dem ungeklärten Lebensmittel vorzugsweise 5 bis 500 g/Hektoliter, insbesondere 20 bis 100 g und speziell 25 bis 100 g/Hektoliter der Kieselsole zugesetzt.

Ausführungsbeispiel

[0022] In den Beispielen wurde eine kolloidale, anionische saure Kieselsole verwendet, die unter dem Namen Klebosol® (Clariant France) erhältlich ist. Sie ist wie folgt charakterisiert:
Gehalt an SiO_2: 10 Gew.-%
Gehalt an Na_2O: 0,02 Gew.-%
spezifische Oberfläche: 280 m^2/g
mittlerer Teilchendurchmesser: 9 nm
PH (20°C): 3
Dichte (20°C): 1,058 g/cm^3

[0023] Es wurden 50 g/hl saures Klebosol beim Schlauchen in den Lagertank dem Bier zudosiert. Nach einer Lagerzeit von sechs Wochen wurde das Bier über einen Kombischichtenfilter filtriert. Parallel zu diesem erfindungsgemäßen Beispiel wurde als Vergleichsbeispiel ein weiteres, nach denselben Produktionsparametern und aus derselben Malzcharge hergestelltes Bier untersucht. Diesem Bier wurde während der Filtration 60 g/hl Xerogel zugegeben. Beide Biere wurden ferner mit 20 g/hl PVPP stabilisiert.

[0024] Während der Filtration konnten keine Unterschiede bezüglich Druckanstieg oder Trübung erkannt werden. Die Analysendaten der filtrierten und unfiltrierten Biere zeigt Tabelle 1.

[0025] Die Schaumhaltbarkeit wurde nach Ross & Clark bestimmt: Durch die Einleitung von CO_2 wird ein bestimmtes Schaumvolumen erzeugt. Als Maß für die Schaumhaltbarkeit dient die mittlere Lebensdauer der Schaumblasen, die aus dem Verhältnis zwischen der Zerfallszeit des Schaumes und dem Logarithmus des Verhältnisses zwischen dem Volumen des zerfallenen und des noch vorhandenen Schaumes ermittelt wird.

Tabelle 1: Analysendaten der Versuchsfiltration

	Vergleichsbeispiel		erfindungsgemäßes Beispiel	
Analysen	Unfiltrat	Filtrat	Unfiltrat+Klebosol	Filtrat+Klebosol
Stammwürze Gew.-%	11,95	12,0	11,95	11,82
Alkohol Vol.-%	5,35	5,40	5,40	5,35
Ausstoß-Vergärungsgrad scheinbar %	86	86	86	86
pH-Wert	4,35	4,42	4,35	4,36
Schaum n. Ross & Clark	111	107	116	110
Natrium mg/l	11,8	12,5	14,5	14,2
Tannoide mg/l	43	19	50	16
Gesamtpolyphenole mg/l	186	165	198	165
mit $MgSO_4$ fällbarer Stickstoff, mg/100 ml	16,8	16,1	17,3	16,5
Gesamtsauerstoff mg/l		0,1		0,1

[0026] Unter einem Unfiltrat wird hier ein Bier vor der Filtration verstanden.

[0027] Es lassen sich Unterschiede bei Schaum, Natriumgehalt, Tannoiden, Gesamtpolyphenolen, mit MgS-

Oa fällbarem Stickstoff, und den Warmtagen erkennen, während die restlichen Werte nahezu identisch sind.

[0028] Die Schaumpunkte des erfindungsgemäß behandelten Bieres sind sowohl im Unfiltrat als auch im Filtrat gegenüber dem Vergleichsbeispiel verbessert. Die Mengen des mit $MgSO_4$ fällbaren Stickstoffs sind gering höher als im Vergleichsbeispiel. Der Natriumgehalt des erfindungsgemäß behandelten Bieres steigt um etwa 2 mg/l an. Die Tannoidmenge des erfindungsgemäß gewonnenen Unfiltrats ist zum Vergleichsunfiltrat leicht erhöht. Im Filtrat sind dagegen. keine Unterschiede zu erkennen. Ähnlich verhält es sich mit den Mengen der Gesamtpolyphenole.

[0029] In einem weiteren Versuch wurden die Warmtage im Forciertest bestimmt. Es handelt sich dabei um eine Messung der Trübungsintensität in Abhängigkeit von der Zeit. Es wird zunächst eine Messung der Trübung bei Raumtemperatur durchgeführt. Dann wird die Probe für 24 Stunden bei 40°C gelagert, anschließend für 24 Stunden bei 0°C. Danach wird erneut die Trübung bestimmt. Ein Zyklus von Lagerung bei 40°C und Lagerung bei 0°C wird als 1 Warmtag bezeichnet. Der Zyklus wird so lange wiederholt, bis die Trübung 2,5 Einheiten nach der European Brewery Convention (EBC) überschritten hat.

[0030] Hier wurden 3 Biere untersucht. Neben den bereits oben genannten Bieren, die einmal mit Xerogel und einmal mit saurem Klebosol behandelt waren, wurde hier zu Vergleichszwecken ein Bier untersucht, das mit neutralem Klebosol (pH = 7) behandelt war. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 2: Trübung in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei 40°C

Lagerzeit/Warmtage	Trübung / European Brewery Convention		
	Biere mit saurem Klebosol (erf.)	Bier mit Xerogel (Vergleich)	Bier mit neutralem Klebosol (Vergleich)
0	0,4	0,4	0,4
2	0,4	0,5	0,7
5	0,4	0,6	1,1
7	0,4	0,7	1,8
10	1,0	1,7	2,6
12	1,5	2,7	n.b.
15	2,0	n.b.	n.b.

[0031] Während das mit saurem Klebosol behandelte Bier noch nach 15 Tagen eine akzeptable Trübung aufweist, war beim Xerogel-behandelten Bier nach 15 Tagen und beim neutral-Klebosol-behandelten Bier bereits nach 12 Tagen die Trübung so intensiv, dass sie die Meßgrenze überschritten hat.

Patentansprüche

1. Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem pH von 1 bis 5,5, einem Teilchendurchmesser von 4 bis 150 nm und einer Oberfläche von 20 bis 700 m^2/g zur Klärung von flüssigen Lebensmitteln.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei eine wäßrige Suspension von kolloidaler anionischer Kieselsole mit einem Kieselsolegehalt von mehr als 5 Gew.-% verwendet wird.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei der Teilchendurchmesser der verwendeten Kieselsole zwischen 6 und 50 nm liegt.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei der pH der verwendeten Kieselsole zwischen 2 und 5 liegt.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Oberfläche der verwendeten Kieselsole zwischen 60 und 500 m^2/g liegt.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei das flüssige Lebensmittel Fruchtsaft, Bier oder Wein ist.

7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Kieselsole ein Polyvinylpyrrolidon zugesetzt wird.

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Menge der zugesetzten Kieselsole 5 bis 500 g/Hektoliter beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen